

**Neue amin- und azidsubstituierte Silane  
sowie Untersuchungen zur Eignung dieser Verbindungen  
für die Abscheidung von Silicium(IV)nitrid  
aus der Gasphase bei niedrigen Drücken**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Thomas Rief

aus Köln

Druck: copy team cologne, Köln

2001

Berichtersteller:

Prof. Dr. L. Wesemann  
Prof. Dr. D. Naumann

Tag der mündlichen Prüfung:

27. Juni 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis Oktober 2000  
unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. **Th. Kruck**  
am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Meinem hochgeschätzten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. **Th. Kruck**,  
danke ich herzlichst für das interessante und anwendungsbezogene Thema der vorliegenden  
Arbeit, für sein reges Interesse sowie für sein mir stets entgegengebrachtes großes Vertrauen.  
Aufgrund gesundheitlicher Probleme war Herr Prof. Dr. Th. Kruck die Fortsetzung meiner  
Betreuung bis zum Abschluß meines Promotionsverfahrens nicht möglich.



## **Danksagungen**

An dieser Stelle erlaube ich mir, das stets sehr gute Arbeitsklima lobend hervorzuheben. Zur erfolgreichen Durchführung der vorliegenden Arbeit haben eine ganze Reihe von Damen und Herren beigetragen. Ihnen allen danke ich herzlichst für ihre Bemühungen.

Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang:

Herrn Dipl.-Chem. **M. Regnery** für die Durchführung von Online-Literaturrecherchen,

Frau **C. Breitkopf** für die Durchführung der Elementaranalysen,

Frau **D. Naumann** und Herrn **D. Isik** für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Herrn Dipl.-Chem. Dr. **M. Culmsee** und Herrn **D. Isik** für die Aufnahme der Massenspektren,

Frau **A. Baum** für die Aufnahme der IR-Spektren

sowie den Herren Dipl.-Chem. Dr. **M. Hüsgen** und **H.-M. Kim** für ihre stete Diskussionsbereitschaft.



## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

---

### Allgemein

$\alpha$	mittlerer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
Abb.	Abbildung
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition
atm	(physikalische) Atmosphäre
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CVD	Chemical Vapour Deposition
$\Delta H_f$	Bildungsenthalpie
Diglyme	Diethylenglykol-dimethylether
EDX	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
Et	Ethyl
eV	Elektronvolt
Gl.	Reaktionsgleichung
i-Bu	Isobutyl
i-Pr	Isopropyl
IC	Integrated Circuit
IR	Infrarot
kat.	katalytische Menge
L	Liter
LECVD	Laser Enhanced Chemical Vapour Deposition
LM	Lösemittel
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapour Deposition
lt.	laut
mbar	Millibar
Me	Methyl
min	Minute
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

Nr.	Nummer
o.g.	oben genannt
p	Druck
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
ppm	parts per million
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physical Vapour Deposition
$\rho$	Dichte
rel.	relativ
RT	Raumtemperatur
s-Bu	sekundär-Butyl
Sdp.	Siedepunkt
sec.-	sekundär-
T	Temperatur
t-Bu	tertiär-Butyl
Tab.	Tabelle
T <sub>d</sub>	Substrattemperatur
tert.-	tertiär-
THF	Tetrahydrofuran
T <sub>v</sub>	Verdampfungstemperatur
vergl.	vergleiche



**Massenspektrometrie**

m/z	Verhältnis Masse m zu Ladung z
M	Molekül

**NMR-Spektroskopie**

$\delta$	chemische Verschiebung
J	Kopplungskonstante
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplet
q	Quartett
m	Multiplett

**IR-Spektroskopie**

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\nu$	Streckschwingung
asym	asymmetrisch
sst	sehr stark
st	stark
m	mittelstark
sschw	sehr schwach



# Inhaltsverzeichnis

---

A	Einleitung .....	1
B	Allgemeiner Teil .....	4
I	Silicium .....	4
1	Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften .....	4
2	Verbindungen .....	6
3	Verwendung von Siliciumverbindungen .....	7
II	Erzeugung dünner Schichten .....	9
1	Allgemeines .....	9
2	Verfahren .....	10
2.1	Physikalische Verfahren .....	10
2.2	Chemische Verfahren .....	11
3	Molecular Engineering .....	14
3.1	Zentrale Forderungen .....	14
3.1.1	Zur Anforderung an die Elementzusammensetzung des Precursor-Moleküls .....	15
3.1.2	Zur Anforderung an die Struktur des Precursor-Moleküls .....	15
3.1.3	Zur Anforderung an die Oxidationsstufen im Precursor-Molekül .....	16
3.2	Weitere Aussagen .....	16
III	Silicium(IV)nitrid .....	18
1	Allgemeines .....	18
2	Darstellung .....	18
2.1	Bulkmaterial .....	18
2.2	Dünne Schichten .....	19
2.2.1	Sintern .....	19
2.2.2	Heißes Pressen .....	20
2.2.3	Sputtern .....	20
2.2.4	Direkte Nitridation .....	20

---

2.2.5	Einpflanzen von Stickstoff-Ionen.....	21
3	Struktur.....	21
4	Eigenschaften .....	23
4.1	Physikalische Eigenschaften .....	23
4.2	Chemische Eigenschaften .....	26
5	Verwendung .....	28
5.1	Allgemeines.....	28
5.2	Anwendungen unter Ausnutzung mechanischer Eigenschaften.....	29
5.2.1	Herstellung feuerfester Materialien.....	29
5.2.2	Kraftmaschinenbau.....	29
5.2.3	Tribologische Anwendungen.....	30
5.3	Anwendungen aufgrund elektrischer Eigenschaften .....	30
5.4	Anwendungen unter Ausnutzung chemischer Eigenschaften .....	32
IV	CVD von Silicium(IV)nitrid - ein Überblick .....	34
1	Allgemeines.....	34
2	Nicht-Single Source-Precursoren .....	34
3	Single Source-Precursoren .....	36
3.1	Precursoren mit einer oder mehr als einer Azidogruppe.....	37
3.2	Precursoren ohne Azidogruppe .....	38
V	Entwicklung potentieller Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid .....	41
1	Allgemeines.....	41
2	Vorauswahl nach chemischen Gesichtspunkten.....	42
2.1	Aminosilyl-substituierte Amine .....	44
2.2	Amin- und / oder azid-substituierte Monosilane.....	46
3	Berücksichtigung weiterer Kriterien.....	47
3.1	Finanzieller Aspekt .....	47
3.2	Gefahrenpotential.....	48
4	Auswahl einer Verbindungsklasse.....	49

VI	Alkylsubstituierte Amino-azido-dimethyl-silane .....	51
1	Allgemeines .....	51
2	Zur Darstellung der Azidosilane .....	53
2.1	Umsetzung von Chlorsilanen mit Alkalimetallaziden in etherischer Lösung .....	55
2.2	Umsetzung von Chlorsilanen mit Natriumazid in einer Salzschmelze .....	55
2.3	Umsetzung von Chlorsilanen mit Azido-trimethyl-silan .....	55
2.4	Umsetzung von Diaminosilanen mit Carbonsäureaziden bzw. (Di-)Azidosilanen .....	56
3	Alkylsubstituierte Amino-chlor-dimethyl-silane .....	57
3.1	Allgemeines zur Synthese .....	57
3.2	Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan .....	60
3.3	Chlor-isobutylamino-dimethyl-silan .....	61
3.4	sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan .....	62
3.5	tert.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan .....	62
3.6	Chlor-dimethyl-dimethylamino-silan .....	63
3.7	Chlor-diethylamino-dimethyl-silan .....	64
3.8	Versuch der Darstellung von Chlor-diisopropylamino-dimethyl-silan .....	64
3.9	Chlor-diisobutylamino-dimethyl-silan .....	66
4	Alkylsubstituierte Amino-azido-dimethyl-silane .....	67
4.1	Allgemeines zur Synthese .....	67
4.2	Azido-isopropylamino-dimethyl-silan .....	71
4.3	Azido-isobutylamino-dimethyl-silan .....	72
4.4	Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan .....	72
4.5	Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan .....	73
4.6	Azido-dimethyl-dimethylamino-silan .....	74
4.7	Azido-diethylamino-dimethyl-silan .....	74
4.8	Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan .....	75
5	Analytik und Spektroskopie .....	75
5.1	Allgemeines .....	75
5.2	Spektroskopische Charakterisierung von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan .....	76

---

5.2.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung .....	76
5.2.2	Massenspektrometrische Charakterisierung .....	80
5.2.3	IR-spektroskopische Charakterisierung.....	83
5.3	Spektroskopische Charakterisierung der Amino-azido-dimethyl-silane.....	84
5.3.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung .....	84
5.3.2	Massenspektrometrische Charakterisierung .....	91
5.3.3	IR-spektroskopische Charakterisierung.....	97
VII	CDV-Untersuchungen .....	102
1	Allgemeines.....	102
1.1	Heißwandreaktor .....	102
1.2	Kaltwand-Staufluß-Reaktor .....	104
2	Abscheideversuche .....	106
2.1	Allgemeines.....	106
2.2	Im Heißwandreaktor.....	107
2.2.1	Modifizierung des Reaktors .....	107
2.2.2	Variation der Substrattemperatur .....	108
2.2.3	Variation der Verdampfungstemperatur.....	111
2.3	Im Kaltwand-Staufluß-Reaktor .....	111
2.3.1	Modifizierung des Reaktors .....	111
2.3.2	Experimente ohne Verwendung von Reaktandgas.....	112
2.3.3	Zusatz von Ammoniak als Reaktandgas .....	113
2.4	Deutung der Ergebnisse .....	114
C	Experimenteller Teil.....	115
1	Allgemeines zur Arbeitstechnik .....	115
2	Analytik und Spektroskopie .....	115
3	Alkylsubstituierte Amino-chlor-dimethyl-silane.....	116
3.1	Versuche der Synthese in Anlehnung an <b>K. Rühlmann</b> und <b>M. Mansfeld</b> sowie <b>U. Wannagat</b> und <b>G. Schreiner</b> .....	116

3.2	Versuche der Synthese in Anlehnung an <b>S. S. Washburne</b> und <b>W. R. Peterson</b> .....	117
3.3	Allgemeine Synthesevorschrift.....	117
3.3.1	Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan.....	118
3.3.2	Chlor-isobutylamino-dimethyl-silan.....	118
3.3.3	sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan .....	119
3.3.4	tert.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan .....	119
3.3.5	Chlor-dimethyl-dimethylamino-silan.....	119
3.3.6	Chlor-diethylamino-dimethyl-silan.....	120
3.3.7	Versuch der Darstellung von Chlor-diisopropylamino-dimethyl-silan.....	120
3.3.8	Chlor-diisobutylamino-dimethyl-silan.....	120
4	Alkylsubstituierte Amino-azido-dimethyl-silane.....	121
4.1	Versuche der Synthese in Anlehnung an <b>R. West</b> und <b>J. S. Thayer</b> sowie <b>N. Wiberg</b> et al. ....	121
4.2	Allgemeine Synthesevorschrift.....	121
4.2.1	Azido-isopropylamino-dimethyl-silan.....	122
4.2.2	Azido-isobutylamino-dimethyl-silan .....	122
4.2.3	Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan.....	122
4.2.4	Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan .....	123
4.2.5	Azido-dimethyl-dimethylamino-silan.....	123
4.2.6	Azido-diethylamino-dimethyl-silan.....	123
4.2.7	Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan .....	124
4.3	Versuche der Synthese mit Zusatz eines Katalysators.....	124
5	Apparative Ausstattung der CVD-Reaktoren.....	125
6	CVD-Untersuchungen.....	125
6.1	Vorbehandlung des Substrates.....	125
6.2	Abscheideexperimente im Heißwandreaktor.....	126
6.2.1	Verdampfung innerhalb der Röhre .....	126
6.2.2	Verdampfung außerhalb der Röhre.....	126
6.3	Abscheideexperimente im modifizierten Kaltwand-Stafluß-Reaktor.....	128
6.3.1	Ohne Reaktandgas .....	128

---

6.3.2	Mit Ammoniak als Reaktandgas .....	129
D	Zusammenfassung .....	131
1	Grundlagen .....	131
2	Aufgabenstellung und Lösungsweg.....	133
2.1	Theoretische Betrachtungen.....	134
2.2	Präparativer Teil.....	136
2.3	CVD-Untersuchungen.....	140
3	Ausblick.....	141
E	Literaturverzeichnis .....	143



## A Einleitung

---

In der Natur kommt das Silicium immer in oxidischer Form vor. Aus dem Siliciumdioxid konnte **J. J. Berzelius** 1823 erstmalig elementares Silicium darstellen<sup>[1]</sup>. Vierzig Jahre später führten **C. Friedel**, **A. Ladenburg** sowie **J. M. Crafts** erste Arbeiten zur Synthese von Tetraethylsilan durch<sup>[2]</sup>. Auf diese Weise wurde die präparative Erschließung des Gebietes der siliciumorganischen Verbindungen eingeleitet. Erste systematische Untersuchungen auf diesem Gebiete sind ab 1898 von **F. S. Kipping** durchgeführt worden.

Unter diesen Arbeiten ragt die Entwicklung einer Synthesemethode zur Darstellung von Chlormethylsilanen hervor<sup>[3],[4]</sup>. Damit wurde das Fundament für die industrielle Produktion siliciumorganischer Verbindungen gelegt. Heute wird allerdings ein anderes Verfahren zur Darstellung von Halogenmethylsilanen eingesetzt. Dieses haben - unabhängig voneinander - **E. G. Rochow** sowie **R. Müller** im Jahre 1941 entwickelt<sup>[5],[6]</sup>. Bei diesem Verfahren handelt es sich um die Umsetzung von Halogenalkanen mit Silicium unter dem katalytischen Einfluß von Kupfer. Als Produkte dieser Umsetzung werden die Verbindungen vom Typus  $R_nSiX_{4-n}$  (R = Alkyl, X = Halogen, n = 1-4) erhalten.

Siliciumorganische Verbindungen werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt<sup>[7]</sup>. Eines von vielen Beispielen hierfür stellt die vorliegende Arbeit dar. Bei den Experimenten, die dieser Arbeit zugrunde liegen, dient Dichlor-dimethyl-silan als Ausgangsverbindung.

Allerdings sind nicht nur die siliciumorganischen Verbindungen von großer Bedeutung. Auch die anorganischen Verbindungen des Siliciums werden hoch geschätzt. An dieser Stelle soll lediglich das Silicium(IV)nitrid Erwähnung finden. Diese Verbindung zeichnet sich durch eine beachtliche Härte sowie eine geringe elektrische Leitfähigkeit aus. Hinzu kommt eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit. Weist eine Verbindung eine solche Kombination von Eigenschaften auf, ist sie geradezu prädestiniert für eine Reihe von Anwendungen.

So dient das Silicium(IV)nitrid zum einen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schutzüberzügen auf Werkzeugen. Auf diese Weise werden Bohr- und Schneidwerkzeuge vor zu starker Materialabtragung geschützt. Dadurch wird die Lebensdauer solcher Maschinen bedeutend erhöht. Auch aus einem anderen Grunde werden Überzüge aus Silicium(IV)nitrid

hergestellt. Ein solcher Schutzüberzug bietet dem darunter befindlichen Material Schutz vor Korrosion. Aufgrund seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit wird das Silicium(IV)nitrid ferner auf vielfältige Weise zur elektrischen Isolation benutzt. Dies gilt insbesondere für den Bereich der Mikroelektronik. In diesem Zusammenhang sei abschließend die Verwendung des Silicium(IV)nitrides als Diffusionsbarriere erwähnt.

In der Mehrzahl seiner Anwendungen wird das Silicium(IV)nitrid in Form dünner Schichten eingesetzt. Qualitativ hochwertige Schichten zeichnen sich zum einen durch eine homogene chemische Zusammensetzung aus. Ferner ist eine gleichmäßige Dicke der Schicht wichtig. Eine weitere Anforderung kommt erschwerend hinzu. Oft ist es notwendig dreidimensionale Strukturen zu beschichten. Es erhebt sich damit die Frage nach Möglichkeiten zur Erzeugung dünner Schichten.

Hierzu werden einerseits physikalische Verfahren angewendet. Daneben kommen chemische Verfahren zum Einsatz. Die fortwährende Miniaturisierung in der Mikroelektronik macht es in zunehmendem Maße notwendig, Strukturen mit einer Größe unter  $1 \mu\text{m}$  zu beschichten. Dies bringt die physikalischen Verfahren an die äußersten Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit. Prozeßbedingt ist es im allgemeinen nicht möglich, mittels physikalischer Verfahren derart kleine dreidimensionale Strukturen homogen zu beschichten. Mittels chemischer Verfahren hingegen gelingt dies.

Die Erzeugung dünner Schichten mittels chemischer Verfahren verläuft nach dem folgenden Prinzip. Zunächst wird - in der Regel im Vakuum - eine chemische Verbindung verdampft. Die Moleküle der Verbindung werden mit einem Trägergas zu dem Substrat transportiert, auf dem die Schicht erzeugt werden soll. An der Oberfläche des Substrates werden die Moleküle zersetzt. Hierbei entsteht auf dem Substrat die gewünschte Schicht. Es handelt sich also um eine Abscheidung aus der Gasphase, die mit einer chemischen Reaktion einhergeht. Deshalb wird von CVD, Chemical Vapour Deposition, gesprochen. Die Verbindung, aus welcher die Schicht entsteht, wird „Precursor“ genannt.

Soll eine chemische Verbindung erfolgreich in einem CVD-Prozeß eingesetzt werden, muß sie bestimmte Eigenschaften aufweisen. So muß sie ein Mindestmaß an Flüchtigkeit besitzen. Zudem ist eine geeignete Elementzusammensetzung dieser Verbindung wichtig. Nicht selten sollen Schichten aus Materialien erzeugt werden, die aus mehreren Atomsorten bestehen. Neben vielen anderen Materialien zählen hierzu solche mit supraleitenden Eigenschaften. Ein

prominentes Beispiel für ein derartiges Material ist das Mischoxid  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Ebenfalls ist an dieser Stelle das bereits erwähnte Silicium(IV)nitrid zu nennen.

Grundsätzlich bieten sich zwei Möglichkeiten an, mittels des CVD-Verfahrens Schichten aus derartigen Materialien zu erzeugen. Entweder wird für jede Atomsorte, die in der Schicht auftritt, eine Verbindung zersetzt. Alternativ können die Atomsorten, die zum Aufbau der Schicht notwendig sind, in einer einzigen Verbindung vorgegeben werden. Dann wird das Schichtmaterial aus dieser einen Verbindung erhalten. Zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid wird einerseits nach der erstgenannten Alternative vorgegangen. Hierfür ist die gleichzeitige Zersetzung von Monosilan und Ammoniak ein typisches Beispiel. Schichten aus Silicium(IV)nitrid werden jedoch auch auf die andere Methode erzeugt. Ein Beispiel stellt die Zersetzung von Tris(dimethylamino)silan dar.

Folgende Aufgabe ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu lösen. Für die Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid sind Precursoren zu finden. Bei der Suche nach Precursoren soll die zweite der obigen Alternativen favorisiert werden.

Die Suche wird mit einer theoretischen Betrachtung begonnen. Als Leitfaden dient hierbei ein Konzept, das von **Th. Kruck** formuliert worden ist. Es handelt sich dabei um das Konzept des „Molecular Engineering“<sup>[8],[9],[10]</sup>. Als Ergebnis dieser theoretischen Betrachtung wird eine Reihe von Verbindungen erhalten, die für CVD von Silicium(IV)nitrid geeignet sein sollten. Im zweiten Schritt werden einige dieser Verbindungen dargestellt und charakterisiert. Ob sie sich tatsächlich als Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid eignen, zeigt sich bei ersten Abscheideversuchen.

## B Allgemeiner Teil

---

### I Silicium<sup>[1]</sup>

#### 1 Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften

Im Periodensystem der Elemente ist das Silicium in die vierte Hauptgruppe eingeordnet. Es steht in dieser Gruppe zwischen dem Element Kohlenstoff sowie den Elementen Germanium, Zinn und Blei.

Die Erdkrinde, soweit sie dem Menschen zugänglich ist, besteht zu etwa 50,5 Gewichtsprozent aus Sauerstoff. Das Silicium hat an der Erdkrinde einen Anteil von 27,5 Gewichtsprozent. Es stellt damit - nach dem Sauerstoff - das meistverbreitete Element dar. Wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff kommt Silicium in der Natur immer in gebundener Form vor. Auf die Art seines natürlichen Vorkommens weist schon die Herkunft des Wortes „Silicium“ hin. Dieses Wort ist abgeleitet vom lateinischen Wort „silex“, das „Kieselstein“ bedeutet.

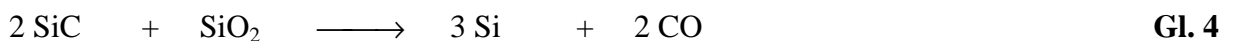
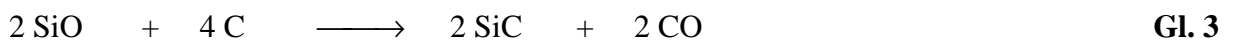
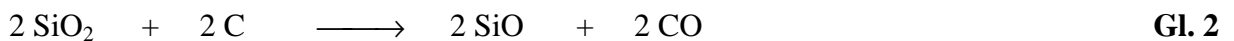
Als eine natürliche Siliciumverbindung ist das Silicium(IV)oxid zu nennen, das in diversen Modifikationen auftritt. Weitere natürliche Siliciumverbindungen sind die Silicate. Dies sind die Salze der sogenannten „Kieselsäuren“. Unter einer „Kieselsäure“ ist eine Verbindung vom Typus  $m \text{SiO}_2 * n \text{H}_2\text{O}$  zu verstehen. Wie durch diese Schreibweise angedeutet wird, sind die „Kieselsäuren“ vom Anhydrid  $\text{SiO}_2$  abgeleitet.

Silicium in elementarer Form konnte erstmalig im Jahre 1823 durch **J. J. Berzelius** erhalten werden. Hierzu wurde Silicium(IV)oxid unter der Anwesenheit von Eisen mit Kohlenstoff umgesetzt. Aus dem hierbei entstandenen Eisensilicid löste **J. J. Berzelius** das Eisen mit Salzsäure heraus. Zurück blieb elementares Silicium in einer amorphen Form.

Technisch wird elementares Silicium heutzutage aus Quarz gewonnen, einer Modifikation des Silicium(IV)oxides. Der Quarz wird im Lichtbogenreduktionsofen bei einer Temperatur um 2000 °C gemäß Gl. 1 (Seite 5) mit Kohle reduziert.

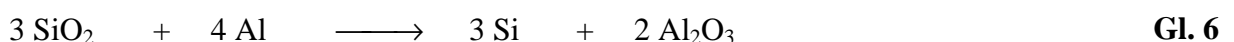
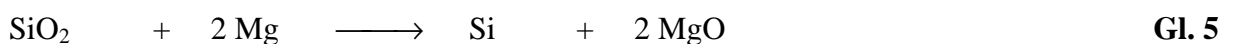


Hinter dieser Gleichung verbirgt sich ein komplizierter Prozeß. Zunächst erfolgt nach Gl. 2 eine teilweise Reduktion des Siliciums. Aus dem Silicium(IV)oxid entsteht das Silicium(II)-oxid. Durch weiteren Kohlenstoff wird das Silicium(II)oxid entsprechend der Gl. 3 in das Siliciumcarbid SiC überführt. Aus diesem bildet sich nach Gl. 4 mit weiterem Silicium(IV)-oxid das elementare Silicium. Dieses ist flüssig bei der im Ofen herrschenden Temperatur. Es sammelt sich am Boden des Ofens an und wird stündlich abgestochen.



Der Prozeß zur Gewinnung von elementarem Silicium aus Quarz soll mit möglichst hoher Ausbeute ablaufen. Hierzu böte sich nach Gl. 1 an, mehr Kohlenstoff einzusetzen als es von der Stöchiometrie her notwendig ist. Bei einer näheren Betrachtung des Prozesses zeigt sich jedoch, daß ein Überschuß an Kohlenstoff zu einem Überschuß an Siliciumcarbid führt. Aus diesem Grunde muß das Mengenverhältnis von Quarz und Kohle stöchiometrisch korrekt eingestellt werden.

Im Labor wird elementares Silicium gemäß Gl. 5 durch die Umsetzung von Silicium(IV)oxid mit Magnesium dargestellt. An der Stelle von Magnesium kann nach Gl. 6 auch Aluminium verwendet werden.



Bei der Reduktion von Silicium(IV)oxid mit Magnesium (Gl. 5) entsteht das Silicium in Form eines reaktiven Pulvers. Diese reaktive Form des Siliciums läßt sich auf die folgende Art in

eine kristalline und weniger reaktive Form überführen. Zunächst wird das reaktive Pulver in geschmolzenem Aluminium aufgelöst. Die metallische Lösung wird - nach dem Erkalten - mit Salzsäure behandelt. Hierbei geht das Aluminium in Lösung. Das Silicium hingegen bleibt in kristalliner Form zurück.

Eine Lösung von Silicium in Aluminium kann bei der Reduktion von Silicium(IV)oxid mit Aluminium nach Gl. 6 (Seite 5) direkt erhalten werden. Hierzu ist es nötig, einen Überschuß an Aluminium gegenüber der stöchiometrisch notwendigen Menge einzusetzen.

Das kristallisierte Silicium ist dunkelgrau, glänzend und undurchsichtig. Diese Eigenschaften lassen das Silicium als ein Metall erscheinen. Allerdings weist es auch Charakteristika auf, die für ein Nichtmetall typisch sind. So zum Beispiel ist es spröde. Die Dichte von Silicium beträgt  $2,328 \text{ g cm}^{-3}$ . Sein Schmelzpunkt liegt bei  $1410 \text{ }^\circ\text{C}$ , sein Siedepunkt bei  $2477 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mit einer elektrischen Leitfähigkeit von  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  zählt das Silicium zu den Halbleitern.

Elementares Silicium löst sich in Laugen unter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei entstehen Silicat-Ionen. In Säuren hingegen - außer in Flußsäure - ist das Silicium trotz seines negativen Standardpotentials von  $-0,857 \text{ V}$  quasi unlöslich. Wird Silicium mit einer Säure in Kontakt gebracht, bildet sich eine Schicht aus Silicium(IV)oxid auf der Oberfläche des Siliciums. Diese haftet fest auf dem Silicium und ist in der Säure schwerlöslich. Sie verhindert auf diese Weise den weiteren Angriff der Säure auf das Silicium.

## 2 Verbindungen

Einem Siliciumatom, welches im elektronischen Grundzustand befindlich ist, kommt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ne}]3s^23p^2$  zu. In seinen Verbindungen tritt Silicium hauptsächlich in der Oxidationsstufe +4 auf, seltener in der Oxidationsstufe -4. Desweiteren gibt es ein paar Verbindungen mit Silicium in der Oxidationsstufe +2.

Beispiele für Verbindungen mit Silicium in der Oxidationsstufe +2 sind das Silicium(II)oxid sowie das Silicium(II)chlorid. Derartige Verbindungen werden bei hohen Temperaturen im Vakuum durch eine Komproportionierungsreaktion erhalten. So entsteht Silicium(II)chlorid bei  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  aus Silicium(IV)chlorid und elementarem Silicium. Unter Normalbedingungen sind solche Verbindungen in der Regel jedoch nicht beständig. Bei Raumtemperatur erfolgt

im Falle von Silicium(II)chlorid die Rückreaktion zu Silicium(IV)chlorid und elementarem Silicium. Aus solchen Beispielen darf nicht der Schluß gezogen werden, alle Verbindungen mit Silicium in der Oxidationsstufe +2 seien unter Normalbedingungen unbeständig. Es gibt tatsächlich derartige Verbindungen, die bei Normalbedingungen beständig sind. In diesem Zusammenhang wird auf das Trichlorosilicat(II)-Ion  $[\text{SiCl}_3]^-$  verwiesen. Ferner ist das 1998 von **Th. Kruck** und **Th. Rief** erstmalig dargestellte Trifluorosilicat(II)-Ion  $[\text{SiF}_3]^-$  an dieser Stelle zu nennen<sup>[11]</sup>.

Silicium in der Oxidationsstufe -4 liegt in den Siliciden  $\text{M}_2\text{Si}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) vor. Daneben existieren Silicide vom Typus  $\text{MSi}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). In den zuletzt genannten Verbindungen kommt dem Silicium die Oxidationsstufe -1 bzw. -2 zu. Ein Silicid ist ein Beispiel für eine sogenannte „Zintl-Phase“. Allgemein bezeichnet dieser Begriff eine intermetallische Verbindung mit heteropolaren Bindungsanteilen zwischen den Partnern der Verbindung.

Beispiele für Verbindungen mit Silicium in der Oxidationsstufe +4 sind zum einen die vielen natürlich vorkommenden Verbindungen. Ferner sind an dieser Stelle Verbindungen vom Typus  $\text{H}_n\text{SiX}_{(4-n)}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}, n = 0-4$ ) mit Wasserstoff und / oder Halogenen anzuführen.

### 3 Verwendung von Siliciumverbindungen

Das Spektrum der Verwendungsmöglichkeiten für Siliciumverbindungen ist breit gefächert. Der folgende Überblick soll dies verdeutlichen.

Die Silicate zeichnen sich sowohl durch eine hohe thermische Beständigkeit als auch durch chemische Inertheit aus. Damit sind sie hervorragend geeignet als Rohstoff zur Herstellung feuerfester Materialien. So werden aus dem Magnesiumsilicat Chrysotil  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  feuerfeste Kleidungsstücke gefertigt. Als Rohstoff für keramische Erzeugnisse und als ein Füllstoff für Baustoffe wird das Calciumsilicat Wollastonit  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$  eingesetzt. Nicht zuletzt sind Silicate als Schmucksteine beliebt.

Neben den Silicaten ist das Silicium(IV)oxid von großer technischer Bedeutung. Es dient zur Darstellung der sogenannten „technischen Silicate“. Hierunter sind Alkalisilicate, Gläser und Tonwaren zu verstehen. In Form von Bergkristall wird das Silicium(IV)oxid zur Herstellung von Quarzglas verwendet. Dieses eignet sich aufgrund seiner thermischen Belastbarkeit und

wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit besser zum Bau chemischer Apparaturen als gewöhnliches Glas.

Ebenfalls von großer technischer Bedeutung sind die „Silicone“  $(R_2SiO)_n$  ( $R = \text{Alkyl}$ ). Die Silicone sind polymere alkylsubstituierte Silicium-Sauerstoff-Verbindungen. Sie sind je nach ihrer Molekülgröße und -struktur leichtflüssig, öllartig, harzig oder kautschukähnlich. Auch die Silicone sind thermisch und chemisch sehr beständig. Deshalb finden sie eine vielfältige Verwendung. So werden sie eingesetzt als Schmiermittel, Isolationsmaterial, Lackgrundlage und zur Gewebeamprägung.

Auch das Silicium(IV)nitrid hat eine große technische Bedeutung. Weil diese Verbindung im Blickpunkt der vorliegenden Arbeit steht, wird sie jedoch nicht an dieser Stelle besprochen. Dies erfolgt statt dessen im Kapitel B III der vorliegenden Arbeit.



## II Erzeugung dünner Schichten

### 1 Allgemeines

Die Herstellung von dünnen Schichten eines bestimmten Materials auf einem geeigneten Trägermaterial ist Gegenstand intensiver Forschung. Von Interesse sind sowohl metallische Schichten als auch nitridische sowie oxidische Schichten. Als Trägermaterialien kommen im Bereich der Forschung Substrate zumeist aus Silicium, Silicium(IV)oxid und Titan(III)nitrid zum Einsatz. Die Anwendungsgebiete der dünnschichttechnologischen Forschung sind weit gestreut. Eines von vielen ist die Erzeugung katalytisch aktiver Schichten. Ferner zählt die Beschichtung von Werkzeugen mit Hartstoffen hierzu. Ein weiteres Anwendungsgebiet, das große Bedeutung hat, stellt die Erzeugung dünner Schichten für die Mikroelektronik dar.

In allen Fällen ist eine hohe Schichtqualität wichtig. Eine qualitativ hochwertige Schicht ist gekennzeichnet zum einen durch eine gleichmäßige Struktur sowie eine einheitliche Dicke. Ein weiteres Kriterium für die Schichtqualität ist der Reinheitsgrad des Schichtmaterials. Das nachfolgende Beispiel zeigt die Bedeutung des Reinheitsgrades für die Schichtqualität auf. Eine dünne Schicht aus Platin, die ein Massenprozent Phosphor enthält, weist eine geringere elektrische Leitfähigkeit als eine reine Platinschicht auf. Wird eine derartige Schicht erwärmt, tritt bereits bei einer Temperatur von 700 °C der Schmelzvorgang ein. Beim Abkühlen dieser Schmelze bilden sich auf dem Trägermaterial „Platininseln“<sup>[12]</sup>.

Zur Erzeugung dünner Schichten werden verschiedene Verfahren angewendet. Sie lassen sich grob in folgende zwei Kategorien einteilen:

- physikalische Verfahren
- chemische Verfahren

Nachfolgend wird über jede dieser Kategorien ein kurzer Überblick gegeben.

## 2 Verfahren

### 2.1 Physikalische Verfahren

Zu den physikalischen Verfahren zählen:

- Sputtern
- Laser-Ablation
- Metallverdampfen
- Molecular Beam Epitaxy

Zunächst wird das abzuschneidende Metall in die Gasphase überführt. Beim Sputtern geschieht dies folgendermaßen. In einer Inertgasatmosphäre wird ein Plasma gezündet. Die im Plasma entstehenden Ionen des Inertgases treffen auf eine Folie des Metalles, auf das sogenannte „Target“. Haben die Ionen hinreichend viel kinetische Energie, lösen sie Atome des Metalles aus dem Target heraus. Auf der Oberfläche des Substrates kondensieren die Atome zu einer dünnen Schicht dieses Metalles<sup>[13],[14]</sup>. Es handelt sich also um eine Abscheidung aus der Gasphase. Das Metall geht während des gesamten Prozesses keine chemische Reaktion ein. Deshalb werden die genannten Verfahren als PVD-Verfahren bezeichnet (PVD = Physical Vapour Deposition).

Die Bewegung der Metallatome vom Target zum Substrat erfolgt quasi eindimensional. Aus diesem Grunde ist die Beschichtung dreidimensionaler Strukturen prinzipiell problematisch. Es ist möglich, daß an bestimmten Bereichen des Substrates keine Beschichtung erfolgt<sup>[15]</sup>. Somit eignen sich die PVD-Verfahren in erster Linie zur Beschichtung zweidimensionaler Substrate. Die Qualität der hierbei erzeugten Schichten ist sehr gut.

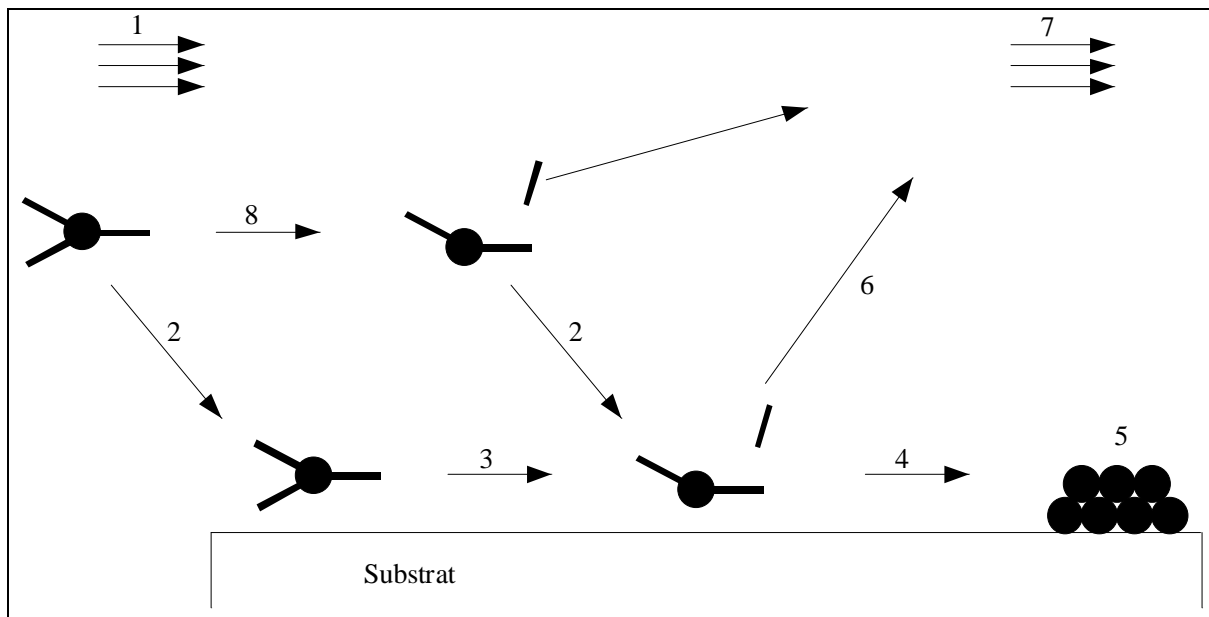
## 2.2 Chemische Verfahren

Bei Beschichtungen mittels chemischer Verfahren (CVD, Chemical Vapour Deposition) wird folgendermaßen vorgegangen. Das Metall, das in elementarer Form oder aber als Nitrid bzw. Oxid abgeschieden werden soll, wird zunächst in die Gasphase überführt. Hierzu wird eine geeignete chemische Verbindung verdampft. Weil diese Verbindung quasi die Vorstufe bei der Herstellung des Schichtmaterials darstellt, wird sie allgemein als „Precursor“ bezeichnet. Es ist ratsam, bei der Auswahl potentieller Precursor-Verbindungen bestimmte Kriterien zu beachten (vergl. Kapitel B II 3). Die gasförmigen Precursor-Moleküle werden mit Hilfe eines „Trägergases“ in Richtung Substrat transportiert. Als Trägergas wird in der Regel Stickstoff verwendet. An der Oberfläche des Substrates erfolgt die Zersetzung der Precursor-Moleküle. Ihr Zerfall kann auf verschiedenerelei Art und Weise induziert werden. Es bietet sich an, die verschiedenen CVD-Verfahren danach zu klassifizieren, wie der Zerfall der Precursor-Moleküle eingeleitet wird:

- thermische Verfahren
  - bei Atmosphärendruck (APCVD)
  - bei vermindertem Druck (LPCVD)
- Plasma- und Mikrowellenverfahren
  - Plasma und Substrat sind in Kontakt (PECVD)
  - Plasma und Substrat sind voneinander getrennt (Remote-PECVD)
- Laser-Verfahren (LECVD)

Beim Zerfall der Precursor-Moleküle entsteht eine Reihe von Verbindungen. Zum Teil sind diese unter den Bedingungen des CVD-Prozesses flüchtig. Die Moleküle dieser Verbindungen werden mit dem Trägergasstrom fortgeführt. Ferner sind dies Atome bzw. Atomgruppen, die auf der Oberfläche des Substrates zur gewünschten Schicht kondensieren.

Der CVD liegt also ein einfaches Prinzip zugrunde. Nichtsdestotrotz ist ein CVD-Prozeß ein komplexes Gefüge von Transport- und Reaktionsschritten. Einen Eindruck hiervon vermittelt die Abb. 1 (Seite 12)<sup>[16]</sup>.



**Abb. 1:** Transport- und Reaktionsschritte eines CVD-Prozesses<sup>[16]</sup>

In dieser Schemazeichnung sind folgende Transport- und Reaktionsschritte dargestellt:

- 1 Massentransport der Precursor-Moleküle aus der Verdampfungszone des Reaktors in dessen Abscheidezone
- 2 Massentransport der Precursor-Moleküle zur Substratoberfläche und Adsorption
- 3 Ausbildung „aktivierter Spezies“ durch Oberflächenreaktion
- 4 Oberflächendiffusion der aktivierten Spezies
- 5 Schichtwachstum, der sogenannte „Nukleationsprozeß“
- 6 Desorption der Nebenprodukte aus der Oberflächenreaktion
- 7 Abtransport der Nebenprodukte aus der Oberflächenreaktion im Hauptgasstrom
- 8 Gasphasenreaktion

Ergänzend soll ein weiterer Fachbegriff vorgestellt werden. Zusätzlich zum Precursor kann ein bestimmtes Gas in den Reaktor eingespeist werden, das „Reaktandgas“. Dies geht eine chemische Reaktion mit dem Precursor ein und beeinflusst dadurch die Vorgänge am Substrat. Für die Erzeugung einer Schicht eines Metallnitrides bietet sich als Reaktandgas Ammoniak an. So wird einem eventuellen Defizit an Stickstoff in der entstehenden Schicht vorgebeugt.

Der Zusatz von Wasserstoff ist beispielsweise zur Erzeugung einer Schicht eines Metalles empfehlenswert. Dabei wird davon Gebrauch gemacht, daß Wasserstoff reduzierend wirkt.

Die nachfolgenden Betrachtungen befassen sich mit den folgenden zwei Fragen:

- In welchem Ausmaß diffundiert die „aktivierte Spezies“ auf der Substratoberfläche ?
- Wie schnell werden die Precursor-Moleküle an der Substratoberfläche zersetzt ?

Es ist realistisch anzunehmen, daß die Precursor-Moleküle im Raum oberhalb des Substrates nicht völlig gleichmäßig verteilt sind. Diese Unregelmäßigkeit in der Verteilung wird mehr oder weniger durch die Oberflächendiffusion der aktivierten Spezies ausgeglichen. Bei einer hinreichend hohen Substrattemperatur wird jedes Precursor-Molekül zersetzt, sobald es auf die Substratoberfläche trifft. Für die Oberflächendiffusion der aktivierten Spezies bleibt quasi keine Zeit. Aus diesem Grunde erfolgt die Beschichtung des Substrates nicht homogen. Zwar kann eine hohe Rate für das Schichtwachstum erzielt werden. Die Qualität der Schicht ist in der Regel jedoch nicht zufriedenstellend.

Bei Abscheidungen dieser Art hängt die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses davon ab, wie viele Precursor-Moleküle pro Zeiteinheit zur Substratoberfläche gelangen. Deshalb wird eine solche Abscheidung als „diffusionskontrolliert“ bezeichnet. Alternativ hierzu kann die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses durch die Rate bestimmt sein, mit der die Precursor-Moleküle an der Substratoberfläche zersetzt werden. Eine derart charakterisierte Abscheidung ist „kinetisch kontrolliert“.

Damit eine Abscheidung kinetisch kontrolliert verlaufen kann, muß die Substrattemperatur vergleichsweise niedrig gewählt werden. In diesem Falle wird nicht jedes Precursor-Molekül zersetzt, sobald es auf die Substratoberfläche trifft. Eine Folge hiervon ist, daß die Rate für das Schichtwachstum kleiner ist als bei einer diffusionskontrollierten Abscheidung. Weil auf der Oberfläche des Substrates Diffusionsprozesse ablaufen, erfolgt ein Ausgleich von lokalen Konzentrationsunterschieden. Auf diese Weise resultiert eine vergleichsweise höhere Qualität der Schicht. So ist die homogene Beschichtung dreidimensionaler Strukturen möglich<sup>[17],[18]</sup>. Selbst Gräben mit einer Breite unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  sowie Faserbündel können gleichmäßig beschichtet werden<sup>[19]</sup>. Hierin dokumentiert sich die besondere Stärke der CVD.

### 3 Molecular Engineering<sup>[8],[9],[10]</sup>

#### 3.1 Zentrale Forderungen

Die Zersetzung einer Verbindung im CVD-Prozeß ist als chemische Reaktion anzusehen. Hierbei fungiert die Precursor-Verbindung als Edukt. Eine weitere Ausgangssubstanz kann in Form des Reaktandgases hinzukommen. Als ein Produkt dieser Reaktion wird ein bestimmtes Material in Form einer dünnen Schicht erhalten. Ferner treten Nebenprodukte auf, die unter den Bedingungen des CVD-Prozesses gasförmig sind. Aus dieser Sichtweise folgt, daß die Precursor-Verbindung bestimmte Kriterien erfüllen muß. Welche sind dies ?

Zur Beantwortung dieser Frage werden die Moleküle der Precursor-Verbindung als Bausteine angesehen, aus denen die Schicht aufgebaut werden soll. Anhand dieses Bildes wird deutlich, daß sich die Precursor-Moleküle und das Schichtmaterial in Struktur und Zusammensetzung einander ähnlich sein müssen. Ein potentieller Precursor soll den folgenden Anforderungen gerecht werden:

- Die Elemente, die in der Schicht auftreten, sind in dem stöchiometrischen Verhältnis, in dem sie in der Schicht auftreten, im Precursor-Molekül enthalten
- Die Struktur des Schichtmaterials ist in der Struktur des Precursor-Moleküls vorgebildet
- Die Oxidationsstufe eines Elementes in der Schicht entspricht der Oxidationsstufe dieses Elementes im Precursor-Molekül

Auf den ersten Blick erscheinen diese Forderungen trivial. Dies darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß jede dieser Forderungen eine zentrale Bedeutung für die Konzeption von CVD-Precursoren hat.

### 3.1.1 Zur Anforderung an die Elementzusammensetzung des Precursor-Moleküls

Die nachfolgende Überlegung soll die Bedeutung dieser Forderung verdeutlichen. Es sei die Aufgabe gestellt, mittels CVD eine Schicht eines Metallnitrides oder eines Metalloxides zu erzeugen. Derartige Schichten bestehen aus mehr als einem Element. Wird für jedes in der Schicht auftretende Element ein Precursor eingesetzt, ist ein großer experimenteller Aufwand zu bewältigen. So wird für jeden Precursor eine separate Verdampfeinheit benötigt. Damit wird die Apparatur umfangreicher. Als Folge hieraus wächst die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Leckstellen.

Alternativ kann ein sogenannter „Single Source“-Precursor verwendet werden. Hierunter ist eine Verbindung zu verstehen, welche die erste der drei Anforderungen erfüllt. Es ist damit - zumindest theoretisch - die Möglichkeit gegeben, die gewünschte Schicht aus einer einzigen Quelle erzeugen zu können. In diesem Falle ist der apparative Aufwand geringer. Deshalb kommt die Verwendung von Single Source-Precursoren der industriellen Nutzung eines CVD-Prozesses sehr entgegen.

### 3.1.2 Zur Anforderung an die Struktur des Precursor-Moleküls

Diese Forderung läßt sich aus Überlegungen zur Struktur einer Schicht aus mehr als einem Element ableiten. Eine solche Schicht ist als Kugelpackung einer Atomsorte aufzufassen. In den Lücken dieser Packung finden die Atome der anderen Atomsorte(n) Platz. Für die Vertreter einer jeden Atomsorte gilt eine bestimmte Koordinationszahl sowie ein bestimmtes Koordinationspolyeder.

Das Kristallgitter, das durch diese Strukturmerkmale charakterisiert ist, soll nun im CVD-Prozeß aus Bruchstücken der Precursor-Moleküle aufgebaut werden. Diese Fragmente sollten Strukturmerkmale aufweisen, die denen des Kristalles ähnlich sind. Dann ist das Ausmaß der notwendigen strukturellen Umorientierung während des CVD-Prozesses gering. Ebenfalls gering ist deshalb die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Gitterfehlern.

### 3.1.3 Zur Anforderung an die Oxidationsstufen im Precursor-Molekül

Der Sinn dieser Forderung wird im folgenden an verschiedenen Versuchen zur Erzeugung von Nickelschichten verdeutlicht. In der Schicht kommt den Nickelatomen die Oxidationsstufe 0 zu. Damit die genannte Forderung erfüllt wird, ist als Precursor eine Verbindung mit Nickel in der Oxidationsstufe 0 einzusetzen. Das Tetracarbonylnickel(0) ist eine solche Verbindung. Die genannte Forderung wird hingegen nicht erfüllt, wenn als Precursor Verbindungen wie das Bis(pentan-2,4-dionato)nickel(II) gewählt wird. Im Einzelfall kann der Zerfall dieses Precursors bei Fragmenten mit Nickel in der Oxidationsstufe +2 oder +1 enden. Wird ein solches Fragment in die Schicht eingebaut, ist aufgrund der Ladung ein gleichzeitiger Einbau eines Gegenions wahrscheinlich. In der Tat sind aus Bis(pentan-2,4-dionato)nickel(II) keine reinen Nickelschichten erhalten worden<sup>[20],[21],[22]</sup>. Aus weiteren Bis( $\beta$ -diketonato)-nickel(II)-Komplexen wie dem Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluorpentan-2,4-dionato)nickel(II) konnten bislang ebenfalls keine reinen Nickelschichten erzeugt werden<sup>[23]</sup>.

## 3.2 Weitere Aussagen

Die Anforderungen an die Zusammensetzung sowie an die Struktur von potentiellen CVD-Precursoren sind ein wesentlicher Teil eines von **Th. Kruck** formulierten Konzeptes. Dieses „Konzept des Molecular Engineering“ ist ein Leitfaden, anhand dessen „maßgeschneiderte“ Precursoren für einen bestimmten CVD-Prozeß entwickelt werden können<sup>[8],[9],[10]</sup>. Damit ist dieses Konzept von herausragender Bedeutung für die CVD-Technologie.

Am Beginn der Konzeption von Precursor-Verbindungen steht die Suche nach Verbindungen, welche den drei Anforderungen gerecht werden. Allerdings kann die Praxis zeigen, daß diese Verbindungen eine nicht ausreichende Flüchtigkeit aufweisen. Es muß also überlegt werden, wie der Dampfdruck dieser Verbindungen gesteigert werden kann. Eine Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen läßt sich möglicherweise durch Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten erzielen. Ebenfalls ist hierzu die Substitution von Methyl- durch Trifluormethylgruppen geeignet. Jedoch geht mit diesen Maßnahmen eine Zunahme der Molekülmasse einher. Deshalb wird die Flüchtigkeit der Verbindung nicht in jedem Falle erhöht.



Nicht selten kommt eine metallorganische Verbindung als Precursor in einem CVD-Prozeß zum Einsatz. Im Einzelfall verläuft die Zersetzung des Precursor-Moleküls nicht vollständig. Dies führt häufig dazu, daß die entstehende Schicht mit Kohlenstoff kontaminiert wird. Eine solche Verunreinigung ist in der Regel unerwünscht. Daher stellt sich die Frage, wie sich der Einbau dieser sogenannten „Fremdatome“ verhindern läßt. Ebenfalls zu dieser Fragestellung nimmt das „Konzept des Molecular Engineering“ Stellung.

Der Abscheidungsmechanismus eines metallorganischen Precursors hängt davon ab, welche Substituenten mit dem Metallatom verknüpft sind. Ist eine Isopropyl-, Isobutyl- oder tert.-Butylgruppe an das Metallatom gebunden, wird die Zersetzung dieser Verbindung durch eine  $\beta$ -H-Eliminierung eingeleitet. Die Aktivierungsenergie hierfür ist nämlich vergleichsweise niedrig. Besteht jedoch keine Möglichkeit zur  $\beta$ -H-Eliminierung, beginnt die Zersetzung des Precursors mit einer anderen Reaktion. In diesem Falle muß dem Precursor mehr Energie zugeführt werden. Dies bedeutet für die Praxis, daß höhere Substrattemperaturen notwendig sind. Eine Pyrolyse organischer Substituenten unterbleibt allerdings gerade im Falle niedriger Substrattemperaturen. Auf diese Art läßt sich der Einbau von „Fremdatomen“ - insbesondere Kohlenstoff - in die entstehende Schicht wirkungsvoll vermeiden<sup>[24],[25]</sup>.

### III Silicium(IV)nitrid

#### 1 Allgemeines

Bereits im Jahre 1859 haben **H. Sainte-Claire Deville** und **F. Wöhler** beobachtet, daß eine chemische Reaktion zwischen Silicium und Stickstoff stattfindet<sup>[26]</sup>. Das Silicium(IV)nitrid ist also seit nahezu anderthalb Jahrhunderten bekannt. Zunächst ist das Interesse an dieser Verbindung eher gering gewesen. So sind ihre physikalischen Eigenschaften erst zu Beginn der sechziger Jahre dieses Jahrhunderts eingehend untersucht worden<sup>[27],[28]</sup>.

Die Interessenlage hat sich mit Aufkommen der Dünnschichttechnologie drastisch geändert. Es ist erkannt worden, daß dünne Schichten aus Silicium(IV)nitrid für eine Reihe diverser Anwendungen geeignet sind. Bereits Mitte der sechziger Jahre ist deshalb mit Studien an Schichten aus Silicium(IV)nitrid begonnen worden<sup>[29]</sup>.

#### 2 Darstellung

##### 2.1 Bulkmaterial

Auf welche Weise das Silicium(IV)nitrid dargestellt wird, hängt von seiner Verwendung ab. Das Bulkmaterial wird aus den Elementen synthetisiert. Hierzu wird elementares Silicium fein gepulvert und im Stickstoffstrom auf 1350 °C erhitzt<sup>[1]</sup>. Dabei wird die Zielverbindung als ein weißer Feststoff erhalten, der durch geringe Mengen an Verunreinigungen grau gefärbt sein kann. Die Bildungsenthalpie beträgt  $\Delta H_f = - 744 \text{ kJ / mol}$ .

## 2.2 Dünne Schichten

Zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid kommen verschiedene Verfahren zum Einsatz<sup>[30],[31]</sup>. Es handelt sich hierbei um:

- Sintern
- Heißes Pressen
- Sputtern
- Direkte Nitridation
- Einpflanzen von Stickstoffionen
- CVD-Verfahren

Im folgenden werden diese Verfahren kurz vorgestellt. Die CVD-Verfahren werden aufgrund ihrer Bedeutung für die vorliegende Arbeit separat in Kapitel B IV behandelt.

### 2.2.1 Sintern

Pulverförmiges Silicium(IV)nitrid - zumeist in der Form von  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (vergl. Kapitel B III 3) - wird vorgelegt und mit oxidischen Zusätzen vermengt. Ein häufig verwendeter Sinterzusatz ist das Magnesium(II)oxid. Die oxidischen Zusätze haben an der Mischung einen Anteil von etwa 5 Gewichtsprozent.

Zum Sinterprozeß wird die Mischung auf mehrere hundert Grad erwärmt oder hohen Drücken ausgesetzt. Gearbeitet wird mit Stickstoffdrücken bis zu 200 bar. Auch die Kombination von hoher Temperatur und hohem Druck kommt zum Einsatz. Durch den Sinterprozeß wird das pulverförmige Silicium(IV)nitrid in eine kompakte Masse aus polykristallinen Stücken überführt.

### 2.2.2 Heißes Pressen

Das sogenannte „Heiße Pressen“ ist prinzipiell dem Sintern ähnlich. Auch hierbei wird das Silicium(IV)nitrid zunächst mit Zusätzen vermengt. Als ideale Sinterzusätze haben sich das Magnesium(II)oxid und das Magnesium(II)nitrid erwiesen. Diese Mischung wird bei hoher Temperatur zu einer kompakten Masse gepreßt. Die Dichte des so hergestellten Materials beträgt ungefähr 98% des theoretischen Wertes (vergl. Kapitel B III 4). Das heiß gepresste Silicium(IV)nitrid weist eine größere Dichte auf als gesintertes.

### 2.2.3 Sputtern

In einer Stickstoffatmosphäre wird ein Plasma gezündet. Alternativ kann die Atmosphäre aus Stickstoff und einem weiteren inerten Gas bestehen. Die im Plasma entstehenden Stickstoff-Ionen treffen auf ein „Target“ aus Silicium. Aus dem Silicium des Targets und dem Stickstoff bildet sich Silicium(IV)nitrid. Dieses scheidet sich auf der Oberfläche des Substrates in Form einer dünnen Schicht ab. Besonders hochwertige Schichten werden erhalten, wenn dem Sputtern eine Plasma-Abscheidung von Silicium(IV)nitrid vorausgeht.

Normalerweise ist das Sputtern ein physikalisches Verfahren. Im vorliegenden Falle jedoch findet eine chemische Reaktion dabei statt. Daher wird der Prozeß als „Reactive Sputtering“ bezeichnet.

### 2.2.4 Direkte Nitridation

Unter einer Atmosphäre aus Stickstoff wird ein Substrat aus Silicium vorgelegt. Anstelle von Stickstoff wird bisweilen Ammoniak oder Hydrazin eingesetzt. Das Substrat wird mittels einer Hochfrequenzheizung erwärmt. Als alternative Wärmequellen dienen IR-Strahler oder CO<sub>2</sub>-Laser. Während des Prozesses entsteht auf der Oberfläche des Substrates eine Schicht aus Silicium(IV)nitrid.

Die Methode der direkten Nitridation bietet den Vorteil hochreiner Schichten. Sie hat jedoch einen nicht zu übersehenden Nachteil. Der Stickstoff bzw. das statt dessen eingesetzte Gas muß durch die bereits entstandene Schicht aus Silicium(IV)nitrid hindurchdiffundieren. Je

größer die Dicke dieser Schicht ist, desto weniger Moleküle des Gases gelangen zum Ort der Reaktion. Ist eine Schichtdicke von 5 nm erreicht, kommt die Reaktion zum Erliegen.

### 2.2.5 Einpflanzen von Stickstoff-Ionen

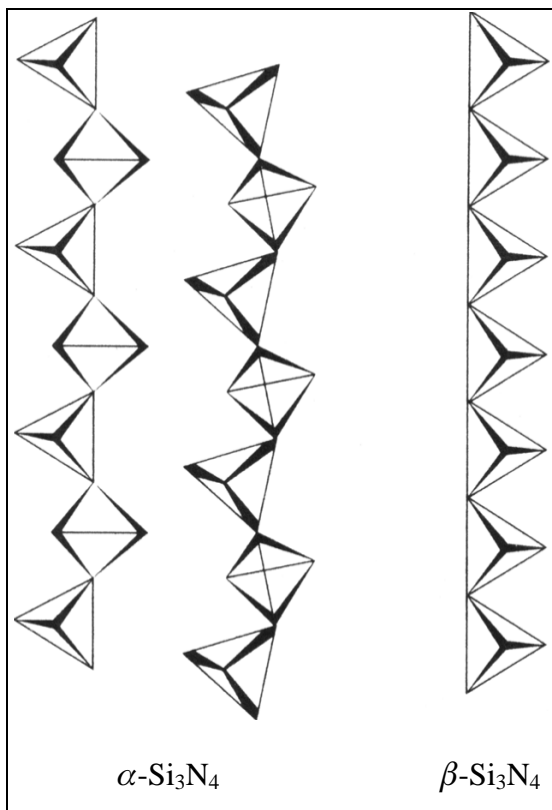
Stickstoff-Ionen wie  $[\text{N}_2]^+$  werden in Richtung auf ein Siliciumsubstrat beschleunigt. Hierzu werden sowohl Spannungen zwischen 50 V und 100 V als auch höhere Spannungen bis hin zu  $10^6$  V eingesetzt. Nach dem Durchlaufen dieser Potentialdifferenz weisen die Stickstoff-Ionen eine kinetische Energie auf, die der Potentialdifferenz direkt proportional ist. Umso höher die kinetische Energie der Stickstoff-Ionen ist, desto tiefer dringen sie in das Siliciumsubstrat ein. Dabei bildet sich unterhalb der Substrat-Oberfläche eine Schicht von Silicium(IV)nitrid. Als „Surface Layer“ wird in diesem Zusammenhang eine Schicht bezeichnet, die sich quasi direkt unterhalb der Oberfläche befindet. Eine tiefer liegende Schicht wird „Buried Layer“ genannt. In beiden Fällen sind die Schicht aus Silicium(IV)nitrid sowie die Grenzschichten zwischen Silicium und Silicium(IV)nitrid vor Kontamination geschützt. Dies stellt einen großen Vorteil dieses Verfahrens gegenüber allen anderen Verfahren dar.

## 3 Struktur

Vom Silicium(IV)nitrid sind zwei kristalline Modifikationen bekannt. Sie werden bezeichnet als „ $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ “ und als „ $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ “. Sowohl das  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  als auch das  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist hexagonal. **D. Hardie** und **K. H. Jack** haben das  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  der Raumgruppe P31c (Nr. 159) zugeordnet, das  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  der Raumgruppe P6<sub>3</sub>/m (Nr. 176)<sup>[32]</sup>. Das Silicium(IV)nitrid tritt nicht nur in kristalliner Form auf. Es gibt auch eine amorphe Form. Diese nichtkristalline Modifikation des Silicium(IV)nitrides wird als „a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ “ bezeichnet.

In jeder der beiden kristallinen Modifikationen sind die Siliciumatome verzerrt tetraedrisch von Stickstoffatomen umgeben. Um die Stickstoffatome sind jeweils drei Siliciumatome derart positioniert, daß eine fast trigonal planare Anordnung vorliegt. Der Bindungswinkel an den Stickstoffatomen  $\tau(\text{Si-N-Si})$  ist von **K. H. Jack et al.** mit  $111^\circ$ - $124^\circ$  für das  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und mit  $115^\circ$ - $122^\circ$  für das  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  angegeben worden<sup>[33]</sup>.

Die beiden kristallinen Modifikationen des Silicium(IV)nitrides unterscheiden sich dadurch, daß die „SiN<sub>4</sub>“-Tetraeder im Kristallgefüge verschieden angeordnet sind. Zur Illustration wird auf Abb. 2 verwiesen<sup>[35]</sup>. Mit dem strukturellen Unterschied verbunden ist eine unterschiedliche Länge der Silicium-Stickstoff-Bindung. Die Länge dieser Bindung wird für das  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit 1,784 Å angegeben<sup>[33]</sup>. Für das  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist ein Wert von 1,739 Å bestimmt worden<sup>[32]</sup>.



**Abb. 2:** Räumliche Anordnung der „SiN<sub>4</sub>“-Tetraeder in  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[35]</sup>

**C. T. Kirk Jr.** hat die Struktur des kristallinen Silicium(IV)nitrides mit einem kovalenten Bindungsmodell gedeutet<sup>[34]</sup>. Danach erfolgt die Bindung zwischen Silicium und Stickstoff durch Überlappung der vier sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale eines Siliciumatoms mit je einem sp<sup>2</sup>-Hybridorbital eines Stickstoffatoms. Die drei trigonal planar angeordneten sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale eines Stickstoffatoms überlappen mit jeweils einem sp<sup>3</sup>-Hybridorbital eines Siliciumatoms. Nicht in die Hybridisierung einbezogen wird ein p-Orbital jedes Stickstoffatoms. Dieses Orbital ist nichtbindend und wird von einem freien Elektronenpaar besetzt. Das freie Elektronenpaar ist

nicht ausschließlich in diesem p-Orbital lokalisiert. Vielmehr ist es delokalisiert in die 3d-Orbitale der umgebenden Siliciumatome. Somit tritt zwischen Silicium und Stickstoff eine  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung zusätzlich zu der  $\sigma$ -Wechselwirkung auf.

## 4 Eigenschaften

### 4.1 Physikalische Eigenschaften

Das  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  weist mit  $\rho = 3,185 \text{ g / cm}^3$  eine etwas kleinere Dichte auf als das  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit  $\rho = 3,195 \text{ g / cm}^3$ .

Sehr ausführlich untersucht worden ist das Verhalten des Silicium(IV)nitrides bei höherer Temperatur. Unter Normaldruck bleibt das Silicium(IV)nitrid bis zu einer Temperatur von etwa  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  unverändert. Weder schmilzt es, noch sublimiert es. Bei höheren Temperaturen tritt der Zerfall des Silicium(IV)nitrides in die Elemente ein (vergl. Gl. 7). Selbst unter einer Stickstoffatmosphäre mit 1 atm Druck läuft diese Zersetzungsreaktion ab.



Nach **Y. Arata et al.** ist die Zersetzung im Vakuum schon bei  $1225 \text{ }^\circ\text{C}$  „merklich“<sup>[36]</sup>. Nahezu quantitativ verläuft die Zersetzungsreaktion im Vakuum bei etwa  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  <sup>[37]</sup>. Wird jedoch der Stickstoffdruck auf eine Portion Silicium(IV)nitrid in hinreichendem Maße erhöht, läßt sich ein Schmelzpunkt bestimmen. Bei Stickstoffdrücken zwischen 1200 bar und 1980 bar schmilzt das Silicium(IV)nitrid nach **A. V. Kostanovskii et al.** bei Temperaturen zwischen  $2287 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $2502 \text{ }^\circ\text{C}$  <sup>[38]</sup>.

Inwieweit sich ein Werkstoff für den Einsatz bei hohen Temperaturen eignet, hängt nicht ausschließlich von seiner Temperaturbeständigkeit ab. Neben letzterer ist das Ausmaß seiner thermischen Ausdehnung von Belang. Mit dieser geht eine Änderung der Dichte  $\rho$  dieses Werkstoffes einher. Für die Abhängigkeit der Dichte eines Stoffes von der Temperatur gilt<sup>[31]</sup>:

$$\rho(T) = \rho_0 * \left( \frac{1}{1 + \alpha \Delta T} \right)^3 \approx \rho_0 * \left( \frac{1}{1 + 3\alpha \Delta T} \right)$$

$\rho_0$  Dichte bei  $T_0$

$T_0$  Referenztemperatur in Kelvin, meist Raumtemperatur

$\Delta T$  Temperaturänderung in Kelvin von  $T_0$  nach  $T$ ,  $\Delta T = T - T_0$

$\alpha$  mittlerer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient für das Intervall  $\Delta T$

In dieser Formel ist die Größe  $\alpha$ , der „mittlere lineare thermische Ausdehnungskoeffizient“, enthalten. Diese Größe ist ein Maß für die eindimensionale Volumenänderung  $\Delta L$ , also die Längenänderung, innerhalb des Temperaturintervalles  $\Delta T$ . Für dieses Temperaturintervall ist sie ein Durchschnittswert und - das ist wesentlich - unabhängig von der Temperatur. Es gilt:

$$\alpha = \left( \frac{1}{L_0} \right) * \left( \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)$$

$L_0$  Länge bei  $T_0$

$\Delta L$  Längenänderung von  $L_0$  nach  $L$  im Intervall  $\Delta T$ ,  $\Delta L = L - L_0$

Oft wird als Maß für die thermische Ausdehnung eines Stoffes nicht der Durchschnittswert  $\alpha$  gewählt. Statt dessen wird das sogenannte „Ausdehnungsvermögen“  $\alpha(T)$  dieses Stoffes bei der Temperatur  $T$  angegeben. Es gilt:

$$\alpha(T) = \left( \frac{1}{L} \right) * \left( \frac{dL}{dT} \right)$$



Die Größen  $\alpha$  und  $\alpha(T)$  hängen eng miteinander zusammen. Das Temperaturintervall  $\Delta T$  wird im Gedankenexperiment beliebig klein gewählt und mit  $dT$  bezeichnet. Innerhalb des Intervalles  $dT$  ändert sich die Länge um den Betrag  $dL$ .

Bei Metallen liegen die Werte des mittleren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie des Ausdehnungsvermögens in der Größenordnung von  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Nach **J. B. Austin** und **R. H. H. Pierce Jr.** hat Eisen bei einer Temperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Ausdehnungsvermögen von  $\alpha(373 \text{ K}) = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [39]. Deutlich niedrigere Werte der Größen  $\alpha$  und  $\alpha(T)$  sind für das Silicium(IV)nitrid bestimmt worden [31]. Zahlenbeispiele hierfür gibt die Tab. 1. Es ist zu beachten, daß das Ausdehnungsvermögen einer Probe Silicium(IV)nitrid abhängt von deren Konstitution. Daher sind die Extremwerte notiert, die für die jeweilige Temperatur ermittelt worden sind.

**Tab. 1:** Ausdehnungsvermögen  $\alpha(T)$  von Silicium(IV)nitrid [31]

T [K]	$\alpha(T)$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]
298	1,0 - 2,0
773	2,7 - 3,5
1273	3,0 - 4,5
1773	3,5 - 5,0

Unter den physikalischen Eigenschaften ist nicht nur die geringe thermische Ausdehnung des Silicium(IV)nitrides hervorzuheben. Erwähnenswert ist zudem seine vergleichsweise große Härte. Diese übertrifft die Härte von Materialien auf der Basis von Zirconium(IV)oxid. Sie liegt jedoch unter der Härte von Aluminium(III)oxid (in der  $\alpha$ -Form) sowie Siliciumcarbid. Experimentell wird festgestellt, daß das  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine größere Härte aufweist als das  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dieser Befund ist nach **C. Greskovich** und **G. E. Gazza** verwunderlich angesichts der nahezu gleichen Dichte beider Modifikationen [40].

Die elektrischen Eigenschaften einer Probe aus Silicium(IV)nitrid sind abhängig von deren Konstitution<sup>[29],[30]</sup>. Gleiches gilt ferner für das Ausdehnungsvermögen dieses Stoffes. Bei gesinterten Proben werden Charakteristika wie der elektrische Widerstand durch die Porosität des Probenmaterials beeinflusst. Auch die chemische Zusammensetzung einer Probe kann sich auf den elektrischen Widerstand auswirken.

Sehr reines Silicium(IV)nitrid stellt einen elektrischen Isolator dar. In der Praxis wird reines Silicium(IV)nitrid durch das „Reaktive Sputtern“ im Stickstoffplasma erhalten. Das auf diese Weise dargestellte Silicium(IV)nitrid weist eine Dielektrizitätskonstante zwischen 6 und 7 auf. Durch Verunreinigungen mit elementarem Silicium kann diese auf 10 und höhere Werte ansteigen. Die Feldstärke, bei der ein Spannungsüberschlag stattfindet, liegt bei einem Wert zwischen  $2 \cdot 10^6$  V / cm und  $7 \cdot 10^6$  V / cm. Der spezifische Widerstand wird mit  $10^{15}$   $\Omega$  cm beziffert.

Abschließend wird ein eindrucksvolles Beispiel dafür gegeben, in welchem Ausmaß sich die elektrischen Kenngrößen verändern können. **P. G. LeComber et al.** haben aus Silan und Ammoniak bei 330 °C mittels Plasma-CVD Schichten aus Silicium(IV)nitrid erzeugt sowie deren elektrische Eigenschaften untersucht<sup>[41]</sup>. Beispielsweise haben sie eine solche Schicht mit Lithium dotiert. Die Zusammensetzung des Schichtmaterials ist also quasi nicht geändert worden. Dennoch resultierte die Dotierung in einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um 14 Größenordnungen.

## 4.2 Chemische Eigenschaften

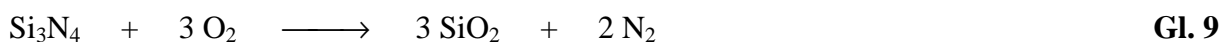
Das Silicium(IV)nitrid ist thermodynamisch instabil gegenüber der Einwirkung sowohl von Wasser als auch von Sauerstoff. Mit Wasser hydrolysiert es gemäß Gl. 8<sup>[42],[43],[44]</sup>.



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist überaus gering. Bei Raumtemperatur werden binnen eines Monats etwa 100 ppm Silicium(IV)oxid gebildet<sup>[45]</sup>. Selbst bei einer Temperatur von 800 °C erfolgt die Umsetzung in einem nicht nennenswerten Maßstabe<sup>[46]</sup>. Es ist beobachtet

worden, daß das  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit Wasser schneller reagiert als das  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>[47]</sup>. Bislang konnte dieser Befund nicht gedeutet werden.

Mit Sauerstoff reagiert das Silicium(IV)nitrid gemäß Gl. 9 <sup>[42],[43],[44]</sup>.



Das Silicium(IV)oxid entsteht bei dieser Reaktion als quasi undurchlässige Schicht auf dem Silicium(IV)nitrid. Auf diese Weise wird das letztere vor der Einwirkung von Sauerstoff geschützt. Nach **S. C. Singhal** erfolgt die Reaktion des Silicium(IV)nitrides mit Sauerstoff nur bei einem hinreichend hohen Sauerstoff-Partialdruck entsprechend der Gl. 9 <sup>[48]</sup>. Ist der Sauerstoff-Partialdruck zu gering, entsteht hingegen das Silicium(II)oxid. Weil dieser Stoff gasförmig ist, bleibt die Bildung einer Schutzschicht auf dem Silicium(IV)nitrid aus. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß die Oxidation des Silicium(IV)nitrides durch oxidische Verunreinigungen beschleunigt wird.

Über die Resistenz des Silicium(IV)nitrides gegenüber Wasser und Sauerstoff haben **L. Weiss** und **T. Engelhardt** schon vor etwa 90 Jahren berichtet <sup>[49]</sup>. Sie haben auch das Verhalten des Silicium(IV)nitrides gegenüber Säuren untersucht. Verdünnte Säuren außer Flußsäure lösen es nicht auf. Dahingegen erfolgt in konzentrierter Schwefelsäure langsam eine Reaktion zu Ammoniumsulfat.

Abschließend wird kurz auf das Verhalten des Silicium(IV)nitrides gegenüber Halogenen eingegangen. Von Fluor wird das Silicium(IV)nitrid oxidiert. Auf dieser Tatsache basiert ein Verfahren zur Entfernung dünner Silicium(IV)nitrid-Schichten im Fluorplasma <sup>[50]</sup>. Gegenüber Chlor ist Silicium(IV)nitrid bis zu einer Temperatur von 300 °C resistent <sup>[51]</sup>. Mit Brom findet keine Reaktion statt <sup>[52]</sup>.

## 5 Verwendung

### 5.1 Allgemeines

Das Silicium(IV)nitrid wird auf verschiedenste Art und Weise eingesetzt. Ein Teil dieser Anwendungen basiert auf den mechanischen Eigenschaften dieses Stoffes. Von den letzteren sind an dieser Stelle insbesondere die Temperaturbeständigkeit, die Härte sowie der kleine thermische Ausdehnungskoeffizient zu nennen. Ferner wird das Silicium(IV)nitrid aufgrund seiner Eigenschaft als elektrischer Isolator eingesetzt. Daß für einige der bislang angeführten Anwendungen die chemische Resistenz des Silicium(IV)nitrides Voraussetzung ist, darf nicht übersehen werden. Desweiteren gibt es Anwendungen, die auf den chemischen Eigenschaften des Silicium(IV)nitrides fußen.

Das Silicium(IV)nitrid dient in der Dünnschichttechnologie als Material für die Herstellung sogenannter „Masken“. Diese finden in der Mikroelektronik vielfältigen Einsatz. Daher wird an dieser Stelle auf die Herstellung von Masken eingegangen.

Es gibt zwei Typen von Masken. Dies sind die „lithographische Projektionsmaske“ sowie die „monolithische Maske“. Die Projektionsmaske ist eine Folie, welche an definierten Stellen Aussparungen enthält. In ihrer Gesamtheit stellen diese Aussparungen ein Muster dar. Eine derartige Folie wird in einem mehrere Schritte umfassenden photolithographischen Prozeß hergestellt<sup>[53]</sup>.

Mit Hilfe einer Projektionsmaske wird die monolithische Maske erzeugt. Hierzu wird die Projektionsmaske zwischen dem Substrat, auf dem die monolithische Maske entstehen soll, und einer Lichtquelle positioniert. Anstelle von Licht kommen auch Röntgen-, Elektronen- und Ionenstrahlen zur Anwendung. Zum Teil treffen die Strahlen auf die Projektionsmaske. Die restlichen Strahlen gelangen durch die Aussparungen in der Projektionsmaske zum Substrat. In der Prozeßkammer befindet sich ferner ein geeigneter Precursor. Aus diesem wird, durch die Strahlung induziert, eine Schicht auf Maske und Substrat abgeschieden. Die Abscheidung unterbleibt auf den Bereichen des Substrates, die von der Maske abgeschattet werden. So entsteht auf dem Substrat eine Schicht, die ein Abbild der Projektionsmaske darstellt. Diese Schicht wird als monolithische Maske bezeichnet.

## 5.2 Anwendungen unter Ausnutzung mechanischer Eigenschaften<sup>[54]</sup>

Unter Ausnutzung seiner mechanischen Eigenschaften wird Silicium(IV)nitrid eingesetzt

- zur Herstellung feuerfester Materialien
- im Kraftmaschinenbau
- in tribologischen Anwendungen

Nachfolgend werden diese Anwendungsgebiete kurz vorgestellt.

### 5.2.1 Herstellung feuerfester Materialien

Das Silicium(IV)nitrid ist thermisch beständig und selbst bei hohen Temperaturen chemisch inert. Somit stellt es ein ideales Ausgangsmaterial zur Herstellung feuerfester Materialien dar. Bereits seit der Mitte der fünfziger Jahre dieses Jahrhunderts werden feuerfeste Materialien auf der Basis von Silicium(IV)nitrid hergestellt<sup>[55]</sup>. Zusätzlich enthalten diese Materialien häufig Siliciumcarbid.

Feuerfeste Materialien und somit Silicium(IV)nitrid werden beispielsweise in Hitzetauschern für Verbrennungsgase sowie in Gasbrennern eingesetzt. Auch in der Metallurgie werden feuerfeste Materialien benötigt. Für diese Verwendung ist das Silicium(IV)nitrid aufgrund seiner Inertheit gegenüber vielen geschmolzenen Metallen prädestiniert.

### 5.2.2 Kraftmaschinenbau

Ein Ziel bei der Weiterentwicklung einer Kraftmaschine stellt die effizientere Nutzung des Treibstoffes dar. Hierzu bietet sich eine Erhöhung der Arbeitstemperatur der Maschine an. Probleme können in diesem Zusammenhang aus der thermischen Ausdehnung bestimmter Maschinenteile entstehen. Deshalb kommt die Frage nach Werkstoffen auf, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient möglichst klein ist. Ein solcher Werkstoff ist das Silicium(IV)nitrid.

### 5.2.3 Tribologische Anwendungen

Die „Tribologie“ untersucht Fragen, die mit dem Begriff der „Reibung“ zusammenhängen. Reibung tritt auf, wenn zwei sich berührende Gegenstände gegeneinander verschoben werden. Bei einer solchen Bewegung wird Material von den Oberflächen der Gegenstände abgetragen. Schneidwerkzeuge und Lager können durch diese Materialabtragung ihre Funktionsfähigkeit einbüßen. Daher werden bei der Herstellung solcher Geräte harte und abriebfeste Werkstoffe verwendet. Ein geeigneter derartiger Werkstoff ist das Silicium(IV)nitrid. Es wird sowohl allein als auch in Kombination mit harten Carbiden, insbesondere Siliciumcarbid, Nitriden und Boriden eingesetzt. Schneidwerkzeuge aus Werkstoffen auf Basis von Silicium(IV)nitrid eignen sich zum Schneiden harter Materialien wie Nickel-Legierungen und Stahl<sup>[56],[57]</sup>.

Ebenfalls seiner Härte wegen wird das Silicium(IV)nitrid als Schleifmittel verwendet. Zwar zeichnet es sich qualitativ nicht vor anderen Schleifmitteln aus. Jedoch ist seine Herstellung billig. Die Reste, die bei der Herstellung von Werkzeugen aus Silicium(IV)nitrid anfallen, werden nämlich bei der Herstellung von Schmirgelpapier verwendet<sup>[58]</sup>. Ein Poliermittel auf der Basis von hochreinem Silicium(IV)nitrid ist geeignet zum Polieren von Halbleiter-Wafern<sup>[59]</sup>.

### 5.3 Anwendungen aufgrund elektrischer Eigenschaften<sup>[30],[54]</sup>

Silicium(IV)nitrid stellt einen elektrischen Isolator dar. Desweiteren weist es eine hohe Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Wärme und Chemikalien auf. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es ein idealer Werkstoff für die Elektrik und die Mikroelektronik. Auf diesen Gebieten ist dementsprechend die Palette seiner Anwendungen reichhaltig.

So wird es als Überzug von elektrischen Widerstandsheizungen eingesetzt. Dieser Überzug schützt einerseits das Heizungsmaterial vor Oxidation. Gleichzeitig wird dadurch die Heizung elektrisch isoliert. Ein weiteres Beispiel ist seine Verwendung in der sogenannten „**Downs**-Zelle“, welche zur Natriumgewinnung benutzt wird. Nach **J. R. Cillag** und **J. D. Campbell** werden Silicium(IV)nitrid-haltige Preßlinge als „Platzhalter“ in diese Zelle eingebaut<sup>[60]</sup>. Sie bestehen aus Silicium, Silicium(IV)nitrid und Aluminium(III)nitrid. Mit ihrer Hilfe konnte die Stromausbeute der **Downs**-Zelle erhöht werden.

In Form dünner Schichten wird das Silicium(IV)nitrid in der Mikroelektronik eingesetzt. Ein paar Beispiele sollen die Vielfalt derartiger Anwendungen demonstrieren.

Mikroelektronische Geräte wie Transistoren, ICs und dergleichen werden in der Regel auf einem Halbleiter-Wafer erzeugt. Vor der Herstellung dieser Geräte wird auf dem Wafer eine dünne Schicht eines isolierenden Materials abgeschieden. Als Isolationsmaterialien dienen Saphir, Spinell oder auch Silicium(IV)nitrid. Durch diese Isolation wird vermieden, daß beim Betrieb der Geräte Leckströme in den Wafer auftreten. Aus dem gleichen Grunde wird das Silicium(IV)nitrid auch in der Hochtemperatur-Supraleiter-Technologie benötigt. Eine dünne Schicht aus einem Material mit supraleitenden Eigenschaften soll auf einem Halbleiter-Wafer erzeugt werden. Ein prominentes Beispiel für ein solches Material ist das  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Mit dem Zwecke der elektrischen Isolation wird zunächst eine Schicht aus Silicium(IV)nitrid auf dem Wafer abgeschieden. Erst dann wird das Substrat mit dem Material beschichtet, das die Eigenschaft der Supraleitung zeigt.

Auf einem Halbleiter-Wafer sind viele Geräte nebeneinander untergebracht. Somit muß auch für eine elektrische Isolation dieser Geräte gegeneinander gesorgt werden. Wiederum kommt das Silicium(IV)nitrid zum Einsatz.

Zusätzlich zu den bislang beschriebenen Anwendungen von Silicium(IV)nitrid gibt es solche innerhalb mikroelektronischer Geräte. Eine solche ist die Verwendung als Dielektrikum in Kondensatoren.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für die Siliciumnitrid-Forschung stellt die Photovoltaik dar. Die Photovoltaik befaßt sich mit der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Diese Umwandlung wird mittels der sogenannten „Solarzellen“ bewerkstelligt. Als aktiven Bestandteil enthält eine derartige Zelle eine Schicht aus einem Halbleitermaterial. Für die Energieumwandlung ist die Größe der Bandlücke dieses Halbleitermaterials von Bedeutung. Die auf das Halbleitermaterial treffenden Lichtquanten sollten in etwa den Energiegehalt haben, welcher der Größe der Bandlücke entspricht. Umso besser die beiden Energiebeträge übereinstimmen, desto höher ist die mit der Solarzelle erzielbare Energieausbeute. Allerdings umfaßt das eingestrahelte Licht meist ein breites Spektrum an Wellenlängen. Das Sonnenlicht ist ein praxisorientiertes Beispiel hierfür. Die Photovoltaik sucht die Lösung des Problems in der Entwicklung von Solarzellen mit diversen Halbleitermaterialien, deren Bandlücken von unterschiedlicher Größe sind. Hierbei kommt nicht das eigentliche  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zum Einsatz. Es

wird vielmehr ein amorphes Wasserstoff-haltiges Siliciumnitrid  $\text{SiN}_x$  als Kandidat für den Einsatz in Solarzellen gehandelt.

Bereits erwähnt worden ist, daß Verunreinigungen einer Schicht aus Silicium(IV)nitrid durch elementares Silicium eine höhere Leitfähigkeit des Schichtmaterials bewirken. Dieser Effekt läßt sich gezielt einsetzen. Nach **J. W. Henney** und **J. W. S. Jones** wird eine Schicht aus Silicium(IV)nitrid im Vakuum drei Stunden auf  $1450\text{ °C}$  erhitzt<sup>[61]</sup>. Hierbei tritt eine teilweise Zersetzung des Schichtmaterials nach Gl. 7 (Seite 23) in die Elemente ein. Im vorliegenden Fall besteht das Schichtmaterial nach der thermischen Behandlung zu 15 Volumenprozent aus elementarem Silicium. Der spezifische Widerstand des Schichtmaterials beträgt  $50\ \Omega\ \text{cm}$ .

#### **5.4 Anwendungen unter Ausnutzung chemischer Eigenschaften<sup>[54]</sup>**

Silicium(IV)nitrid ist resistent gegenüber der Einwirkung diverser chemischer Stoffe. Zudem fungiert es für eine Reihe von Stoffen als Diffusionsbarriere.

Außer Metallen und Metall-Legierungen werden Keramiken, Gläser, organische Polymere, Carbide ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ) und Nitride ( $\text{TiN}$ ) mit Silicium(IV)nitrid beschichtet. Werkzeuge aus verschiedensten Werkstoffen können auf diese Weise gegen den Einfluß von Chemikalien geschützt werden.

In der Mikroelektronik ist das Silicium(IV)nitrid nicht nur seiner elektrischen Eigenschaften wegen geschätzt. Auch aufgrund seiner chemischen Eigenschaften findet es auf mannigfaltige Weise Anwendung. Ein Beispiel hierfür stellt seine Verwendung als Korrosionsschutz dar. Verschiedenste Geräte werden durch einen Überzug aus Silicium(IV)nitrid vor der Einwirkung von Wasser und Sauerstoff geschützt.

Desweiteren verhindert eine Silicium(IV)nitrid-Schicht die Zerstörung dotierter Materialien. Müssen dotierte Materialien im Rahmen der Herstellung eines Gerätes erhitzt werden, besteht die Gefahr der Ausdiffusion des Dotiermittels. Eine Einhüllung des dotierten Materials mit Silicium(IV)nitrid verhindert diese Diffusion. Neben der Ausdiffusion des Dotiermittels kann die Eindiffusion bestimmter Spezies in ein Halbleitermaterial unerwünscht sein. Als Beispiel für eine derartige Spezies ist an erster Stelle das Natrium zu nennen, das aus benachbarten Glasschichten stammt. Wiederum bietet sich das Silicium(IV)nitrid als Diffusionsbarriere an.



Die Tatsache, daß ein Substrat durch einen Überzug aus Silicium(IV)nitrid vor Oxidation geschützt wird, läßt sich zur gezielten lokalen Oxidation des Substrates nutzen. Dazu wird auf das Substrat zunächst eine monolithische Maske aus Silicium(IV)nitrid aufgetragen. In einem zweiten Schritt wird das maskierte Substrat in einer Atmosphäre aus Sauerstoff erwärmt. An den Stellen des Substrates, die nicht mit Silicium(IV)nitrid bedeckt sind, bildet sich eine Oxidschicht. Der letzte Schritt des Prozesses besteht darin, die Maske zu entfernen.

Nicht zuletzt findet auch die Tatsache Anwendung, daß sich das Silicium(IV)nitrid thermisch zersetzen läßt. Zur Darstellung von hochreinem Silicium wird Silicium(IV)nitrid im Vakuum auf 1600 °C erhitzt<sup>[62]</sup>. Hierbei wird das Silicium in einer Menge von 1 g pro Minute erhalten.

## IV CVD von Silicium(IV)nitrid - ein Überblick

### 1 Allgemeines

Die Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid war und ist Gegenstand intensiver Forschung. Großes Interesse besteht in diesem Zusammenhang an der Entwicklung geeigneter CVD-Prozesse. Hiervon zeugt die Vielzahl der bislang beschriebenen Experimente. Diese dienen zum einen der Suche nach Precursoren. Zum anderen wird untersucht, inwieweit die verschiedenen Varianten der CVD zur Erzeugung von Silicium(IV)nitrid-Schichten geeignet sind. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf dem stofflichen Aspekt der CVD. Apparative Aspekte sind hingegen von eher untergeordneter Bedeutung. Dementsprechend ist dieses Kapitel in erster Linie ein Überblick über die bislang eingesetzten Precursoren. Diese Precursoren lassen sich grob den folgenden zwei Kategorien zuordnen:

- Nicht-Single Source-Precursoren
- Single Source-Precursoren

Hierfür werden nachfolgend Beispiele vorgestellt.

### 2 Nicht-Single Source-Precursoren<sup>[30]</sup>

Zur Bildung einer Schicht aus Silicium(IV)nitrid werden Silicium- und Stickstoffatome benötigt. Im CVD-Prozeß werden diese durch die gleichzeitige Zersetzung einer Silicium- und einer Stickstoff-haltigen Verbindung erhalten. Gebräuchliche Silicium-Lieferanten stellen das Monosilan sowie seine Chlorderivate dar, also die Verbindungen vom Typus  $H_nSiCl_{4-n}$  ( $n = 0-4$ ). Desweiteren werden Verbindungen wie das Silicium(IV)fluorid, das Disilan oder das 1,1,1,2,2,2-Hexafluor-disilan eingesetzt. Als Stickstoff-Lieferanten dienen oft Ammoniak oder Hydrazin. In einigen Fällen wird Stickstoff(III)fluorid verwendet. Dies erfolgt nicht in der Absicht, eine Schicht aus reinem Silicium(IV)nitrid zu erhalten. Vielmehr soll dabei eine Schicht aus Silicium(IV)nitrid entstehen, die einen gewissen Anteil an Fluoratomen aufweist.

In einem CVD-Prozeß zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid wird in der Regel eine solche Silicium- und eine solche Stickstoff-Verbindung eingesetzt. Allerdings gibt es Verfahren, in denen eine zusätzliche Verbindung zum Einsatz kommt. Diese kann eine weitere Stickstoff-Verbindung sein. Ebenfalls beschrieben worden ist die Verwendung von Wasserstoff oder Sauerstoff.

Nicht alle denkbaren Kombinationen von Silicium- und Stickstoff-Verbindungen sind bislang auf ihre Eignung für die CVD von Silicium(IV)nitrid getestet worden. Für Kombinationen von Silicium-haltigen und Stickstoff-haltigen Verbindungen, die in diesem Zusammenhang untersucht worden sind, gibt Tab. 2 einige Beispiele. Verbindungen in solcher Kombination werden zum einen in CVD-Prozessen eingesetzt, bei denen die Zersetzung des Precursor-Materials thermisch angeregt wird. Desweiteren kommen sie in CVD-Prozessen mit plasma- oder laserinduzierter Zersetzung zum Einsatz.

**Tab. 2:** Beispiele für Verbindungs-Kombinationen, die zur CVD von Silicium(IV)nitrid eingesetzt worden sind

<b>Silicium- Verbindung</b>	<b>Stickstoff- Verbindung(en)</b>	<b>weitere Verbindung</b>
SiH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> oder N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
SiH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>
SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
SiH <sub>4</sub>	NF <sub>3</sub> + N <sub>2</sub>	
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	NH <sub>3</sub> oder NF <sub>3</sub>	
H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	
HSiCl <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	
SiCl <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> oder N <sub>2</sub>	
SiCl <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> + N <sub>2</sub>	
SiF <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> oder N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> oder NF <sub>3</sub>	
Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	

CVD-Prozesse mit thermisch angeregter Zersetzung derartiger Precursor-Verbindungen sind Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen. Für die Substrattemperatur sind bei diesen Experimenten meist Werte zwischen 600 °C und 1000 °C gewählt worden. Bei Verfahren mit plasmainduziertem Zerfall des Precursors sind die Substrattemperaturen deutlich niedriger. Sie liegen in der Regel bei Werten zwischen 200 °C und 300 °C. Nochmals geringer sind die Substrattemperaturen bei Verfahren mit laserinduzierter Zersetzung des Precursors. Bei derartigen Verfahren werden Substrattemperaturen zwischen 50 °C und 250 °C gewählt. Wegen dieser vergleichsweise niedrigen Substrattemperaturen sind PECVD und LECVD zur Beschichtung thermisch wenig beständiger Substrate ideal. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die Wachstumsrate der Silicium(IV)nitrid-Schicht vom Prozeßdruck abhängig ist. So sind Wachstumsraten von 10 nm pro Minute bei LPCVD-Verfahren zur Erzeugung von Silicium(IV)nitrid durchaus realisierbar. Bei APCVD-Verfahren hingegen werden geringere Wachstumsraten erzielt.

Es ist zu beachten, daß selbst eine „evakuierte“ Apparatur eine geringe Menge an Gas enthält. Daher ist es nicht auszuschließen, daß Spuren von Sauerstoff und Wasser im CVD-Reaktor vorhanden sind. Zwar ist das Silicium(IV)nitrid relativ beständig gegenüber Wasser und Sauerstoff (vergl. Kapitel B III 4.2). Allerdings sind selbst geringe Verunreinigungen einer Schicht aus Silicium(IV)nitrid der Verwendung dieser Schicht zur elektrischen Isolierung nicht zuträglich. Deshalb wird in der Literatur vor dem Sauerstoff- und dem Wasseranteil der Gasportion gewarnt, die in einer „evakuierten“ CVD-Apparatur verbleibt.

### 3 Single Source-Precursoren

Zum einen werden Schichten aus Silicium(IV)nitrid in CVD-Prozessen erzeugt, die auf der gleichzeitigen Zersetzung einer Silicium- und einer Stickstoff-haltigen Verbindung basieren. Alternativ hierzu gibt es CVD-Prozesse, in denen statt dieser zwei Verbindungen ein „Single Source“-Precursor eingesetzt wird. Es besteht ein großes Interesse daran, solche Precursoren zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid zu verwenden. Von diesem Interesse zeugt die große Zahl an Veröffentlichungen zu diesem Thema, besonders aus den letzten zehn Jahren.

Nachfolgend wird anhand einiger Beispiele aufgezeigt, welche Single Source-Precursoren bereits zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid verwendet worden sind. Dazu wird eine Einteilung der Precursoren vorgenommen in Verbindungen

- mit Azidogruppe(n)
- ohne Azidogruppe

Diese Einteilung erscheint lediglich auf den ersten Blick willkürlich und wenig sinnvoll. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Azidosilane als Precursoren favorisiert. Daher liegt es nahe, sich mit den bisherigen Untersuchungen zum Einsatz solcher Verbindungen im CVD-Verfahren zu befassen. Demzufolge ist den Azidosilanen ein eigenes Kapitel gewidmet.

### 3.1 Precursoren mit einer oder mehr als einer Azidogruppe

Bislang sind Azidosilane überaus selten in CVD-Prozessen zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid eingesetzt worden. Erste Bestrebungen zum Einsatz derartiger Single Source-Precursoren gehen zurück auf **N. J. Nelson**<sup>[63]</sup>. Dieser hat im Jahre 1979 ein CVD-Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid patentieren lassen. Bei diesem Verfahren wird Azido-trimethyl-silan als Precursor eingesetzt. Diese Verbindung wird mittels eines Plasmas zersetzt. Dabei bildet sich auf dem Substrat eine qualitativ hochwertige Schicht aus Silicium(IV)nitrid. Durch einen solchen Überzug wird das Substrat passiviert sowie elektrisch isoliert.

Anfang der neunziger Jahre haben **A. K. Hochberg et al.** ein LPCVD-Verfahren patentieren lassen<sup>[64]</sup>. Dieses ist erst das zweite CVD-Verfahren, in dem Azidosilane als Precursoren eingesetzt werden. Als Precursoren kommen Verbindungen vom Typus  $\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')(\text{N}_3)$  zum Einsatz. Jeder Rest  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  und  $\text{R}'''$  wird aus der Gruppe Azid, H, Alkyl, Phenyl, arylsubstituiertes Alkyl ausgewählt. Eine solche Verbindung wird an einem 400 °C bis 600 °C heißen Substrat thermisch zersetzt. Ausführlich sind in diesem Zusammenhang das Triazido-tert.-butylamino-silan und die Verbindungen  $\text{Et}_n\text{Si}(\text{N}_3)_{4-n}$  ( $n = 1,2,3$ ) untersucht worden<sup>[65]</sup>. Es hat sich gezeigt, daß die Qualität der erzeugten Schichten von der Substrattemperatur abhängt. Bei einer Substrattemperatur zwischen 450 °C und 500 °C werden poröse und

luftempfindliche Schichten erhalten. Wird eine Substrattemperatur um 600 °C gewählt, ist die Qualität der Schicht höher. Für die Wachstumsrate der Schicht geben die Autoren einen Wert von 10 nm pro Minute bei Temperaturen zwischen 450 °C und 500 °C an.

Ein weiteres Verfahren ist im Jahre 1994 von **H. Kitoh** und **M. Muroyama** beschrieben worden<sup>[66]</sup>. Auch dieses Verfahren ist ein PECVD-Verfahren. Hierbei wird jedoch nicht das von **N. J. Nelson** verwendete Azido-trimethyl-silan als Precursor eingesetzt<sup>[63]</sup>. Statt dieser Verbindung wird das weitaus Stickstoff-reichere Azido-tris(dimethylamino)silan eingesetzt. Zwar ist das Siliciumatom in dieser Verbindung vierfach von Stickstoff koordiniert. Dadurch wird jedoch nicht vermieden, daß bei der Zersetzung dieser Verbindung im CVD-Prozeß Kohlenstoff in die Silicium(IV)nitrid-Schicht eingebaut wird. Im Hinblick auf die Konzeption von CVD-Precursoren in Kapitel B V ist dies ein wertvoller Hinweis. Schichten, die nach dem Verfahren von **H. Kitoh** und **M. Muroyama** erzeugt worden sind, eignen sich zur Passivierung mikroelektronischer Geräte.

An dieser Stelle soll desweiteren ein Verfahren von **J. Sato** Erwähnung finden<sup>[67]</sup>. Bei diesem Verfahren wird ein Azidosilan an einem Substrat zersetzt, das Ultraschall-Wellen ausgesetzt wird. Hierbei entsteht eine Schicht aus Silicium(IV)nitrid auf dem Substrat. Die Schicht wird zur elektrischen Isolierung eingesetzt. Aus dieser Tatsache ist abzuleiten, daß die Qualität der Schicht hoch ist.

Außer den bereits erwähnten Verfahren zur CVD von Silicium(IV)nitrid gibt es lediglich zwei Verfahren, in denen Azidosilane als Precursoren eingesetzt werden<sup>[68],[69]</sup>. Auch diesen Verfahren liegt eine plasmainduzierte Zersetzung der Precursoren zugrunde.

Desweiteren werden Azidosilane im Rahmen von zwei Ätzprozessen eingesetzt<sup>[70],[71]</sup>.

### 3.2 Precursoren ohne Azidogruppe

Azidosilane werden selten zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid mittels der CVD eingesetzt. Meist dienen dazu Silicium-Stickstoff-Verbindungen ohne Azidogruppe. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die ein- bis vierfach aminsubstituierten Silane. In diesem Zusammenhang haben Verbindungen vom Typus  $\text{HSi}(\text{NR}'\text{R}'')_3$  ( $\text{R}'$  bzw.  $\text{R}'' = \text{H}$  oder Alkyl) eine herausragende Bedeutung.

Bereits im Jahre 1987 haben **K. Azuma** und **M. Tanaka** ein Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid patentieren lassen<sup>[72]</sup>. Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein PECVD-Verfahren. Als Precursoren dienen Verbindungen vom Typus  $H_nSi(NH_2)_{4-n}$  ( $n = 1,2,3$ ). Nähere Angaben über den Einsatz im CVD-Prozeß machen die Autoren zu der einfach aminsubstituierten Verbindung. Diese Verbindung wird zusammen mit Helium in den Reaktor eingeleitet. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C entsteht eine Schicht, die genau die Stöchiometrie des Silicium(IV)nitrides aufweist. Die Wachstumsrate der Schicht liegt bei 30 nm pro Minute. Der spezifische Widerstand des Schichtmaterials wird beziffert mit dem - beachtlich hohen - Wert von  $9,8 * 10^{19} \Omega \text{ cm}$  (vergl. Kapitel B III 4.1).

Derivate der Verbindungen  $H_nSi(NH_2)_{4-n}$  stellen die Verbindungen  $H_nSi(NMe_2)_{4-n}$  ( $n = 0,1,2$ ) dar. Auch diese sind auf ihre Eignung zum Einsatz in CVD-Prozessen untersucht worden. Von **R. G. Gordon**, **D. M. Hoffman** und **U. Riaz** sind sie beispielsweise in einem APCVD-Verfahren als Precursoren eingesetzt worden<sup>[73]</sup>. Die Substrattemperaturen liegen bei diesem Verfahren zwischen 600 °C und 750 °C. Ammoniak kommt als Reaktandgas zum Einsatz. Mit einer Wachstumsrate zwischen 5 nm und 55 nm pro Minute entstehen gut haftende und quasi nicht verunreinigte Schichten aus Silicium(IV)nitrid. Die Aussage zur Reinheit der Schichten ist allerdings anzuzweifeln. In diesem Zusammenhang wird auf Angaben im nachfolgenden Absatz verwiesen.

Einen LPCVD-Prozeß zur Erzeugung von Silicium(IV)nitrid-Schichten aus Aminosilanen haben **R. A. Levy**, **X. Lin**, **J. M. Grow**, **H. J. Boeglin** sowie **R. Shalvoy** entwickelt<sup>[74]</sup>. Nach diesem Verfahren wird Tris(dimethylamino)silan im Vakuum thermisch zersetzt. Auf dem Substrat entsteht dabei eine amorphe Schicht aus Silicium(IV)nitrid. Eine positive Wirkung auf die Zusammensetzung der Schicht hat der Einsatz von Ammoniak als Reaktandgas. Auf diese Art wird der Kohlenstoff-Gehalt der Schicht im Idealfall auf fünf Atomprozent gesenkt. Eine weitere Beobachtung ist erwähnenswert. Selbst bei einer Substrattemperatur von 900 °C werden Wasserstoff-haltige Schichten erhalten.

Bei PECVD-Verfahren liegen die Werte für die Substrattemperatur deutlich niedriger. So konnten **M. G. Boudreau**, **J. Brown** und **P. Mascher** Schichten aus Silicium(IV)nitrid bei Raumtemperatur erhalten<sup>[75]</sup>. Als Precursor bei Abscheidungen nach diesem Verfahren dient ebenfalls das Tris(dimethylamino)silan. Dessen Zersetzung wird mittels eines Argonplasmas angeregt. Es entstehen einheitliche und gut haftende Filme mit einer hohen Dichte. Die Filme sind mit Kohlenstoff und Wasserstoff verunreinigt. Auch bei einer Substrattemperatur von

300 °C erfolgt - einer Untersuchung von **T. Aoki et al.** zufolge - der Einbau von Kohlenstoff in die entstehende Schicht<sup>[76]</sup>.



## V Entwicklung potentieller Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid

### 1 Allgemeines

An einen CVD-Prozeß werden im wesentlichen drei Anforderungen gestellt. Wichtig sind:

- hohe Qualität der erzeugten Schichten
- niedrige Betriebskosten
- geringe Gesundheits- / Umweltgefährdung

Die drei Anforderungen sind ohne jede Erläuterung verständlich. Von elementarer Bedeutung ist die Anforderung in Bezug auf die Schichtqualität. Diese Anforderung muß auf jeden Fall erfüllt sein. Aber auch die beiden letztgenannten Anforderungen haben eine große Bedeutung, insbesondere für einen industriell genutzten Prozeß. Wegen ihrer Wichtigkeit müssen die drei Anforderungen in jeder Phase der Entwicklung eines CVD-Prozesses berücksichtigt werden. Sie sind zum einen bei der Konzeption des CVD-Equipments zu beachten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird diese Problematik jedoch nicht thematisiert.

Ferner müssen sie bei der Konzeption potentieller Precursor-Verbindungen mit berücksichtigt werden. Die Auseinandersetzung mit dieser Problematik ist ein Gegenstand der vorliegenden Arbeit. In diesem Kapitel werden Überlegungen zur Konzeption von potentiellen Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid angestellt. Mit den Anforderungen als Leitfaden wird diese Konzeption in drei Schritten vorgenommen.

Zuerst wird nach chemischen Gesichtspunkten überlegt, welche Verbindungen als potentielle Precursor-Verbindungen geeignet erscheinen. Hierbei sind sowohl die Zusammensetzung als auch die Struktur dieser Verbindungen entscheidend. Eine untergeordnete Bedeutung hat an dieser Stelle der finanzielle Aspekt. Ebenso nebensächlich ist hierbei die Frage nach der Umweltverträglichkeit dieser Verbindungen. Nach diesem ersten Schritt der Konzeption liegt eine Reihe von Verbindungen vor. Von diesen Verbindungen werden die vergleichsweise kostengünstigen ausgewählt. Aspekte der Umweltverträglichkeit werden dabei nicht beachtet. Dies ist der zweite Schritt der Konzeption. Zum Abschluß wird das Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt der kostengünstigen Verbindungen diskutiert.

## 2 Vorauswahl nach chemischen Gesichtspunkten

In diesem Kapitel wird erörtert, welche Verbindungen als potentielle Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid aus chemischer Sicht geeignet sind. Dies erfolgt nicht in der Weise, daß bestimmte Entscheidungskriterien auf eine Reihe von Verbindungen angewandt werden. Es wird vielmehr versucht, Precursor-Verbindungen auf dem Reißbrett zu entwickeln. Hierbei wird die Entwicklung sogenannter „Single Source“-Precursoren angestrebt. Als Leitfaden für diese Arbeit dienen die zentralen Forderungen aus dem „Konzept des Molecular Engineering“ (vergl. Kapitel B II 3.1)<sup>[8],[9],[10]</sup>.

Zunächst wird nach Atomgruppen gesucht, die Silicium bzw. Stickstoff enthalten. Dabei gilt folgende Einschränkung. In jeder dieser Gruppen muß das jeweilige Element die geforderte Oxidationsstufe aufweisen. Es wird ferner überlegt, in welchem Mengenverhältnis Silicium und Stickstoff im Precursor-Molekül enthalten sein müssen. Außerdem kommen strukturelle Belange zur Sprache. Zum Abschluß dieser Betrachtungen werden Silicium-haltige Gruppen und Stickstoff-haltige Gruppen zu chemischen Verbindungen kombiniert.

Die Oxidationsstufe der Siliciumatome im Silicium(IV)nitrid ist +4. Auch in der Precursor-Verbindung sollen die Siliciumatome deshalb in dieser Oxidationsstufe vorliegen. Es ist also nach geeigneten Bindungspartnern für Silicium zu suchen. Als solche bieten sich die Atome aller Elemente an, deren Elektronegativität einen höheren Wert hat als die von Silicium. Dies sind Atome von beispielsweise Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Zwar ist der Wert der Elektronegativität von Sauerstoff größer als der von Silicium. Im Hinblick auf den Einsatz der Precursor-Verbindung zur CVD von Silicium(IV)nitrid verbietet sich jedoch die Verwendung von Sauerstoff. Dieser würde seiner Affinität zu Silicium wegen in die Schicht mit eingebaut. Die einfachste Spezies mit einem Siliciumatom in der Oxidationsstufe +4 ist das Monosilan. Weitere Beispiele für eine derartige Spezies sind Alkylsilane oder Aminosilane.

In entsprechender Weise wird im Falle von Stickstoff vorgegangen. Im Silicium(IV)nitrid ist die Oxidationsstufe der Stickstoffatome -3. Es ist deshalb zu überlegen, in Kombination mit welchen Bindungspartnern ein Stickstoffatom in dieser Oxidationsstufe vorliegt. Geeignete Bindungspartner sind Atome der Elemente, deren Elektronegativität von der des Stickstoffes übertroffen wird. Dies ist der Fall beispielsweise beim Wasserstoff. Die chemisch einfachste Atomgruppe mit Stickstoff in der Oxidationsstufe -3 ist das Ammoniak-Molekül. Als ein

weiteres Beispiel wird in diesem Zusammenhang die Stickstoffwasserstoffsäure genannt. Das Stickstoffatom, über das die Azidogruppe gebunden ist, weist die Oxidationsstufe -3 auf. Bezüglich der Azidogruppe wird folgendes angemerkt. In dieser Gruppe ist ein Distickstoff-Molekül vorgebildet. Bei der Zersetzung eines Moleküles mit Azidogruppe wird in der Regel dieses Distickstoff-Molekül abgespalten. Folglich verbleibt von den drei Stickstoffatomen der Azidogruppe nur eines in der resultierenden Spezies. Erfolgt eine derartige Zersetzung im Rahmen eines CVD-Prozesses, steht also nur ein Stickstoffatom der Azidofunktion für den Aufbau der Schicht zur Verfügung. Diese Tatsache muß bei der Konzeption von Precursoren für CVD berücksichtigt werden.

Müheles wird die Forderung erfüllt, daß die Struktur des Silicium(IV)nitrides im Precursor-Molekül vorgebildet sein soll. Hierzu werden Silicium-haltige und Stickstoff-haltige Atomgruppen kovalent verknüpft. Dabei wird ausgegangen entweder von Stickstoff oder alternativ von Silicium als dem „zentralen“ Atom. Im ersten Fall wird ein Ammoniak-Molekül mit beispielsweise einer Silylgruppe substituiert. Auf diese Weise entstehen Verbindungen, die allgemein als „Silylamine“ bezeichnet werden. Der alternative Fall besteht in der Substitution eines Silan-Moleküles mit einer Aminogruppe. Diese Verknüpfung führt zu Verbindungen aus der Klasse der „Aminosilane“. Wird statt der Aminogruppe eine Azidogruppe verwendet, entsteht ein „Azidosilan“. In der Literatur werden diese Verbindungen häufig als „Silylazide“ bezeichnet.

Die kovalente Verknüpfung von Silicium und Stickstoff bei der Konzeption einer Precursor-Verbindung kommt nicht nur strukturellen Belangen entgegen. Sie ist auch anderweitig von Vorteil. Durch diese Art der Verknüpfung wird der Fremdatomanteil des Precursor-Moleküls klein gehalten. Damit sinkt die Wahrscheinlichkeit für den Einbau dieser Fremdatome in die entstehende Schicht, wenn die Verbindung im CVD-Prozeß zersetzt wird. Desweiteren führt diese Art der Verknüpfung zu kompakten Molekülen. Hieraus resultiert möglicherweise eine hohe Flüchtigkeit der Precursor-Verbindung.

Das Silicium(IV)nitrid enthält vier Atome Stickstoff auf drei Atome Silicium. Der Gehalt des Precursor-Moleküls an Silicium und Stickstoff soll diesem Mengenverhältnis entsprechen. Es ist jedoch nichts gegen einen höheren Stickstoffanteil des Precursor-Moleküls einzuwenden. Der Grund hierfür ist folgender. Erfahrungsgemäß tritt bei der Erzeugung einer Metallnitrid-

Schicht mittels CVD ein Stickstoffdefizit gegenüber der gewünschten Stöchiometrie auf. Für die Konzeption des Precursor-Moleküls bedeutet dies folgendes. Es muß eine Silicium-haltige Atomgruppe mit zwei oder mehr Stickstoff-haltigen Gruppen kombiniert werden.

Im Falle der Aminosilane ist dies leicht zu realisieren. Das Silan-Molekül wird mit mehr als einer Stickstoff-haltigen Gruppe substituiert. Weniger leicht zu realisieren ist dies im Falle der Silylamine. Das Einführen einer weiteren Silylgruppe würde das Mengenverhältnis von Silicium und Stickstoff in unerwünschter Weise verschieben. Als Ausweg bietet sich an, bei der Substitution des Ammoniak-Moleküls Aminosilylgruppen an Stelle von Silylgruppen zu verwenden. In diesem Fall werden „Aminosilylamine“ erhalten.

Die bisherigen Überlegungen zur Konzeption von „Single Source“-Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid führen zu folgenden zwei Gruppen von Verbindungen:

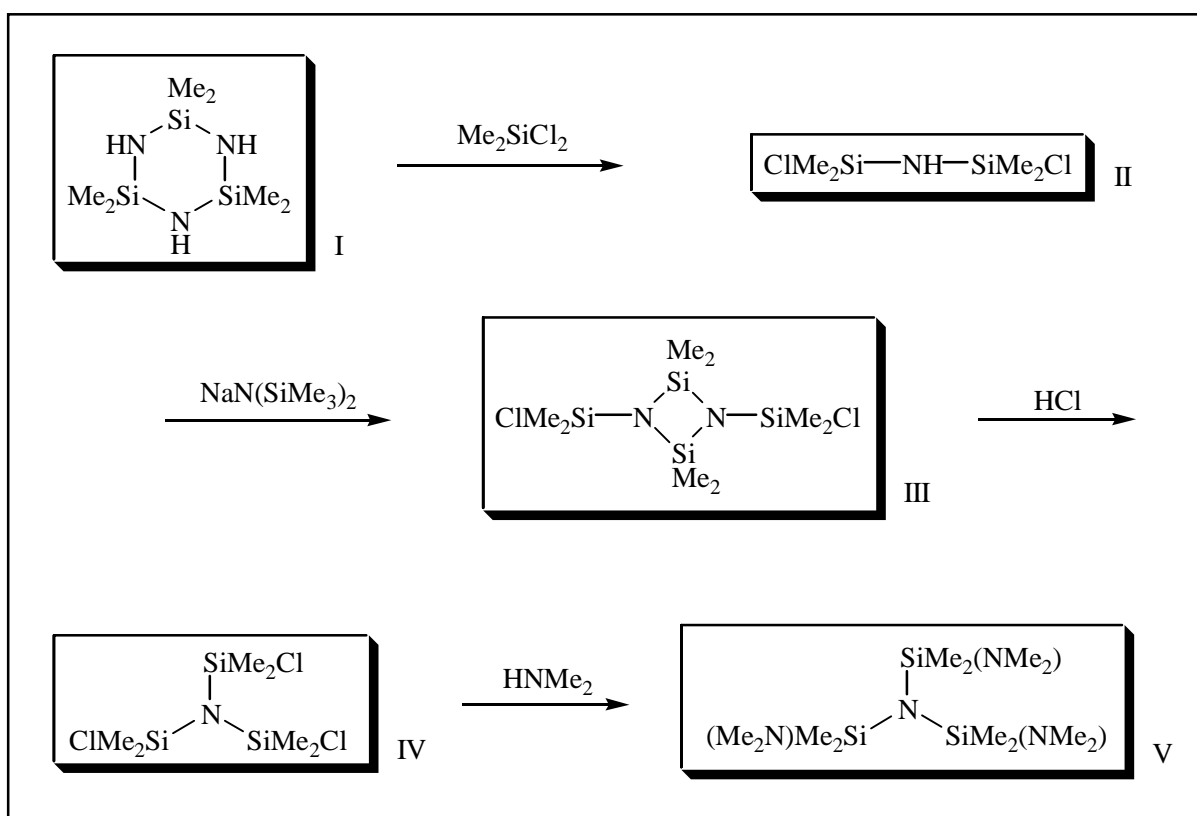
- aminosilyl-substituierte Amine
- amin- und / oder azid-substituierte Monosilane

Nachfolgend werden diese Verbindungsklassen anhand von Beispielen vorgestellt.

## 2.1 Aminosilyl-substituierte Amine

Als potentielle „Single Source“-Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid kommen unter anderem die aminosilyl-substituierten Amine in Frage. Dabei gilt das Augenmerk besonders den Tris(aminosilyl)aminen. An das „zentrale“ Stickstoffatom einer solchen Verbindung sind drei Aminosilyl-Gruppen gebunden. Es weist also Bindungen nur zu Siliciumatomen auf, nicht jedoch zu Atomen wie beispielsweise Kohlenstoff.

Ein Beispiel für solche Verbindungen ist das Tris(dimethyl-dimethylamino-silyl)amin. Diese Verbindung ist 1966 von **U. Wannagat** und **E. Bogusch** erstmalig dargestellt worden<sup>[77]</sup>. Im folgenden wird der Syntheseweg vorgestellt, auf dem dieses Amin erhalten wird. In Abb. 3 (Seite 45) ist dieser Weg schematisch dargestellt.



**Abb. 3:** Syntheseweg für Tris(dimethyl-dimethylamino-silyl)amin<sup>[77]</sup>

Die Ausgangsverbindung zur Synthese der Zielverbindung V ist das 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclo-1,3,5-trisil-2,4,6-triazan I. Dieses wird nach **P. Geymayer** und **E. G. Rochow** sowie **U. Wannagat** durch die Umsetzung mit Dichlor-dimethyl-silan überführt in das 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyl-disilazan II<sup>[78],[79]</sup>. Jeweils zwei dieser Disilazan-Moleküle werden bei der Umsetzung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid zur der Verbindung III kondensiert<sup>[78],[79]</sup>. Dieses 2,4-Bis(chlor-dimethyl-silyl)-1,1,3,3-tetramethyl-cyclo-1,3-disil-2,4-diazan wird nach **U. Wannagat** und **E. Bogusch** mit Chlorwasserstoff zur Reaktion gebracht. Dabei wird das Tris(chlor-dimethyl-silyl)amin IV erhalten<sup>[77]</sup>. Diese Verbindung wird mit Dimethylamin zur Zielverbindung V umgesetzt<sup>[77]</sup>. Die Ausbeuten der ersten beiden Reaktionen liegen in der Größenordnung von 70% der Theorie. Bei den letzten beiden Reaktionen werden Ausbeuten um 80% erzielt.

Das Tris(dimethyl-dimethylamino-silyl)amin ist ein Feststoff. Sein Schmelzpunkt wird mit 84 °C bis 85 °C angegeben, der Siedepunkt wird mit 100 °C / 0,6 mm Hg beziffert<sup>[77]</sup>.

## 2.2 Amin- und / oder azid-substituierte Monosilane

Nicht nur aminosilyl-substituierte Amine kommen als potentielle Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid in Betracht. Auch Monosilane, die mehr als einfach mit Amino-, Azido- und dergleichen Gruppen substituiert sind, sollten hierfür geeignet sein.

Ein Beispiel für solche Verbindungen ist das Tris(dimethylamino)silan. Diese Verbindung ist im Jahre 1964 von **B. J. Aylett** und **L. K. Peterson** erstmalig dargestellt worden<sup>[80]</sup>. Ihre Synthese gelingt durch die Umsetzung von Trichlorsilan mit Dimethylamin entsprechend der Gl. 10<sup>[80]</sup>. Soweit der zitierten Literaturstelle zu entnehmen ist, wird die Umsetzung bei RT in der Gasphase durchgeführt.



Die flüssige Phase des Reaktionsansatzes enthält nach einer Stunde 5,87 Teile Stickstoff auf 1 Teil Silicium. Dieser Beobachtung zufolge beträgt die Ausbeute über 95% der Theorie. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang, daß ein zehnfacher Überschuß an Dimethylamin eingesetzt worden ist.

Das Tris(dimethylamino)silan ist eine farblose Flüssigkeit. Es erstarrt bei einer Temperatur zwischen -89 °C und -91 °C. Ein Siedepunkt läßt sich unter Normaldruck nicht bestimmen. Der Grund hierfür ist, daß sich die Verbindung mit zunehmender Wärmeeinwirkung in einem zunehmenden Maße zersetzt. Aus Dampfdruckmessungen haben die Autoren den Siedepunkt des Tris(dimethylamino)silans unter Normaldruck auf 142 °C extrapoliert<sup>[80]</sup>.

### 3 Berücksichtigung weiterer Kriterien

#### 3.1 Finanzieller Aspekt

Im Rahmen der Suche nach Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid ist in Kapitel B V 2 eine Vorauswahl getroffen worden. Sofort erhebt sich die Frage, welche dieser Verbindungen die kostengünstigere Alternative darstellt.

Die Höhe des Preises einer Chemikalie wird einesteils vom Ausmaß des Arbeits- und somit Zeitaufwandes bestimmt, der für ihre Herstellung erbracht wird. Außerdem gehen die Kosten für Ausgangssubstanzen mit in ihren Preis ein. Werden bei der Herstellung dieser Chemikalie ausschließlich Bulkchemikalien eingesetzt, dominiert die Höhe des Arbeitsaufwandes diesen Preis. Als potentielle CVD-Precursoren werden daher die Verbindungen favorisiert, die nach Möglichkeit beide der folgenden Kriterien erfüllen:

- wenig arbeits- / zeitaufwendige Herstellung
- billige Ausgangssubstanzen

Sowohl das Tris(dimethyl-dimethylamino-silyl)amin wie auch das Tris(dimethylamino)silan werden aus Bulkchemikalien dargestellt. Für jede dieser Verbindungen ist also das Kriterium „billige Ausgangssubstanzen“ erfüllt. Nicht für beide Verbindungen erfüllt ist das Kriterium „wenig arbeits- / zeitaufwendige Herstellung“. Sofort fällt der ungleich längere Syntheseweg des Amins auf. Statt des Tris(dimethylamino)silanes ist als potentielle Precursor-Verbindung ein gleichermaßen amin- und azidsubstituiertes Silan denkbar. Es ist anzunehmen, daß die Synthese einer solchen Verbindung einen zusätzlichen Schritt umfaßt (diese Annahme wird im Verlauf der vorliegenden Arbeit bestätigt). Der Syntheseweg für das Amin ist jedoch auch in diesem Falle bedeutend länger. Die Herstellung des Amins ist folglich arbeits- und damit kostenaufwendiger.

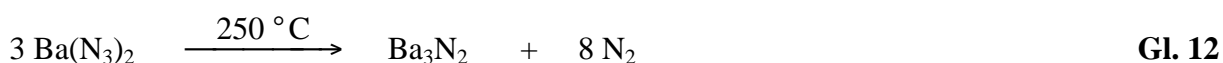
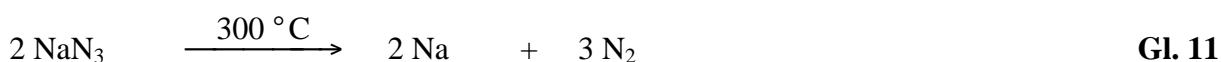
Demnach ist das Tris(dimethylamino)silan die kostengünstigere der zwei zuletzt diskutierten Alternativen. Für die eigenen Überlegungen zur Konzeption von Precursoren für die CVD von Silicium(IV)nitrid bedeutet dies folgendes. Im ersten Schritt dieser Konzeption ist eine erste Auswahl nach chemischen Gesichtspunkten getroffen worden. Als potentielle Precursoren

erscheinen danach „aminosilyl-substituierte Amine“ und „amin- und / oder azid-substituierte Monosilane“ geeignet. Unter Berücksichtigung des finanziellen Aspektes wird eine engere Auswahl getroffen. Im folgenden wird ausschließlich die Alternative „amin- und / oder azid-substituierte Monosilane“ favorisiert.

### 3.2 Gefahrenpotential

Im CVD-Prozeß wird die Zersetzung der Precursor-Moleküle durch eine gezielte Zufuhr von Energie eingeleitet. Nicht selten handelt es sich hierbei um thermische Energie. In welchem Ausmaß diese zugeführt werden kann, hängt besonders von der thermischen Beständigkeit des Substrates ab. Daher erhebt sich die Frage nach Precursor-Verbindungen, deren Moleküle sich bei einer vergleichsweise niedrigen Substrattemperatur zersetzen lassen. Es werden also Verbindungen gesucht, die ein gewisses Maß an Instabilität aufweisen. Allerdings ist mit der durchaus erwünschten Reaktivität ein gewisses Gefahrenpotential verbunden. Bereits bei der Konzeption der Precursor-Verbindung muß dieser Aspekt mit berücksichtigt werden.

Azide weisen als ein wesentliches Kennzeichen die Instabilität gegenüber dem Zerfall unter Abspaltung von elementarem Stickstoff auf<sup>[1]</sup>. Besonders ausgeprägt ist diese Tendenz zur Zersetzung bei Schwermetallaziden wie Blei-, Cadmium-, Quecksilber- und Silberazid. Beim Erhitzen oder bei Stoßeinwirkung detonieren diese. Ausgenutzt wird dieses Verhalten in der Sprengtechnik. So wird das Blei(II)azid zur Initialzündung von Schieß- und Sprengstoffen verwendet. Im Gegensatz zu den mehr kovalent aufgebauten Schwermetallaziden sind die eher salzartig aufgebauten Azide der Alkali- und Erdalkalimetalle schmelzbar. Beim Erhitzen geben sie erst ab Temperaturen von 200 °C Stickstoff ab. Die Zersetzung der Azide von Natrium und Barium verläuft entsprechend der Gleichungen Gl. 11 und Gl. 12.





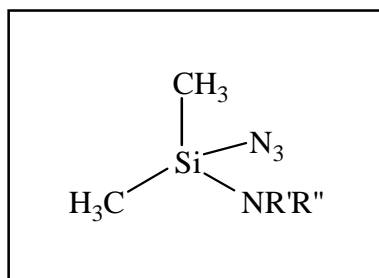
Ähnlich große Unterschiede in der Zersetzungsneigung weisen Verbindungen aus der Klasse der Azidosilane auf. Die Zersetzungsneigung dieser Verbindungen ist abhängig von der Zahl der Azido-Substituenten, die an das Siliciumatom gebunden sind. So hat **W. Sundermeyer** eindringlich vor der Isolierung von Triazido-methyl-silan auf dem Wege der Destillation gewarnt<sup>[81]</sup>. Es kann dabei ohne Änderung der äußeren Bedingungen zu einer Detonation kommen. Bei den ein- und zweifach azidsubstituierten Silanen hingegen wird ein derartiges Verhalten nicht beobachtet.

Welche Bedeutung haben diese Fakten für die eigenen Überlegungen zur Konzeption von CVD-Precursoren? Auf der einen Seite ist eine gewisse Instabilität der Precursor-Verbindung erwünscht. Demnach sollten Azidosilane als CVD-Precursoren ideal sein. Allerdings sollten auf jeden Fall die Erfahrungen von **W. Sundermeyer** berücksichtigt werden<sup>[81]</sup>. Es ist deshalb geplant, lediglich eine Azidogruppe an das Siliciumatom des Precursor-Moleküls zu binden. Gemäß der Überlegungen in Kapitel B V 2 sollen jedoch mindestens zwei Stickstoffatome an das Siliciumatom des Precursor-Moleküles gebunden sein. Deshalb wird beabsichtigt, eine Aminofunktion an dieses Atom zu binden. Diese soll eine Alkyl- oder Dialkylaminogruppe sein.

#### 4 Auswahl einer Verbindungsklasse

Die vorausgegangenen Überlegungen zur Entwicklung potentieller Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid haben folgendes Ergebnis. Nach chemischen Gesichtspunkten erscheinen „aminosilyl-substituierte Amine“ sowie „amin- und / oder azid-substituierte Monosilane“ zur CVD geeignet. Nach der zusätzlichen Berücksichtigung des finanziellen Aspektes wird für den weiteren Verlauf der Konzeption lediglich die zweite dieser Alternativen favorisiert. Im Hinblick auf eine gefahrlose Handhabbarkeit des Precursors wird nur eine Azidofunktion pro Precursor-Molekül angestrebt. Eine (di)alkylsubstituierte Aminogruppe wird als eine weitere Stickstoff-haltige Gruppe in das Precursor-Molekül eingeführt. Ein Precursor für CVD von Silicium(IV)nitrid sollte also die Einheit  $\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NR}'\text{R}'')$  ( $\text{R}' = \text{H}$  oder Alkyl,  $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ ) enthalten. Dies ist der Fall beispielsweise bei den Amino-azido-silanen, also Verbindungen vom Typus  $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NR}'\text{R}'')$  ( $\text{R}' = \text{H}$  oder Alkyl,  $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ ).

Allerdings sind Silicium-Wasserstoff-Verbindungen mehr oder minder luftempfindlich. Eine Verbindung mit zwei oder mehr Silicium-Wasserstoff-Bindungen kann pyrophor sein. Das Augenmerk richtet sich deshalb auf die entsprechenden Methyl-Verbindungen, also auf die Verbindungen vom Typus  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NR}'\text{R}'')$  ( $\text{R}' = \text{H}$  oder Alkyl,  $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ ). In diesem Zusammenhang wird eine Anmerkung zur Nomenklatur angebracht. Ungeachtet der Art der Reste  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  werden diese Verbindungen als Amino-azido-dimethyl-silane bezeichnet. Für diese Verbindungen gilt die in Abb. 4 gezeigte allgemeine Strukturformel. Der Formel liegt die Annahme zugrunde, daß das Siliciumatom tetraedrisch koordiniert ist.

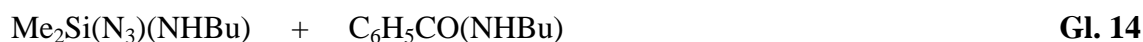
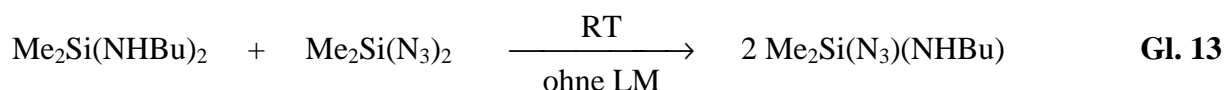


**Abb. 4:** Strukturformel für Verbindungen aus der Klasse der Amino-azido-dimethyl-silane (Annahme tetraedrischer Koordination;  $\text{R}' = \text{H}$  oder Alkyl,  $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ )

## VI Alkylsubstituierte Amino-azido-dimethyl-silane

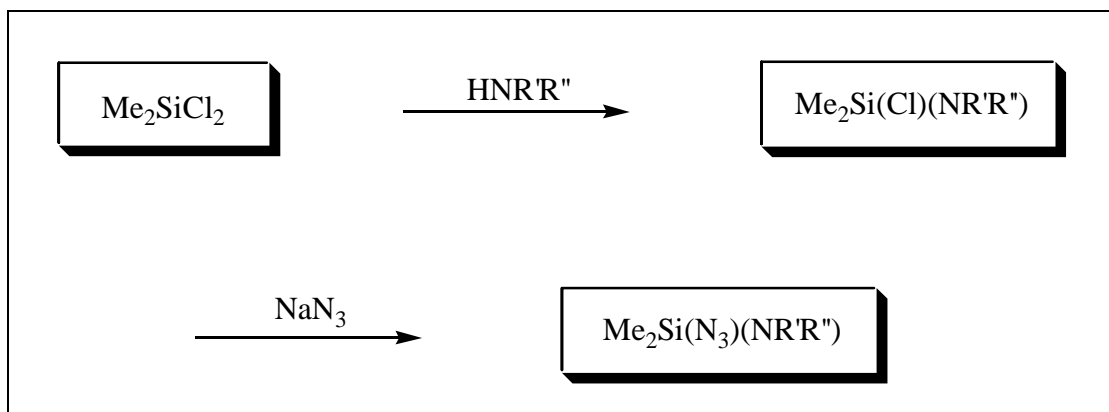
### 1 Allgemeines

In der Literatur wird die Darstellung lediglich einer Verbindung dieses Typs beschrieben. Bei dieser Verbindung handelt es sich um das Azido-butylamino-dimethyl-silan. Dieses konnte im Jahre 1965 von **K. Rühlmann et al.** erstmalig dargestellt werden<sup>[82]</sup>. In 100%iger Ausbeute entsteht es bei der Umsetzung von Bis(butylamino)-dimethyl-silan mit Diazido-dimethyl-silan gemäß Gl. 13. Desweiteren wird es als Produkt der Reaktion von Bis(butylamino)-dimethyl-silan mit Benzazid  $C_6H_5CON_3$  nach Gl. 14 in 82%iger Ausbeute erhalten.



Es wird versucht, weitere Verbindungen aus der Klasse der alkylsubstituierten Amino-azido-dimethyl-silane darzustellen. Auf diese Weise wird die Möglichkeit ergriffen, eine bislang offenbar wenig beachtete Verbindungsklasse präparativ zu erschließen. Ferner bietet es sich an, die Verbindungen dieser Klasse vergleichend zu charakterisieren.

Nachfolgend wird der Syntheseweg vorgestellt, welcher zur Darstellung der Amino-azido-dimethyl-silane beschritten wird (vergl. Abb. 5 (Seite 52)). An dieser Stelle wird folgendes angemerkt. In der vorliegenden Arbeit wird die Formel  $HNR'R''$  als allgemeine Schreibweise für Amine verwendet.



**Abb. 5:** Syntheseweg für die Darstellung der Amino-azido-dimethyl-silane

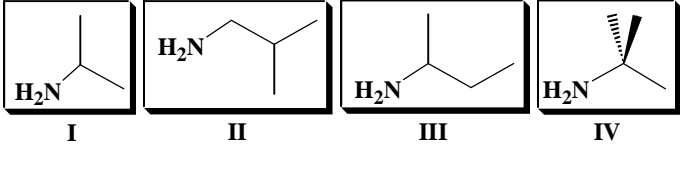
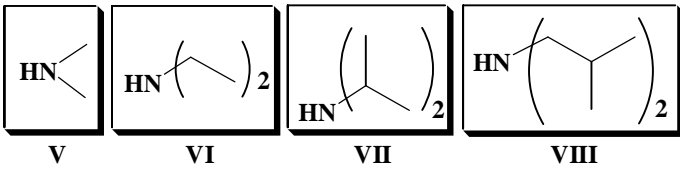
(R' = H oder Alkyl, R'' = Alkyl)

Im ersten Syntheseschritt wird Dichlor-dimethyl-silan mit einem Amin umgesetzt. Sowohl primäre als auch sekundäre Amine kommen dazu in Betracht. Im Hinblick auf den möglichen Einsatz der Amino-azido-dimethyl-silane zur CVD von Silicium(IV)nitrid sind jedoch nicht beliebige Amine von Interesse. Das Augenmerk richtet sich besonders auf Amine mit einem geringen Gehalt an Kohlenstoff. Eine Übersicht über die eingesetzten Amine gibt die Tab. 3 (Seite 53).

Die Stoffmenge desamins wird derart gewählt, daß eines der zwei Chloratome im Dichlor-dimethyl-silan durch eine Aminofunktion ersetzt wird. Dabei wird ein Amino-chlor-dimethyl-silan erhalten. Die Verbindungen dieser Klasse sind zwar größtenteils literaturbekannt. Aber auch im Falle dieser Verbindungsklasse bietet sich die Möglichkeit, Verbindungen erstmalig darzustellen. Die Synthese der Amino-chlor-dimethyl-silane wird ausführlich beschrieben in Kapitel B VI 3.

Das Amino-chlor-dimethyl-silan wird im zweiten Syntheseschritt mit Natriumazid umgesetzt. Hierbei wird das Chloratom dieses Silanes durch die Azidogruppe ausgetauscht. Im Kapitel B VI 4 erfolgt eine Diskussion der Darstellung der Amino-azido-dimethyl-silane.

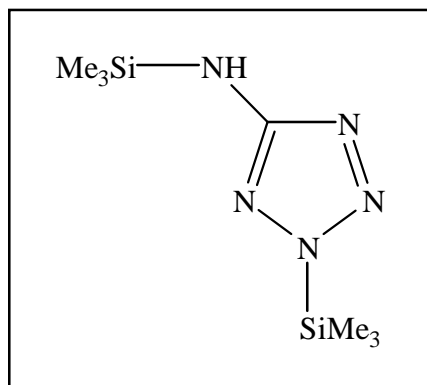
**Tab. 3:** Kombinationen von R' und R'' der Amine HNR'R'' zur Synthese der alkylsubstituierten Amino-azido-dimethyl-silane

	R'	R''		
primäre Amine	H	i-Pr	<b>I</b>	
	H	i-Bu	<b>II</b>	
	H	s-Bu	<b>III</b>	
	H	t-Bu	<b>IV</b>	
sekundäre Amine	Me	Me	<b>V</b>	
	Et	Et	<b>VI</b>	
	i-Pr	i-Pr	<b>VII</b>	
	i-Bu	i-Bu	<b>VIII</b>	

## 2 Zur Darstellung der Azidosilane

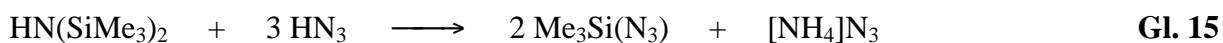
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen azidsubstituierte Silane dargestellt werden. In der Literatur werden mehrere Synthesewege zur Darstellung von Azidosilanen angegeben. Dies sind zum einen Reaktionen in Lösemitteln wie Ethern. Außerdem werden lösemittelfreie Umsetzungen sowie Reaktionen in Salzschnmelzen beschrieben. Angesichts dieser Vielfalt empfiehlt sich zur Orientierung ein kurzer Überblick über die präparative Erschließung des Gebietes der Azidosilane.

Als erstes siliciumorganisches Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure ist das Azido-trimethylsilan erhalten worden. Die erstmalige Darstellung dieses Silanes gelang **L. Birkofer et al.** im Jahre 1962 durch die Thermolyse des in Abb. 6 (Seite 54) gezeigten Tetrazolderivates<sup>[83]</sup>. Letzteres wird aus 1-Amino-tetrazol und 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-disilazan mit einer Ausbeute von 60% dargestellt.



**Abb. 6:** Tetrazolderivat zur Synthese von Azido-trimethyl-silan nach **L. Birkofer et al.**<sup>[83]</sup>

**L. Birkofer et al.** haben das Azido-trimethyl-silan desweiteren aus wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure und 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-disilazan erhalten<sup>[83]</sup>. Diese Reaktion verläuft entsprechend Gl. 15. Bei dieser Umsetzung entsteht die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 62% der Theorie.



Noch im Jahre 1962 sind drei weitere Verfahren zur Darstellung von Azidosilanen vorgestellt worden. Diesen Verfahren liegt die Umsetzung von Chlorsilanen mit Alkalimetallaziden bzw. Azido-trimethyl-silan zugrunde. Eine weitere Methode zur Darstellung von Azidosilanen ist im Jahre 1965 veröffentlicht worden. Bei den Umsetzungen nach dieser Methode wird von Diaminosilanen ausgegangen. Azidosilane werden also im wesentlichen erhalten aus:

- Chlorsilanen und Alkalimetallaziden in etherischer Lösung<sup>[84],[85]</sup>
- Chlorsilanen und Natriumazid in einer Salzschnmelze<sup>[81]</sup>
- Chlorsilanen und Azido-trimethyl-silan<sup>[81]</sup>
- Diaminosilanen und Carbonsäureaziden bzw. (Di-)Azidosilanen<sup>[82]</sup>

Nachfolgend werden die einzelnen Verfahren kurz vorgestellt.

## 2.1 Umsetzung von Chlorsilanen mit Alkalimetallaziden in etherischer Lösung

Für diese Methode werden zwei Beispiele angeführt. Zum einen ist dies die Darstellung von Azido-triphenyl-silan nach **R. West** und **J. S. Thayer**<sup>[84]</sup>. Hierzu werden Chlor-triphenyl-silan und Natriumazid in THF vorgelegt. Aluminium(III)chlorid wird als Katalysator hinzugegeben. Die Mischung wird zum Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht das Azido-triphenyl-silan in einer Ausbeute um 90%. Ähnlich wird nach **N. Wiberg et al.** verfahren<sup>[85]</sup>. Statt Natriumazid wird Lithiumazid im Überschuß verwendet. Auf den Zusatz eines Katalysators wird verzichtet. Der Ansatz wird 24 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Hierbei bildet sich das Azido-triphenyl-silan in quantitativer Reaktion.

## 2.2 Umsetzung von Chlorsilanen mit Natriumazid in einer Salzschnmelze

**W. Sundermeyer** konnte in einer Salzschnmelze Verbindungen von Kohlenstoff bzw. Silicium und Pseudohalogenen darstellen<sup>[86]</sup>. Diese Synthesemethode ließ sich auf die Darstellung der Azidosilane übertragen<sup>[81]</sup>. Bei den Umsetzungen nach dieser Methode wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß geschmolzene Salze als Löse- bzw. Suspensionsmittel für Natriumazid besonders geeignet sind.

Für die Darstellung von Azidosilanen nach **W. Sundermeyer** wird eine wasserfreie Schmelze aus 54 Molprozent Zink(II)chlorid und 46 Molprozent Kaliumchlorid hergestellt<sup>[81]</sup>. In diese Schmelze wird Natriumazid eingerührt. Bei einer Temperatur der Schmelze zwischen 230 °C und 250 °C (Eutektikum: 228 °C) wird ein Chlorsilan durch die Schmelze geleitet. Hierbei entsteht das entsprechende Azidosilan in Ausbeuten um 70%.

## 2.3 Umsetzung von Chlorsilanen mit Azido-trimethyl-silan

Die erste lösemittelfreie Synthesemethode zur Darstellung der Azidosilane geht ebenfalls auf **W. Sundermeyer** zurück<sup>[81]</sup>. Für eine derartige Umsetzung werden ein Chlorsilan und Azido-trimethyl-silan vorgelegt. Aluminium(III)chlorid wird als Katalysator hinzugegeben. Beim Erwärmen des Ansatzes entstehen das betreffende Azidosilan sowie Chlor-trimethyl-silan.

Letzteres wird kontinuierlich abdestilliert. Quasi frei von Verunreinigungen bleibt das Azidosilan zurück. Die Umsetzung ist nahezu quantitativ.

#### 2.4 Umsetzung von Diaminosilanen mit Carbonsäureaziden bzw. (Di-)Azidosilanen

Nach **K. Rühlmann** weisen Azidosilane, welche nach einer der bereits erwähnten Methoden dargestellt werden, einen zu geringen Grad an Reinheit auf<sup>[82]</sup>. **K. Rühlmann** hat aus diesem Grunde eine weitere Methode zur Darstellung von Azidosilanen eingeführt. Es zeigt sich bei näherer Betrachtung, daß diese Methode der von **W. Sundermeyer** beschriebenen ähnlich ist (vergl. Kapitel B VI 2.3).

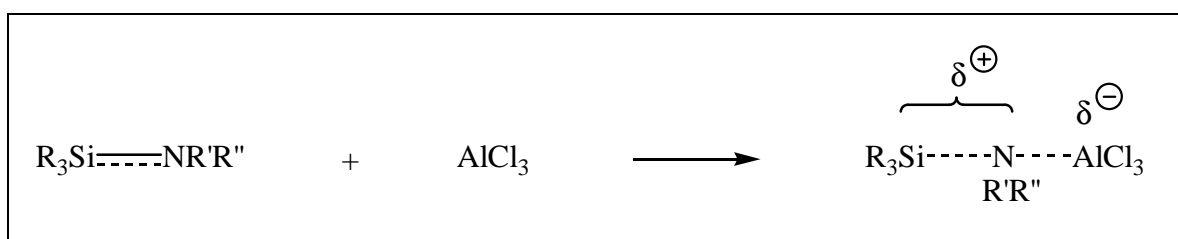
Nach der Methode von **K. Rühlmann** werden Azidosilane durch lösemittelfreie Umsetzung von Aminosilanen mit Carbonsäureaziden erhalten. Als solches wird in der Regel Benzazid verwendet. Aluminium(III)chlorid kommt als Katalysator zum Einsatz. Bei Raumtemperatur verläuft die Umsetzung binnen einer Stunde quantitativ. Im Einzelfall sind Temperaturen bis maximal 60 °C notwendig. In hoher Reinheit wird das betreffende Azidosilan erhalten. Als ein Beispiel für Umsetzungen nach dieser Methode ist bereits Gl. 14 (Seite 51) angeführt worden.

Eine Variante dieser Methode ist die Umsetzung von Diaminosilanen mit (Di-)azidosilanen. Es wird auf Gl. 13 (Seite 51) als ein Beispiel für solche Umsetzungen verwiesen. Derartige Reaktionen verlaufen lösemittelfrei. Sie liefern die Zielverbindung in nahezu 100%iger Ausbeute sowie in hoher Reinheit.

In der Mehrzahl der Reaktionen zur Synthese der Azidosilane wird Aluminium(III)chlorid als Katalysator eingesetzt. Es liegt nahe zu hinterfragen, auf welche Weise diese Verbindung in das Reaktionsgeschehen eingreift. Eine Antwort auf diese Frage bietet **K. Rühlmann** an<sup>[82]</sup>. Als Beispiel wird die Umsetzung eines Aminosilanes zum betreffenden Azidosilan betrachtet. Das Aluminium(III)chlorid wechselwirkt als Lewis-Säure mit dem Stickstoffatom der Aminofunktion dieses Silanes. Dadurch wird die  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung zwischen diesem Stickstoffatom und dem Siliciumatom geschwächt. Zudem erhält das Aminosilan eine positive Teilladung in der Nähe der Silicium-Stickstoff-Bindung. Somit ist das Siliciumatom für ein Nucleophil leichter angreifbar. Die Annäherung des Azid-Ions wird also erleichtert. Insgesamt gesehen begünstigt



der Katalysator den Austausch der Aminogruppe gegen die Azidogruppe. Zur Illustration wird auf Abb. 7 verwiesen.

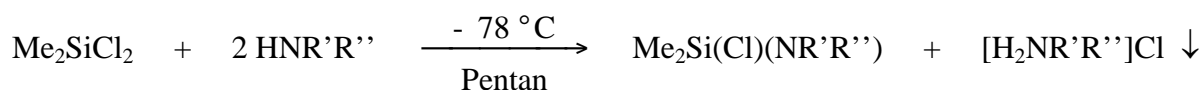


**Abb. 7:** Deutung der Katalyse-Eigenschaft von Aluminium(III)chlorid bei der Darstellung von Azidosilanen aus Aminosilanen nach **K. Rühlmann**<sup>[82]</sup>

### 3 Alkylsubstituierte Amino-chlor-dimethyl-silane

#### 3.1 Allgemeines zur Synthese

Die alkylsubstituierten Amino-azido-dimethyl-silane werden auf einem selbst entwickelten Syntheseweg erhalten (vergl. Kapitel B VI 1). Gemäß dieses Syntheseweges werden zunächst die jeweiligen Amino-chlor-dimethyl-silane dargestellt. Zur Synthese dieser Verbindungen wird Dichlor-dimethyl-silan entsprechend Gl. 16 mit einem primären oder sekundären Amin umgesetzt. Dies erfolgt bei -78 °C in Pentan.



R' = H oder Alkyl, R'' = Alkyl

**Gl. 16**

Die ersten eigenen Versuche zur Darstellung der Amino-chlor-dimethyl-silane orientierten sich an Synthesevorschriften von **K. Rühlmann** und **M. Mansfeld** sowie **U. Wannagat** und **G. Schreiner**<sup>[87],[88]</sup>. Eingesetzt wurden jeweils ½ mol Dichlor-dimethyl-silan und 1 mol eines

Amins. Das Dichlor-dimethyl-silan wurde in einem 2-L-Dreihalskolben in Pentan vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurde unter Rühren binnen einer halben Stunde eine Lösung des Amins in Pentan zugetropft. Das Gesamtvolumen der zugetropften Lösung betrug jeweils 500 mL. Bei der Umsetzung entstand das entsprechende Ammoniumchlorid als überaus voluminöser weißer Niederschlag. Es war so gut wie unmöglich, den Kolbeninhalt zwecks Isolierung der Zielverbindung zu filtrieren. Daher wurden die Ansätze verworfen.

Den weiteren Experimenten zur Darstellung der Amino-chlor-dimethyl-silane wurde eine Synthesevorschrift von **S. S. Washburne** und **W. R. Peterson** zugrunde gelegt<sup>[89]</sup>. Im wesentlichen entspricht diese Synthesevorschrift den beiden zuvor zitierten. Allerdings wird mit -50 °C eine bedeutend niedrigere Reaktionstemperatur gewählt. Bei den Experimenten dieser Versuchsreihe fielen die Ammoniumchloride feinkörniger an.

Ermuntert durch die bislang erzielten Erfolge wurde versucht, die Synthese der Amino-chlor-dimethyl-silane weiter zu optimieren. Ein Faktor von großer Bedeutung wird in der Literatur nicht berücksichtigt. Dies ist die Art, auf die die Reaktionspartner zusammengegeben werden. Die Lösung des Amins muß in möglichst kleinen Portionen in den Reaktionskolben gegeben werden. Als optimal hat sich eine Tropfgeschwindigkeit von einem Tropfen Aminlösung pro drei Sekunden herausgestellt. Dann entstehen die Ammoniumchloride in Form feiner Pulver. Eine solche Konsistenz des Niederschlages wirkt sich positiv auf den Reaktionsverlauf aus. Die Aufschlammung eines feinen Pulvers läßt sich gut rühren. Je besser ein Reaktionsansatz durchmischt wird, desto geringer ist die Gefahr einer lokal zu hohen Konzentration eines Reaktanden.

Die Umsetzung wird bei -78 °C statt bei -50 °C durchgeführt. Auf die Ausbeute hat diese Maßnahme keinen Einfluß. Allerdings ist diese Temperatur leichter einzustellen. Hierzu wird festes Kohlendioxid in Isopropanol eingetragen, bis ein Bodensatz entsteht.

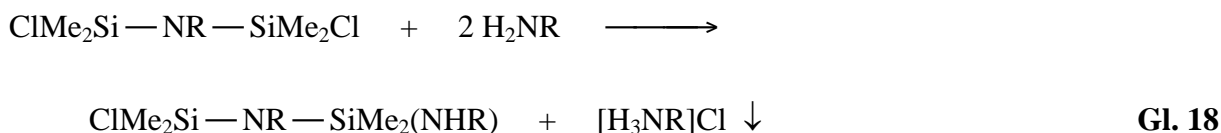
Ist das Zutropfen beendet, wird der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Es stellt sich die Frage, ob der Ansatz zur Erhöhung der Ausbeute zum Rückfluß erhitzt werden soll. Im Falle der Synthese eines Amino-chlor-dimethyl-silanes ist von einem derartigen Schritt abzuraten. Es besteht die Gefahr, daß der Kolbeninhalt beim Erwärmen eine grobkörnigere Konsistenz annimmt. Dies kann soweit gehen, daß eine Filtration des Kolbeninhaltes quasi unmöglich ist.

Zur Isolierung der Zielverbindung wird der Kolbeninhalt filtriert. Der Filtrerrückstand besteht zum einen aus dem jeweiligen Ammoniumchlorid. Ferner enthält er nicht geringe Mengen der

Zielverbindung, die dem Ammoniumchlorid anhaften. Der Filterkuchen muß daher sorgfältig gewaschen werden. Hierzu wird Pentan verwendet.

Das Filtrat und die beim Waschen des Filterkuchens erhaltene Lösung werden vereinigt. Aus den kombinierten Lösungen wird unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur das Lösemittel entfernt. Zurück bleibt eine meist leicht gelbliche Flüssigkeit. Diese wird im Vakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei wird die Zielverbindung als eine klare farblose Flüssigkeit erhalten. Im einzelnen beschrieben ist die Darstellung der Amino-chlor-dimethyl-silane ab dem Kapitel B VI 3.2.

Die einfach alkylsubstituierten Amino-chlor-dimethyl-silane unterliegen nach **U. Wannagat** und **G. Schreiner** dem Zerfall<sup>[90]</sup>. Dieser erfolgt entsprechend Gl. 17 und Gl. 18 unter Bildung der Alkylammoniumchloride.



R = Alkyl

Die Zersetzung der Verbindungen ist nach o. g. Autoren bei Temperaturen zwischen 40 °C und 70 °C „merklich“. Näher quantifiziert wird das Ausmaß der Zersetzung allerdings nicht. Verbindungen mit kleinen Alkylgruppen unterliegen der Zersetzung in größerem Maße als solche mit großen Alkylgruppen. Dieser Befund läßt sich folgendermaßen deuten. Durch die Alkylgruppe wird das Wasserstoffatom der Aminofunktion räumlich abgeschirmt. Der Effekt ist umso geringer, je weniger voluminös die Alkylgruppe ist. Eine geringere Abschirmung des Wasserstoffatoms führt dazu, daß dieses leichter angegriffen werden kann.

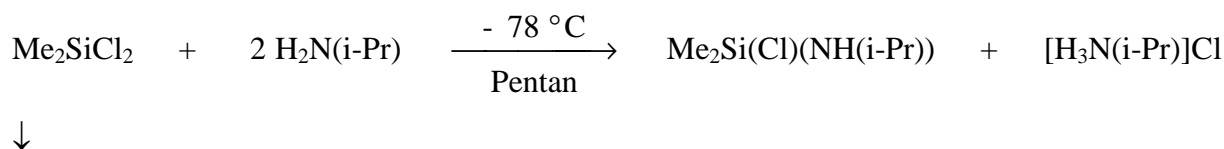
Das Chlor-dimethyl-methylamino-silan ist bislang nicht dargestellt worden. Gleiches gilt für die entsprechende Ethylamino-Verbindung. Diese beiden Verbindungen sind möglicherweise nicht hinreichend stabil. Hierzu wird folgende Beobachtung mitgeteilt. Im Jahre 1965 haben

**U. Wannagat** und **G. Schreiner** Dichlor-dimethyl-silan mit Methylamin umgesetzt<sup>[90]</sup>. Als ein Produkt dieser Reaktion wird nach Gl. 16 (Seite 57) das Chlor-dimethyl-methylamino-silan erwartet. Statt dieser Verbindung entstehen jedoch 1,1,2,3,3,4,5,5,6-Nonamethyl-cyclo-trisilazan, das 1,3-Dichlor-1,1,2,3,3-pentamethyl-disilazan sowie Methylammoniumchlorid. Dieses Resultat verwundert auf den ersten Blick. Allerdings läßt es sich auf einfache Weise interpretieren. Es wird angenommen, daß das Chlor-dimethyl-methylamino-silan zunächst nach Gl. 16 (Seite 57) entstanden ist. Als einfach alkylsubstituiertes Amino-chlor-dimethyl-silan unterliegt es jedoch der Zersetzung. Diese verläuft gemäß Gl. 17 und Gl. 18 (Seite 59) oder auf vergleichbare Weise. Da auf die Zielverbindung kein Hinweis erhalten wird, ist auf eine hohe Zerfallsgeschwindigkeit zu schließen. Diese Annahme ist plausibel, die Methylgruppe der Aminofunktion hat einen lediglich geringen Abschirmeffekt.

Für jeden präparativ arbeitenden Chemiker ist es überaus reizvoll, sich an der Darstellung von solchen möglicherweise instabilen Verbindungen zu versuchen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch auf Versuche zur Darstellung von Chlor-dimethyl-methylamino-silan verzichtet. Desweiteren wird von Experimenten zur Synthese der entsprechenden Ethylamino-Verbindung abgesehen. Der Grund hierfür ist, daß die Suche nach Precursoren zur CVD von Silicium(IV)nitrid den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet. Daher beginnt die präparative Arbeit mit der Synthese von Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan als erstem Glied der Reihe einfach alkylsubstituierter Amino-chlor-dimethyl-silane.

### 3.2 Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan

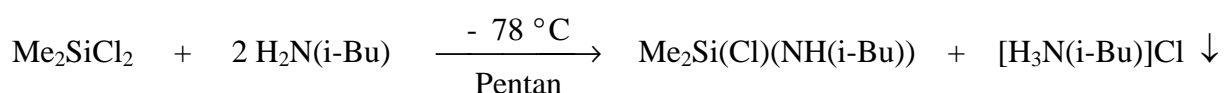
Die erstmalige Darstellung von Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan gelang **U. Wannagat** und **G. Schreiner**<sup>[88]</sup>. Die Autoren haben die Zielverbindung aus Dichlor-dimethyl-silan und Isopropylamin erhalten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist eine eigene Reaktionsvorschrift zur Darstellung alkylsubstituierter Amino-chlor-dimethyl-silane entwickelt worden (vergl. Kapitel B VI 3.1). Diese Vorschrift basiert auf derjenigen, welche von **U. Wannagat** und **G. Schreiner** angegeben wurde<sup>[88]</sup>. Entsprechend dieser eigenen Synthesevorschrift wird die Umsetzung bei -78 °C in Pentan durchgeführt (vergl. Gl. 19).

**Gl. 19**

Der Reaktionsansatz wird auf die beschriebene Weise aufgearbeitet (vergl. Kapitel B VI 3.1). Hierbei wird die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 46%, bezogen auf Dichlor-dimethylsilan, erhalten. Dies ist ein typischer Wert für die Ausbeute, die bei den eigenen Versuchen zur Darstellung der Amino-chlor-dimethyl-silane erzielt wird. In der Literatur wird für die Ausbeute an Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan ein Wert von 75% angegeben<sup>[88]</sup>. Die Ausbeute für Reaktionen zur Darstellung der Amino-chlor-dimethyl-silane wird in der Literatur meist mit einem Wert in dieser Größenordnung beziffert.

**3.3 Chlor-isobutylamino-dimethyl-silan**

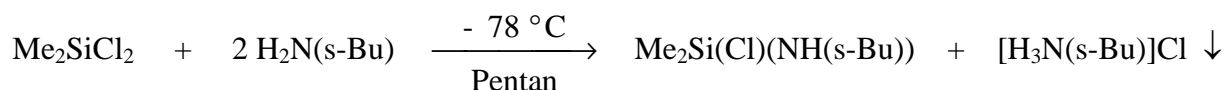
Die erstmalige Darstellung der Zielverbindung gelang **U. Wannagat** und **G. Schreiner**<sup>[88]</sup>. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt ihre Darstellung analog zur Darstellung von Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan (vergl. Kapitel B VI 3.2). Zu ihrer Synthese werden Dichlor-dimethyl-silan und Isobutylamin bei -78 °C in Pentan umgesetzt (vergl. Gl. 20).

**Gl. 20**

Die Zielverbindung entsteht mit einer Ausbeute von 44%, bezogen auf Dichlor-dimethylsilan.

**3.4 sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die erstmalige Darstellung von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan. Diese Verbindung wird entsprechend der Gl. 21 aus Dichlor-dimethyl-silan und sec.-Butylamin erhalten. Die Reaktion erfolgt bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Pentan.

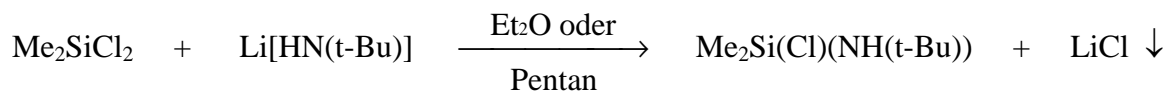


### Gl. 21

Der Siedepunkt von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan liegt bei  $64\text{ }^{\circ}\text{C}$  / 60 mbar. Bezogen auf Dichlor-dimethyl-silan, beträgt die Ausbeute bei der Synthese dieser Verbindung 48% der Theorie. Dieser Wert für die Ausbeute liegt beträchtlich unter den Werten, die in der Literatur für andere Amino-chlor-dimethyl-silane angegeben werden. Bezüglich seiner Größenordnung stimmt er jedoch mit den Werten überein, die bei eigenen Experimenten zur Synthese der Amino-chlor-dimethyl-silane erzielt worden sind.

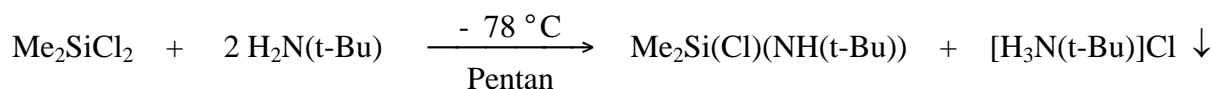
### 3.5 tert.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

**U. Klingebiel** und **A. Meller** gelang die erstmalige Darstellung von tert.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan<sup>[91]</sup>. Sie haben diese Verbindung gemäß Gl. 22 (Seite 63) aus Dichlor-dimethyl-silan und Lithium-tert.-butylamid erhalten. Die Umsetzung gelingt sowohl in Diethylether als auch in Petrolether. Der zitierten Literaturstelle lassen sich keine Angaben über die Wahl der Reaktionstemperatur entnehmen.



Gl. 22

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird zur Synthese der Zielverbindung jedoch nach der eigenen Reaktionsvorschrift verfahren. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wird in Pentan Dichlor-dimethyl-silan mit tert.-Butylamin umgesetzt (vergl. Gl. 23).

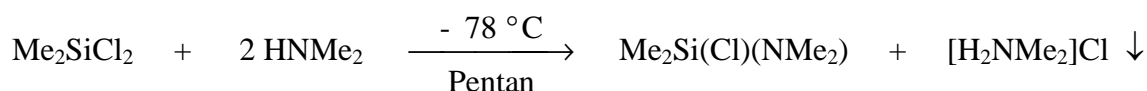


Gl. 23

Die Zielverbindung wird in einer Ausbeute von 54% erhalten. Eine Eigenschaft, welche sie von anderen Amino-chlor-dimethyl-silanen unterscheidet, ist ihr moderartiger Geruch.

### 3.6 Chlor-dimethyl-dimethylamino-silan

Das Chlor-dimethyl-dimethylamino-silan wurde von **S. S. Washburne** und **W. R. Peterson** erstmalig dargestellt<sup>[89]</sup>. Die hierbei zugrunde liegende Reaktionsvorschrift ist bereits erwähnt worden (vergl. Kapitel B VI 3.1). In Anlehnung an diese Vorschrift wurde die Verbindung aus Dichlor-dimethyl-silan und Dimethylamin bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Pentan synthetisiert (vergl. Gl. 24).

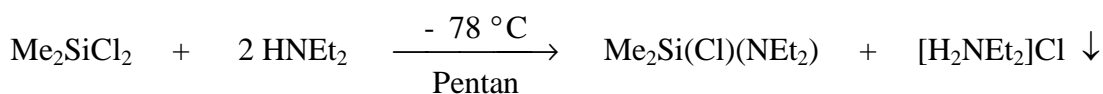


Gl. 24

Elegant gestaltet sich die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes nach beendetem Zutropfen der Aminlösung. Dimethylamin ist bei Raumtemperatur gasförmig. Daher entweicht ein Großteil des nicht abreagierten Dimethylamins aus dem Reaktionsansatz, während dieser auf Raumtemperatur erwärmt wird. Für das Auswaschen des abfiltrierten Feststoffes ist deshalb ein nur geringer Arbeitsaufwand notwendig. Die Zielverbindung entsteht in einer Ausbeute von 43%.

### 3.7 Chlor-diethylamino-dimethyl-silan

Die erstmalige Darstellung dieser Verbindung gelang **U. Wannagat** und **G. Schreiner**<sup>[88]</sup>. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird sie nach der selbst entwickelten Reaktionsvorschrift dargestellt. Hierzu werden Dichlor-dimethyl-silan und Diethylamin gemäß Gl. 25 bei -78 °C in Pentan umgesetzt.



Gl. 25

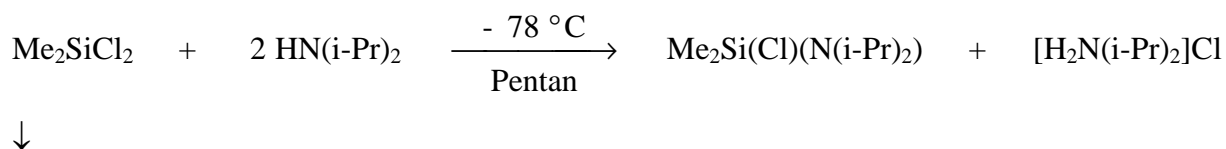
Die Zielverbindung wird in einer Ausbeute von 47% erhalten.

### 3.8 Versuch der Darstellung von Chlor-diisopropylamino-dimethyl-silan

Auch das Chlor-diisopropylamino-dimethyl-silan ist von **U. Wannagat** und **G. Schreiner** erstmalig dargestellt worden<sup>[88]</sup>. Für die Synthese der Amino-chlor-dimethyl-silane werden in der Literatur Ausbeuten angegeben, die in der Regel ungefähr 75% des theoretischen Wertes betragen. Bei der Darstellung der Titelverbindung hingegen haben die Autoren eine Ausbeute von lediglich 37% erzielt. Eine Steigerung der Ausbeute sollte durch 300-stündiges Erhitzen des Reaktionsansatzes zum Rückfluß erreicht werden<sup>[88]</sup>. Der gewünschte Erfolg blieb jedoch aus.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Zielverbindung nach der eigenen Reaktionsvorschrift darzustellen. Hierzu wurde Dichlor-dimethyl-silan nach Gl. 26 bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Diisopropylamin in Pentan umgesetzt.



Reaktionsgleichung nicht gesichert !

**Gl. 26**

Die hierbei gemachten Beobachtungen decken sich mit denen, die bei der Darstellung anderer Amino-chlor-dimethyl-silane gemacht werden (vergl. die Kapitel B VI 3.2 bis B VI 3.7 sowie B VI 3.9).

Zur Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde gemäß der Vorgehensweise verfahren, die in Kapitel B VI 3.1 beschrieben ist. Der Reaktionsansatz wurde zunächst filtriert. Dann wurde versucht, unter vermindertem Druck das Lösemittel aus dem Filtrat zu entfernen. Alternativ hierzu wurde probiert, das Lösemittel unter Normaldruck destillativ abzutrennen. Die zuletzt genannte Methode hat gegenüber ihrer Alternative folgenden Vorteil. Es ist hierbei möglich, Druck und Siedetemperatur genau zu bestimmen. Mit einer konstanten Siedetemperatur von  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein Haltepunkt festgestellt, der auf das Abdestillieren des Lösemittels hinweist. Ungeachtet des Vorgehens zur Abtrennung des Lösemittels blieb eine farblose Flüssigkeit im Filtratkolben zurück. Diese wurde bei einem Druck von etwa 300 mbar einer fraktionierten Destillation unterworfen. Zuerst destillierten Reste des Lösemittels sowie des Amins über. Dann stieg die Siedetemperatur stetig bis auf  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  an. Bis zum Ende der Destillation blieb die Siedetemperatur konstant bei diesem Wert.

Die letzte Destillierfraktion sollte die Zielverbindung enthalten. Jedoch spricht die Höhe der Siedetemperatur dieser Fraktion gegen die Bildung der Zielverbindung nach Gl. 26. Der Siedepunkt der Titelverbindung liegt lt. Literatur zwischen  $61\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $63\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei 9 Torr<sup>[88]</sup>. Ähnliche Werte des Siedepunktes sind für vergleichbare Verbindungen bestimmt worden. So beträgt der Siedepunkt von Chlor-diethylamino-dimethyl-silan  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei 30 mbar. Für die analoge Diisobutylamino-Verbindung ist ein Wert von  $86\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei 25 mbar ermittelt worden. Es

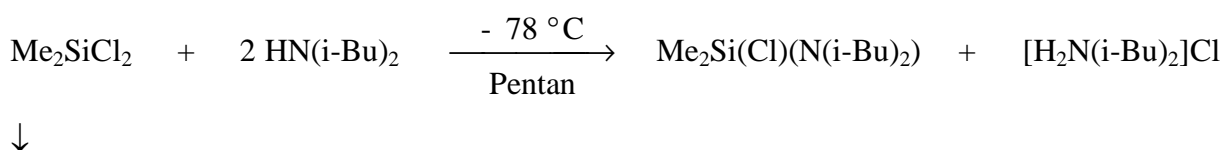
besteht offenbar ein Zusammenhang zwischen der Siedetemperatur solcher Verbindungen und der Größe der Alkylgruppen in der Aminofunktion. Unter der Annahme dieser Tatsache läßt sich die Siedetemperatur der Zielverbindung auf den zitierten Literaturwert extrapolieren.

Um Informationen über die Zusammensetzung dieser Destillierfraktion zu erhalten, wurde diese massenspektrometrisch untersucht. Das erhaltene Massenspektrum war quasi nicht zu interpretieren.

Aus diesem Grunde wurde von weiteren Bemühungen zu Isolierung und Charakterisierung der Zielverbindung abgesehen. Über die Ausbeute für die Darstellung dieser Verbindung läßt sich keine Angabe machen. Auf den geplanten Einsatz von Chlor-diisopropylamino-dimethyl-silan zur Synthese von Azido-diisopropylamino-dimethyl-silan muß verzichtet werden.

### 3.9 Chlor-diisobutylamino-dimethyl-silan

Nicht zuletzt geht die erstmalige Darstellung von Chlor-diisobutylamino-dimethyl-silan auf **U. Wannagat** und **G. Schreiner** zurück<sup>[88]</sup>. Auch diese Verbindung wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach der selbst entwickelten Reaktionsvorschrift dargestellt. Bei -78 °C werden Dichlor-dimethyl-silan und Diisobutylamin in Pentan entsprechend Gl. 27 umgesetzt.



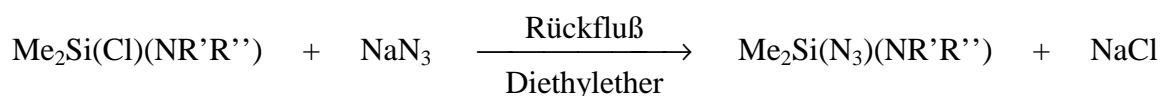
**Gl. 27**

Die Zielverbindung wird mit einer Ausbeute von 51% erhalten. Ihr Geruch erinnert leicht an den von Amylalkohol.

## 4 Alkylsubstituierte Amino-azido-dimethyl-silane

### 4.1 Allgemeines zur Synthese

Es gibt im wesentlichen vier literaturbekannte Synthesemethoden zur Darstellung von Azido-silanen (vergl. Kapitel B VI 2). Eine dieser Methoden geht auf **R. West** und **J. S. Thayer** sowie **N. Wiberg et al.** zurück<sup>[84],[85]</sup>. Ihr Prinzip ist die Umsetzung eines Chlorsilanes mit einem Alkalimetallazid in etherischer Lösung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, nach dieser Synthesemethode die alkylsubstituierten Amino-azido-dimethyl-silane darzustellen. Dies sollte gemäß Gl. 28 durch die Reaktion der alkylsubstituierten Amino-chlor-dimethyl-silane mit Natriumazid erfolgen.



R' = H oder Alkyl, R'' = Alkyl

**Gl. 28**

Reaktion findet nicht statt !

Hierzu wurden in einem 100-mL-Kolben etwa 50 mL Diethylether als Lösemittel vorgelegt. Hinzugegeben wurden 50 mmol eines alkylsubstituierten Amino-chlor-dimethyl-silanes sowie die gleiche Stoffmenge an Natriumazid. Zur Darstellung von Azido-triphenyl-silan verwenden **N. Wiberg et al.** keinen Katalysator (vergl. Kapitel B VI 2.1)<sup>[85]</sup>. Aus diesem Grunde wurde bei den ersten eigenen Experimenten zur Darstellung der Amino-azido-dimethyl-silane vom Einsatz eines Katalysators abgesehen.

Dieser Ansatz wurde eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung des Ansatzes wurde der flüssige Anteil des Kolbeninhaltes abdestilliert. Das Destillat enthielt neben dem Lösemittel lediglich das Amino-chlor-dimethyl-silan. Auf die Bildung des entsprechenden Amino-azido-dimethyl-silanes wurden hingegen keine Hinweise erhalten.

Große Bedeutung für eine chemische Reaktion hat die Größe ihrer „Aktivierungsenergie“. Einem Reaktionsansatz muß mindestens soviel Energie zugeführt werden, wie es dem Betrag der Aktivierungsenergie entspricht. In diesem Falle kann die betreffende Reaktion ablaufen. Dem zuvor beschriebenen Reaktionsansatz zur Darstellung der Amino-azido-dimethyl-silane ist durch das Erhitzen zum Rückfluß thermische Energie zugeführt worden. Offenbar ist diese Energiemenge kleiner gewesen als die Größe der Aktivierungsenergie für diese Reaktion. Zur Planung weiterer Experimente müssen die folgenden zwei Alternativen in Betracht gezogen werden:

- Zusatz eines Katalysators
- höhere Reaktionstemperatur

Wird einem Reaktionsansatz ein Katalysator zugesetzt, resultiert dies in einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie für diese Reaktion. Bei der Darstellung von Azidosilanen wird als Katalysator zumeist Aluminium(III)chlorid verwendet (vergl. Kapitel B VI 2). Die Absenkung der Aktivierungsenergie hat zur Folge, daß dem jeweiligen Reaktionsansatz weniger Energie zugeführt werden muß. Nicht selten äußert sich dies in einer geringeren Reaktionstemperatur. Insbesondere für thermisch wenig beständige Substanzen ist dies von Bedeutung.

Die Alternative zum Einsatz eines Katalysators besteht in der Wahl einer höheren Reaktionstemperatur. In diesem Zusammenhang muß ein wesentlicher Aspekt berücksichtigt werden. Dies ist die Frage nach der thermischen Belastbarkeit sowohl der Reaktanden als auch der Reaktionsprodukte. An dieser Stelle wird auf die Methode zur Synthese von Azidosilanen nach **W. Sundermeyer** verwiesen (vergl. Kapitel B VI 2.2)<sup>[81]</sup>. Zur Darstellung eines Azidosilanes nach dieser Methode wird ein Chlorsilan durch eine etwa 230 °C heiße Salzsäure geleitet. Wie lange das Chlorsilan mit der Schmelze in Kontakt ist, wird nicht mitgeteilt. Die Kontaktzeit übersteigt die Dauer einer Minute vermutlich nicht. Zwar ist diese Zeitspanne nicht groß. Trotzdem ist die thermische Belastung des Silanes während dieser Zeit enorm hoch.

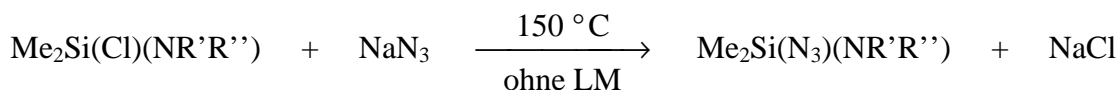
Bei der Planung weiterer Experimente wurde die Alternative „höhere Reaktionstemperatur“ favorisiert. Reaktionstemperaturen oberhalb von 200 °C sind bei Versuchen nach der gerade erwähnten Synthesemethode von **W. Sundermeyer** realisierbar<sup>[81]</sup>. Ein Nachteil ist in diesem Zusammenhang der immense apparative Aufwand solcher Versuche. Weit weniger aufwendig sind Reaktionen nach Synthesevorschriften von **K. Rühlmann** und wieder **W. Sundermeyer** (vergl. Kapitel B VI 2.3 und 2.4)<sup>[81],[82]</sup>.

Solche Reaktionen verlaufen nach dem Prinzip der lösemittelfreien Umsetzung eines Chlor-silanes mit einer Azid-haltigen Verbindung. Wird einem Reaktionsansatz ein Lösemittel wie Diethylether oder THF zugefügt, so wird die Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des Lösemittels bestimmt. Bei Umsetzungen ohne ein derartiges Lösemittel sind im allgemeinen höhere Reaktionstemperaturen möglich. Als Alternative zum gänzlichen Verzicht auf ein Lösemittel böte sich die Verwendung höhersiedender Ether wie „Diglyme“ als Lösemittel an. In diesem Falle kann die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes jedoch problematisch werden. Nämlich besteht die Gefahr, daß das Lösemittel und das entstandene Azidosilan vergleichbare Siedepunkte aufweisen.

Für die Darstellung von Azidosilanen nach der Methode von **W. Sundermeyer** wird Azido-trimethyl-silan als Azidquelle benötigt<sup>[81]</sup>. Zwar ist diese Verbindung eine Flüssigkeit. Somit ist eine gute Durchmischung des Reaktionsansatzes gewährleistet. Das Azido-trimethyl-silan ist jedoch wesentlich teurer als Natriumazid. Bei Reaktionen nach **K. Rühlmann** hingegen wird Benzazid an Stelle von Azido-trimethyl-silan eingesetzt<sup>[82]</sup>. Das betreffende Azidosilan entsteht hierbei in quantitativer Reaktion und hoher Reinheit. Jedoch ist das Benzazid zum einen käuflich quasi nicht zu erwerben. Zum anderen ist es thermisch wenig beständig. Daher muß bei Reaktionen mit Benzazid zwangsläufig ein Katalysator zugesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird zur Darstellung der Amino-azido-dimethyl-silane eine Variante der beiden zuletzt genannten Synthesemethoden angewendet. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine lösemittelfreie Umsetzung. Das jeweilige Amino-chlor-dimethyl-silan wird jedoch mit Natriumazid als Azidquelle umgesetzt. Bewußt werden vergleichsweise hohe Reaktionstemperaturen gewählt. Diese liegen bei 150 °C. Es hat sich herausgestellt, daß der Zusatz eines Katalysators nicht nur nicht notwendig ist. Aluminium(III)chlorid, das einigen Reaktionsansätzen als Katalysator beigemischt wurde, verringert sogar die Ausbeute. Für die

Synthese eines Amino-azido-dimethyl-silanes aus dem jeweiligen Amino-chlor-dimethyl-silan gilt Gl. 29 als allgemeines Reaktionsschema:



R' = H oder Alkyl, R'' = Alkyl

**Gl. 29**

Es wurden in der Regel 100 mmol eines alkylsubstituierten Amino-chlor-dimethyl-silanes mit der gleichen Stoffmenge an Natriumazid umgesetzt. Die Umsetzung gelingt problemlos auch in dem Falle, daß die Ausgangsverbindungen in dreifacher Menge eingesetzt werden. Bei Raumtemperatur werden die Reaktanden zusammengegeben. Unter starkem Rühren wird der Reaktionsansatz auf 150 °C erwärmt. Hierbei findet der Austausch des Chloratoms gegen die Azidogruppe statt. Zwar läßt sich der Fortgang der Reaktion optisch nicht verfolgen. Doch haben die eigenen Experimente gezeigt, daß die Umsetzung nach spätestens einer Stunde beendet ist.

Es besteht eine Abhängigkeit der Reaktionsdauer vom Volumen der Reste R' und R'' der Aminofunktion. Zum Beispiel ist die Reaktion zur Darstellung der Diethylamino-Verbindung bereits nach einer Viertelstunde beendet. Dieser Befund ist leicht zu deuten. Reste R' und R'' mit kleinem Raumanpruch behindern den Austausch des Chloratoms weniger stark als Reste mit großem Volumen.

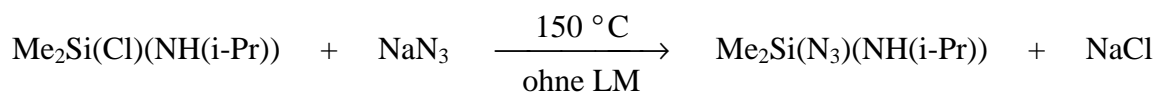
Die Isolierung der Zielverbindung gestaltet sich denkbar einfach. Hierzu wird der flüssige Anteil des Reaktionsansatzes über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Dies geschieht bei vermindertem Druck. Auf diese Weise wird gewährleistet, daß die Zielverbindung thermisch möglichst wenig belastet wird. Zu Beginn der Destillation gelangen ein paar Tropfen des jeweiligen Chlorsilanes in die Vorlage. Danach steigt die Kopftemperatur binnen weniger Minuten stetig an. Vermutlich destilliert eine Mischung aus Ausgangs- und Zielverbindung über. Als dritte Fraktion wird die Zielverbindung in analysenreiner Form erhalten.

Sämtliche Amino-azido-dimethyl-silane, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellt werden konnten, sind klare farblose Flüssigkeiten. Sie sind lediglich unter Inertgasatmosphäre beständig. Wird ein Tropfen einer dieser Verbindungen der Luft ausgesetzt, nimmt er binnen

weniger Sekunden eine gelatineartige Konsistenz an. Es ist bereits erwähnt worden, daß ein wesentliches Kennzeichen der Azide ihre Tendenz zur Zersetzung ist (vergl. Kapitel B V 3.2). In diesem Zusammenhang ist auf die Gefahr hingewiesen worden, die mit Verbindungen wie dem Triazido-methyl-silan verbunden ist<sup>[81]</sup>. Alle Titelverbindungen sind zwecks Reinigung destilliert worden. Somit sind sie einer thermischen Belastung ausgesetzt worden. In keinem Falle hat sich eine dieser Verbindungen bei der Destillation zersetzt. Diese Beobachtung ist erfreulich, insbesondere im Hinblick auf den möglichen Einsatz derartiger Verbindungen zur CVD von Silicium(IV)nitrid. Für verbindungsspezifische Einzelheiten wird auf die Kapitel B VI 4.2 bis B VI 4.8 verwiesen.

#### 4.2 Azido-isopropylamino-dimethyl-silan

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte erstmalig das Azido-isopropylamino-dimethyl-silan dargestellt werden. Die Synthese der Zielverbindung gelang nach der Methode, die in Kapitel B VI 4.1 beschrieben ist. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Isopropylamino-chlor-dimethyl-silan mit Natriumazid entsprechend Gl. 30 umgesetzt. Auf die Verwendung eines Lösemittels sowie auf den Zusatz eines Katalysators wird verzichtet. Die Reaktion findet bei einer Temperatur von 150 °C statt.

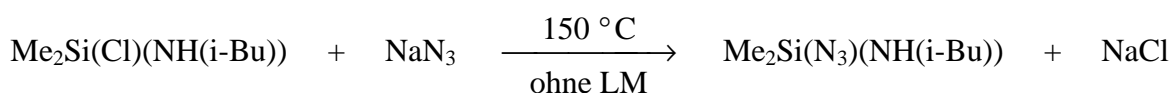


**Gl. 30**

Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt auf die beschriebene Art und Weise (vergl. Kapitel B VI 4.1). Hierbei destilliert die Zielverbindung bei einer Temperatur von 57 °C und einem Druck von 40 mbar in die Vorlage. Die Ausbeute beträgt 87%, auf Isopropylamino-chlor-dimethyl-silan bezogen.

### 4.3 Azido-isobutylamino-dimethyl-silan

Ebenso das Azido-isobutylamino-dimethyl-silan konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig dargestellt werden. Die Synthese der Zielverbindung erfolgt analog zur Darstellung von Azido-isopropylamino-dimethyl-silan (vergl. Kapitel B VI 4.2). Entsprechend Gl. 31 wird die Zielverbindung durch die Umsetzung von Chlor-isobutylamino-dimethyl-silan mit Natriumazid erhalten. Auch in diesem Fall wird auf ein Lösemittel verzichtet. Die Reaktionstemperatur beträgt 150 °C.



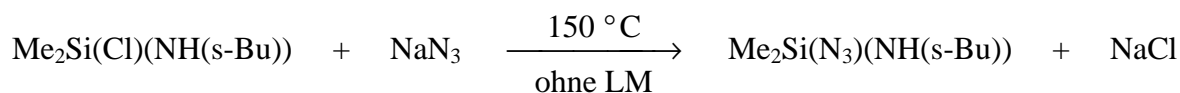
**Gl. 31**

Zur Isolierung der Zielverbindung wird vorgegangen wie im Falle der Isolierung von Azido-isopropylamino-dimethyl-silan (vergl. Kapitel B VI 4.2). Das Azido-isobutylamino-dimethyl-silan siedet bei 63 °C unter einem Druck von 20 mbar. Die Ausbeute beträgt 90%, bezogen auf Chlor-isobutylamino-dimethyl-silan.

### 4.4 Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

Erstmalig konnte das Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan im Rahmen vorliegender Arbeit dargestellt werden. Die Synthese dieser Verbindung gelang nach der bereits beschriebenen Methode (vergl. Kapitel B VI 4.2). Danach wird die Zielverbindung durch lösemittelfreie Umsetzung von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan mit Natriumazid bei einer Temperatur von 150 °C erhalten (vergl. Gl. 32 (Seite 73)).

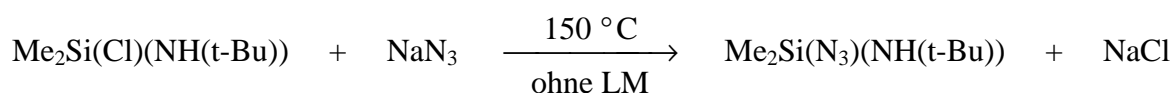


**Gl. 32**

Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt auf die in Kapitel B VI 4.2 beschriebene Weise. Der Siedepunkt der Zielverbindung beträgt 74 °C bei 45 mbar. Sie entsteht mit einer Ausbeute von 84%, bezogen auf sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan.

**4.5 Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan**

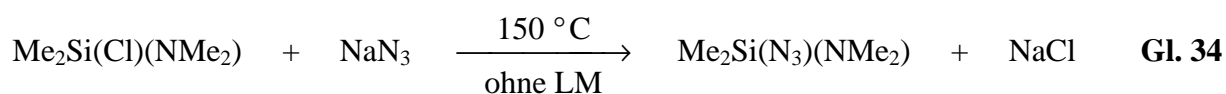
Die erstmalige Darstellung ebenfalls von Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan gelang nach der in Kapitel B VI 4.2 beschriebenen Synthesemethode. Entsprechend der Gl. 33 wird tert.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan bei 150 °C mit Natriumazid umgesetzt. Die Reaktion wird ohne Lösemittel durchgeführt.

**Gl. 33**

Die Zielverbindung wird mit einer Ausbeute von 89% erhalten. Ihr Siedepunkt beträgt 54 °C bei 20 mbar.

#### 4.6 Azido-dimethyl-dimethylamino-silan

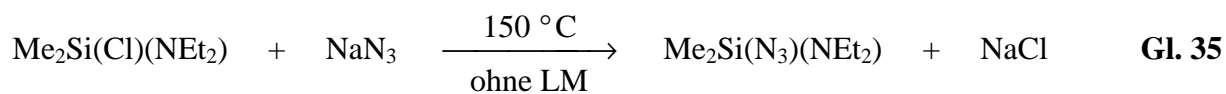
Nach der beschriebenen Synthesemethode konnte desweiteren erstmalig das Azido-dimethyl-dimethylamino-silan dargestellt werden. Gemäß Gl. 34 wird diese Verbindung bei 150 °C durch eine lösemittelfreie Umsetzung von Chlor-dimethyl-dimethylamino-silan mit Natrium-azid erhalten.



Hierbei entsteht das Azido-dimethyl-dimethylamino-silan mit einer Ausbeute von 86%. Es siedet bei einer Temperatur von 68 °C unter einem Druck von 90 mbar.

#### 4.7 Azido-diethylamino-dimethyl-silan

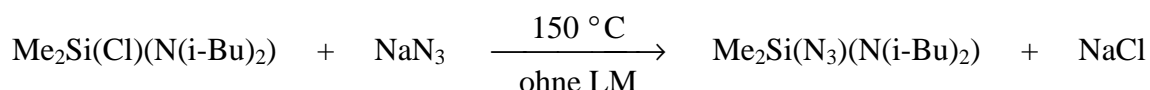
Die erstmalige Darstellung von Azido-diethylamino-dimethyl-silan gelang durch Umsetzen von Chlor-diethylamino-dimethyl-silan mit Natriumazid. Entsprechend Gl. 35 wird diese Reaktion ohne Lösemittel bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt.



Bei dieser Umsetzung entsteht die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 95%. Das Azido-diethylamino-dimethyl-silan siedet bei 37 °C / 1 mbar.

#### 4.8 Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan

Entsprechend Gl. 36 gelang die erstmalige Darstellung von Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan. Zur Synthese dieser Verbindung wird Chlor-diisobutylamino-dimethyl-silan bei 150 °C mit Natriumazid umgesetzt. Die Reaktion wird ohne Lösemittel durchgeführt.



**Gl. 36**

Mit einer Ausbeute von 80% entsteht die Zielverbindung. Ihr Siedepunkt liegt bei einer Temperatur von 67 °C bei einem Druck von 3 mbar.

### 5 Analytik und Spektroskopie

#### 5.1 Allgemeines

Sieben Verbindungen aus der Klasse der alkylsubstituierten Amino-azido-dimethyl-silane konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals dargestellt werden. Zur Synthese dieser Verbindungen wurde ausgegangen von den entsprechenden Amino-chlor-dimethyl-silanen. Eine dieser Ausgangssubstanzen war bislang ebenfalls unbekannt. Von jeder dieser neuen Verbindungen wurde eine Elementaranalyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff angefertigt. Ferner wurden die Verbindungen spektroskopisch untersucht. Hierbei kamen die folgenden spektroskopischen Methoden zur Anwendung:

- $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie
- Massenspektrometrie
- IR-Spektroskopie

In allen Fällen sind zu den elementaranalytischen und den spektroskopischen Untersuchungen analysenreine Verbindungen verwendet worden. Dies spiegelt sich wider beispielsweise in den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen. In diesem Zusammenhang ist eine Anmerkung zu den Ergebnissen der elementaranalytischen Untersuchungen notwendig. Die experimentell erhaltenen Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen weichen teilweise stark von den theoretisch erwarteten Ergebnissen ab. Als Grund für diesen Befund wird vermutet, daß die Analysesubstanz bei der Probenvorbereitung teilweise hydrolysiert ist.

Im folgenden werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen vorgestellt. Zunächst wird das bislang unbekannte sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan spektroskopisch charakterisiert (vergl. Kapitel B VI 5.2). Die spektroskopische Charakterisierung der sieben erstmalig dargestellten Amino-azido-dimethyl-silane ist hieran angeschlossen (vergl. Kapitel B VI 5.3). Bei der Charakterisierung der letztgenannten Verbindungen wird jedoch nicht eine Verbindung nach der anderen besprochen. Vielmehr wird versucht, die Verbindungen dieser Verbindungsklasse vergleichend zu charakterisieren. Es ist naheliegend, dabei getrennt nach spektroskopischen Methoden vorzugehen.

## 5.2 Spektroskopische Charakterisierung von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

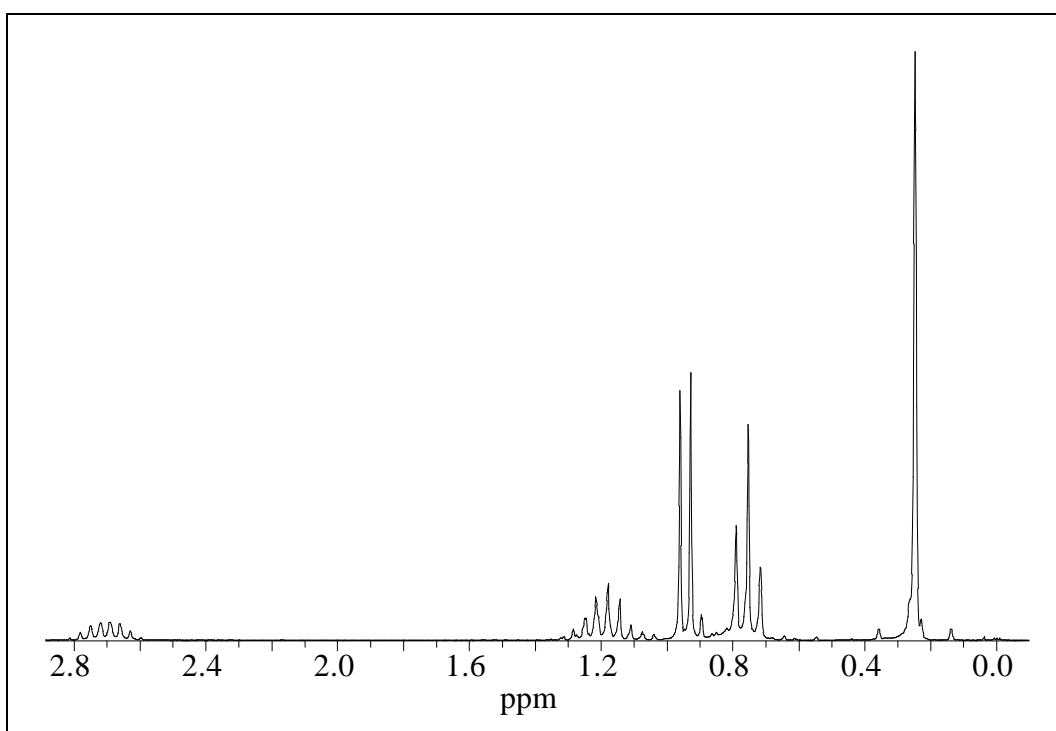
### 5.2.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan enthält fünf Gruppen von Signalen (vergl. Abb. 8 (Seite 77), Tab. 4 (Seite 79)). Bei einer chemischen Verschiebung von 0,25 ppm tritt ein Singulett auf. Dies wird durch die Wasserstoffkerne der Methylgruppen verursacht, die direkt an das Siliciumatom gebunden sind. Die weiteren Signale werden den Wasserstoffkernen des sec.-Butylrestes zugeordnet. Es sind dies das Triplett bei 0,75 ppm und das Dublett bei 0,94 ppm sowie zwei Multipletts. Ohne Mühe gelingt die Zuordnung dieser Signale anhand deren Aufspaltungsmuster.

Ein weiteres Resonanzsignal sollte der Kern des Wasserstoffatoms hervorrufen, das direkt an das Aminstickstoffatom gebunden ist. Dieses Signal sollte verbreitert sein. Als Grund hierfür

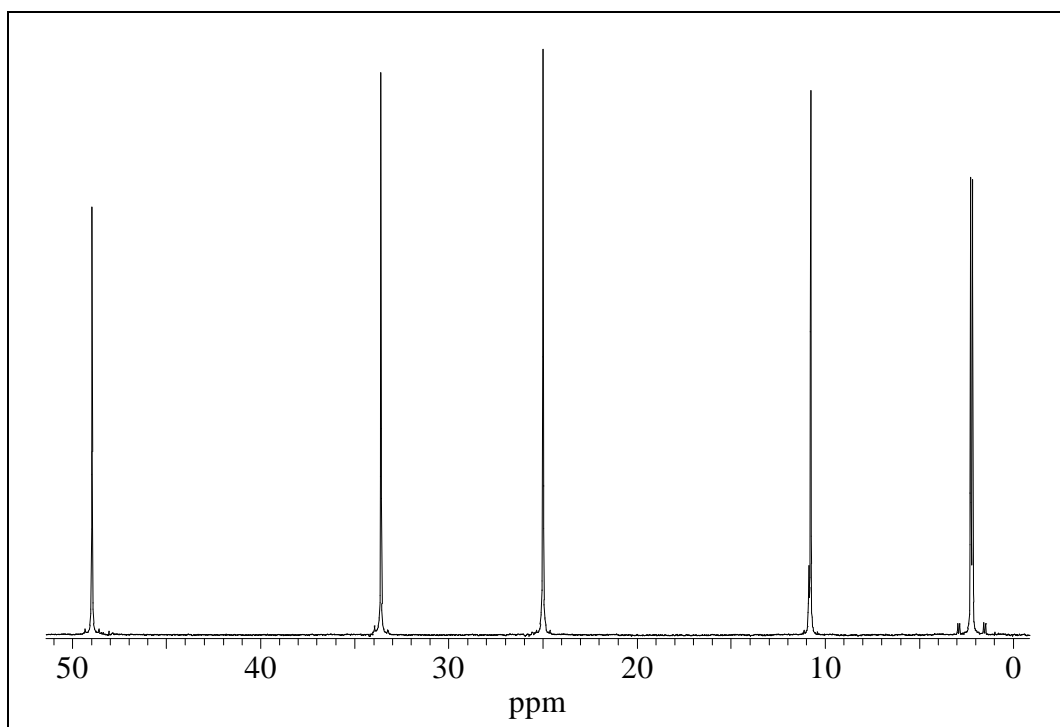
ist das Quadrupolmoment dieses Stickstoffkernes anzuführen. Im Spektrum jedoch tritt dieses Signal nicht auf. Möglicherweise ist es überlagert von den Signalen bei etwa 1 ppm.

Die relativen integralen Intensitäten der Signale sowohl des Triplets als auch des Dubletts weichen geringfügig von der Theorie ab. Desweiteren werden verschiedene Werte für die Kopplungskonstante aus Signalgruppen bestimmt, deren Aufspaltungsmuster die gleiche Kopplung zugrunde liegt. Das Spektrum ist also nicht erster Ordnung. Der aus dem Spektrum abgelesene Wert der Kopplungskonstanten ist deshalb ein Näherungswert.



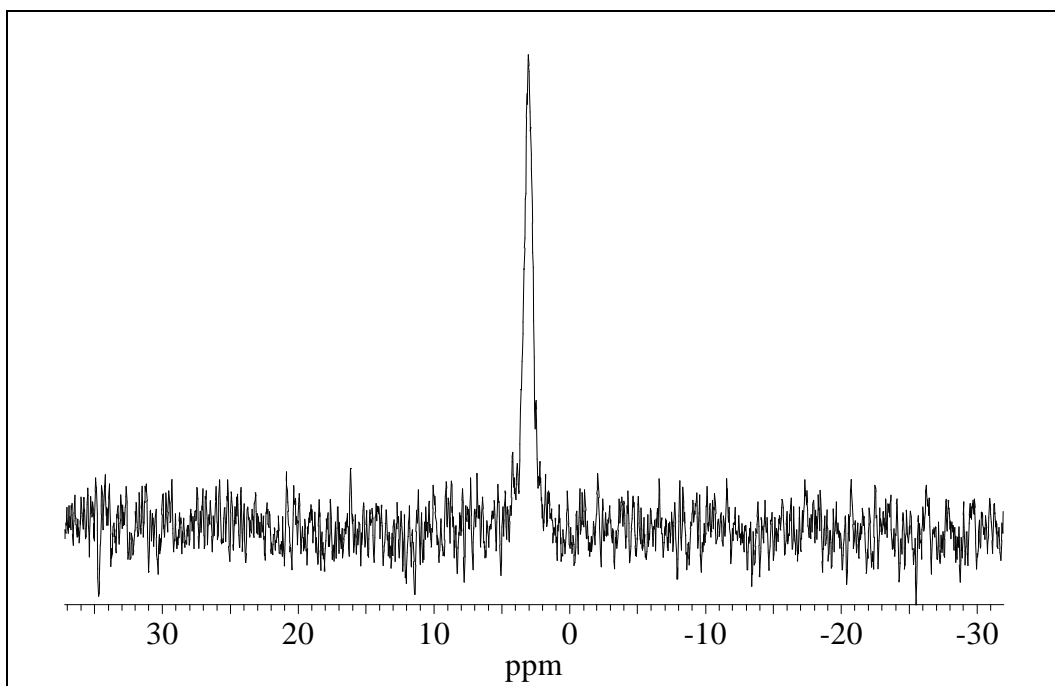
**Abb. 8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

Das  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Titelverbindung besteht aus fünf Singulett (vergl. Abb. 9, Tab. 4 (Seite 79)). Bei einer chemischen Verschiebung von 2,27 ppm zeigen die Kohlenstoffkerne Resonanz, die direkt an das Siliciumatom gebunden sind. Die vier weiteren Signale werden dem sec.-Butylrest zugeordnet. Dies gelingt eindeutig, wenn hierbei die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung zu Hilfe genommen werden.



**Abb. 9:**  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

Von geringer Aussagekraft ist das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Titelverbindung (vergl. Abb. 10 (Seite 79), Tab. 4 (Seite 79)). Es weist bei einer chemischen Verschiebung von 3,01 ppm ein Singulett auf.



**Abb. 10:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

**Tab. 4:** NMR-spektroskopische Daten von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

Kern	$\delta$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,25 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	0,75 t	7,3 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	0,94 d	6,2 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	1,18 m	6,8 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	2,70 m	6,2 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	2,27 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	10,77 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	24,99 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	33,60 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	48,95 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
$^{29}\text{Si}$	3,01 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
aufgenommen bei RT in Hexadeutero-Benzol			

### 5.2.2 Massenspektrometrische Charakterisierung

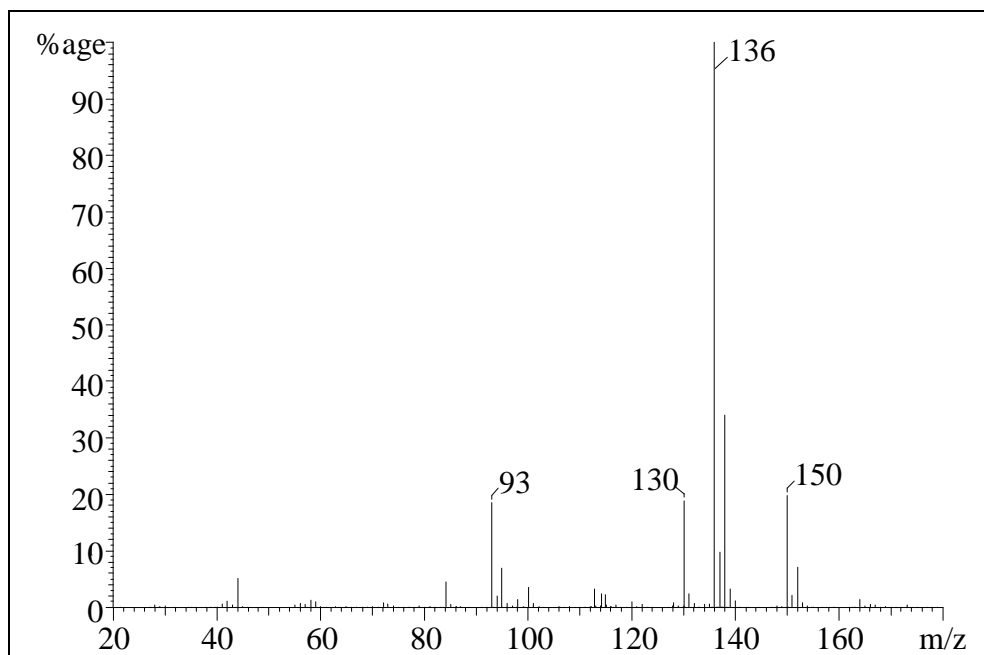
Bei der Betrachtung des Massenspektrums von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan (vergl. Abb. 11 (Seite 81), Tab. 5 (Seite 82)) fallen zwei Tatsachen auf. Zum einen wird kein Signal für das ionisierte Molekül erhalten. Offenbar zerfällt das ionisierte Molekül direkt. Ferner ist die geringe Anzahl an Signalen ein interessantes Charakteristikum dieses Spektrums. Bei dem Zerfall des ionisierten Moleküles entstehen also vergleichsweise stabile Ionen.

Als Signal mit höchstem Wert für  $m/z$  wird das Signal  $m/z$  150 detektiert. Dieses läßt sich anhand seines Isotopenmusters eindeutig zuordnen. Es wird einem Ion zugeordnet, das durch Abspaltung von Methyl aus dem ionisierten Molekül entstanden ist. Vermutlich wird die Methylgruppe in der Mehrzahl der Fälle aus dem sec.-Butylrest abgespalten, nicht jedoch vom Siliciumatom. Dafür spricht folgender Befund. Ein Signal mit großer Intensität wird für das Ion erhalten, das durch Abspaltung von Ethyl aus dem ionisierten Molekül entstanden ist. Eine Ethylgruppe kann aber nur aus dem sec.-Butylrest abgespalten werden. Zusätzlich zu den bereits zugeordneten treten lediglich zwei Signale im Spektrum auf. Diese werden von Ionen verursacht, welche durch die Abspaltung von Chlor bzw. der Aminofunktion aus dem ionisierten Molekül entstanden sind.

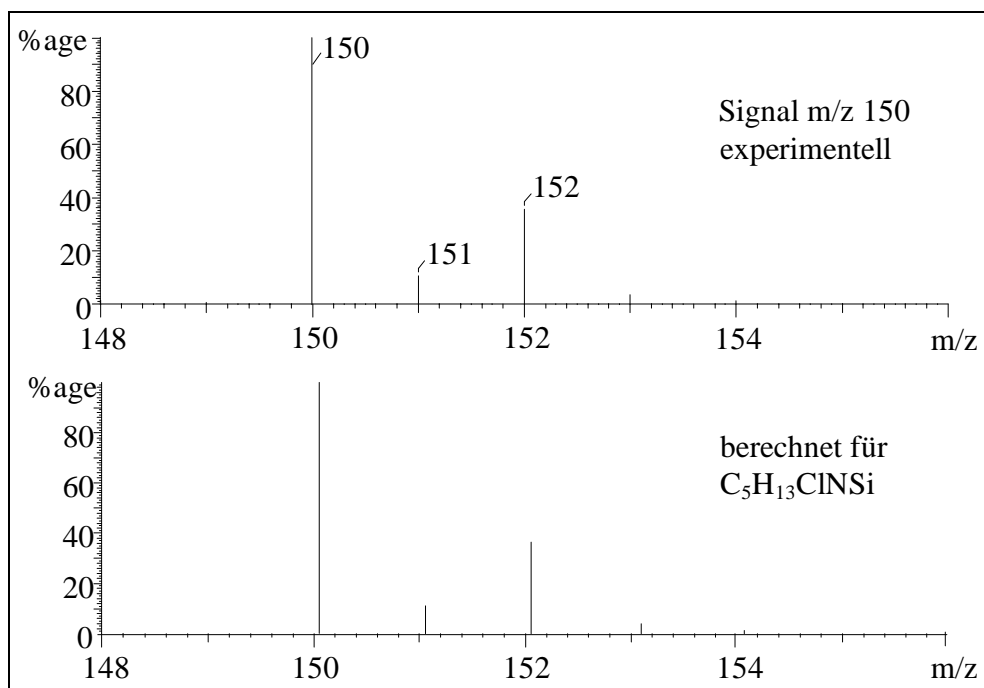
Zur Illustration wird auf Abb. 13 (Seite 82) verwiesen. Dieser Darstellung ist zu entnehmen, welche Ionen beim Zerfall von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan im Massenspektrometer entstehen. An dieser Stelle wird ferner auf Abb. 12 (Seite 81) verwiesen. Diese zeigt zum einen das Signal  $m/z$  150 aus dem Massenspektrum der Titelverbindung. Desweiteren gibt sie das theoretisch bestimmte Isotopenmuster für das Ion an, das dem Signal  $m/z$  150 zugeordnet worden ist.

Auf die geringe Zahl an Signalen im vorliegenden Spektrum ist bereits hingewiesen worden. Als Grund für das Ausbleiben eines längeren Zerfallsprozesses wurde die Stabilität der Ionen angeführt, die beim Zerfall des ionisierten Moleküles entstehen. So ist denkbar, daß die Ionen  $[M - Me]^+$  und  $[M - Et]^+$  durch die Ausbildung einer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung stabilisiert werden. Für den Fall der Abspaltung des Chloratoms wird die Ausbildung einer Stickstoff-Silicium-Doppelbindung angenommen.

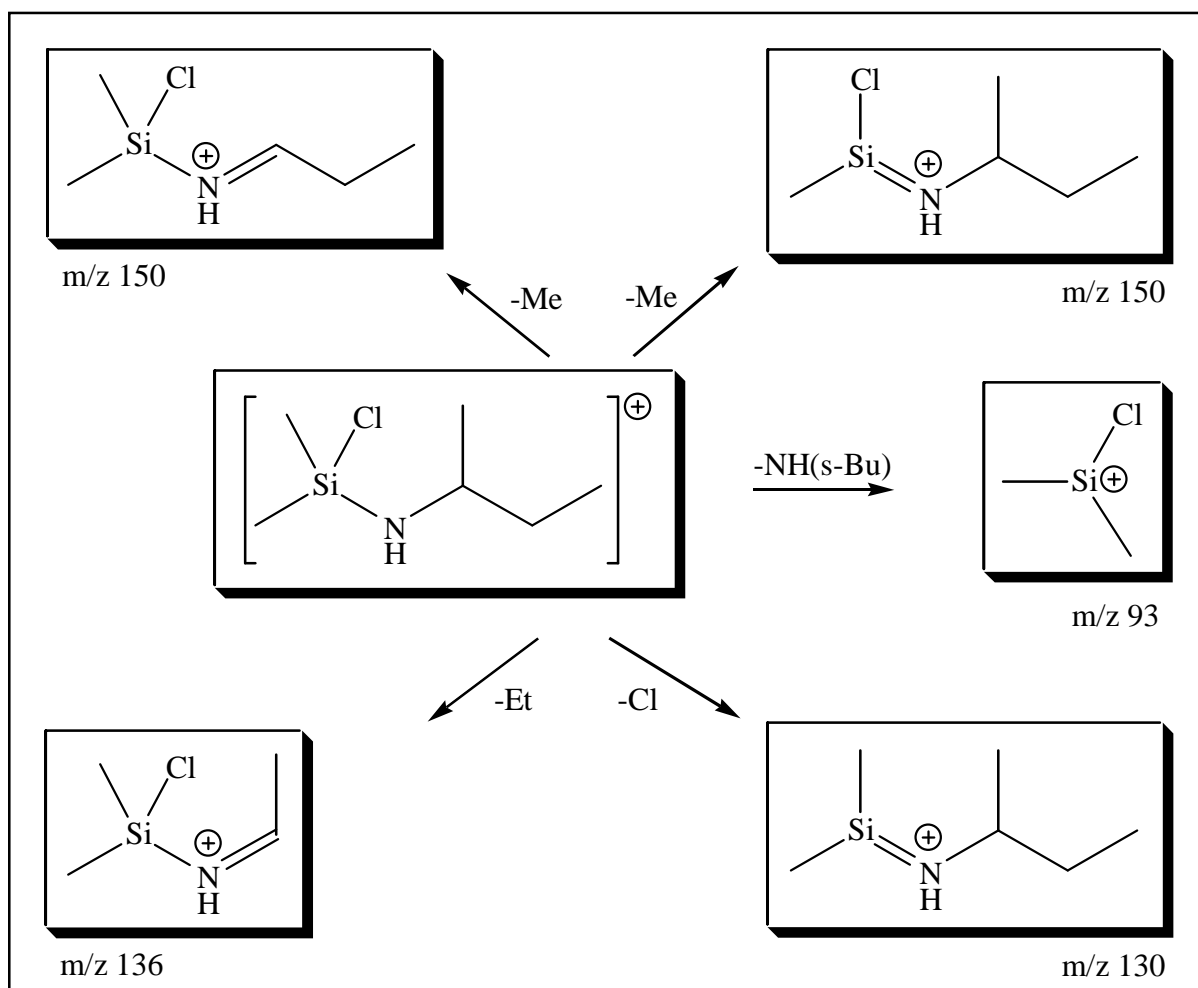




**Abb. 11:** Massenspektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan



**Abb. 12:** Signal m/z 150 aus dem Massenspektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan (Abb. 11) sowie berechnetes Isotopenmuster für das zugeordnete Ion



**Abb. 13:** Graphische Darstellung der Ionen, welche den Signalen im Massenspektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan (Abb. 11 (Seite 81)) zugeordnet werden

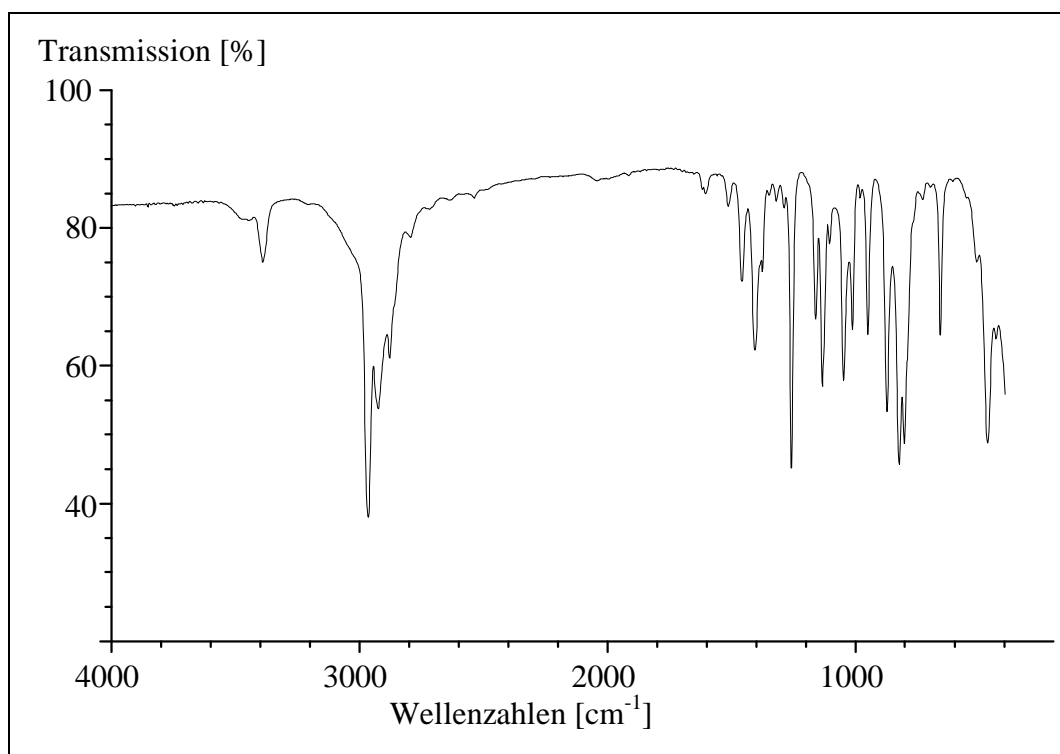
**Tab. 5:** Massenspektrometrische Daten von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
150	19,8%	$[\text{M} - \text{Me}]^+$
136	100,0%	$[\text{M} - \text{Et}]^+$
130	18,8%	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$
93	18,5%	$[\text{M} - \text{NH}(\text{s-Bu})]^+$

Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisationsenergie: 20 eV  
 m/z bezogen auf die Isotope  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{35}\text{Cl}$

### 5.2.3 IR-spektroskopische Charakterisierung

Eine vergleichsweise geringe Aussagekraft hat das IR-Spektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan (Abb. 14, Tab. 6 (Seite 84)). Es weist eine Gruppe von Banden auf, deren intensivste bei einer Wellenzahl von  $2964\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Diese Bandengruppe wird den Streckenschwingungen der Methyl- und der Methylengruppen der Titelverbindung zugeordnet. Außer dieser Bandengruppe ist lediglich eine weitere Bande im Spektrum charakteristisch. Hierbei handelt es sich um die Bande bei der Wellenzahl  $3388\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande wird durch die N-H-Streckenschwingung der Aminogruppe verursacht. Anzumerken ist, daß diese Bande nicht dublettiert auftritt. Demnach ist genau ein Wasserstoffatom an das Stickstoffatom der Aminogruppe gebunden.



**Abb. 14:** IR-Spektrum von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

Nach **J. Ebert** wird die Bande für die Si-Cl-Streckschwingung bei einer Wellenzahl zwischen  $550\text{ cm}^{-1}$  und  $470\text{ cm}^{-1}$  erwartet<sup>[92]</sup>. Die Zuordnung einer bestimmten Bande des Spektrums zu dieser Schwingung ist quasi unmöglich, zumindest ohne theoretische Rechnungen. Deshalb wird darauf verzichtet, die Banden bei Wellenzahlen unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  bestimmten Schwingungen zuzuordnen.

**Tab. 6:** IR-spektroskopische Daten von sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CH}} (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	3388 (sschw)	2964 (sst) 2926 (m) 2877 (m)
aufgenommen als Film zwischen KBr-Scheiben		

### 5.3 Spektroskopische Charakterisierung der Amino-azido-dimethyl-silane

#### 5.3.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

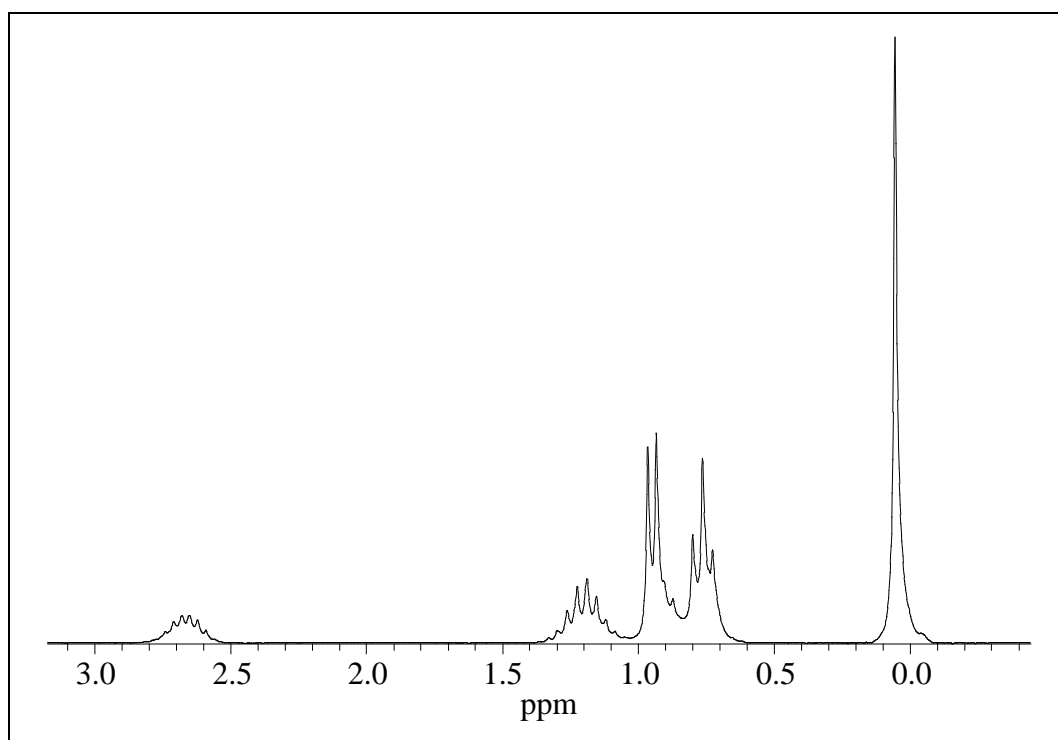
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jedes Amino-azido-dimethyl-silanes enthält ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von etwa 0 ppm (vergl. Tab. 7 bis Tab. 13 (ab Seite 88)). Dieses Signal liegt im Falle der Monoalkylamino-Verbindungen zwischen 0,04 ppm und 0,07 ppm. Im Falle der Dialkylamino-Verbindungen tritt es bei etwa 0,1 ppm auf. Es wird den Methylgruppen zugeordnet, die direkt an das Siliciumatom gebunden sind. Alle weiteren Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Amino-azido-dimethyl-silanes werden den Wasserstoffkernen der Aminofunktion dieser Verbindung zugeordnet.

In der Aminofunktion jeder Monoalkylamino-Verbindung ist ein Wasserstoffatom enthalten, das direkt an das Aminstickstoffatom gebunden ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sollte der Kern dieses Wasserstoffatoms ein Resonanzsignal hervorrufen. Wegen des Quadrupolmomentes des Stickstoffkernes sollte dieses Signal verbreitert sein. Ein derartiges Signal tritt in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lediglich der Isobutylamino- sowie der tert.-Butylamino-Verbindung auf.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Isopropylamino- und der sec.-Butylamino-Verbindung jedoch erscheint es nicht. Möglicherweise ist es überlagert von den Signalen bei ungefähr 1 ppm.

Nicht immer stimmt das Aufspaltungsmuster der erhaltenen Signale mit der Theorie überein. Dies ist meist der Fall, wenn das Aufspaltungsmuster eines Signales durch zwei Kopplungen bestimmt wird. Erwähnenswert ist zudem die folgende Tatsache, die bei der Betrachtung des Spektrums der sec.-Butylamino-Verbindung auffällt. Es werden verschiedene Werte für die Kopplungskonstante aus Signalen bestimmt, deren Aufspaltungsmuster dieselbe Kopplung zugrunde liegt. Das Spektrum ist also nicht erster Ordnung. Deshalb ist der aus dem Spektrum abgelesene Wert der Kopplungskonstanten ein Näherungswert.

Trotz der angesprochenen Probleme lassen sich die Signale eindeutig zuordnen. Es wird (wie auch im folgenden) darauf verzichtet, die Spektren eines jeden Amino-azido-dimethyl-silanes abzubilden. Stellvertretend wird das Spektrum nur einer dieser Verbindungen gezeigt. Ein Beispiel für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Amino-azido-dimethyl-silane ist Abb. 15.

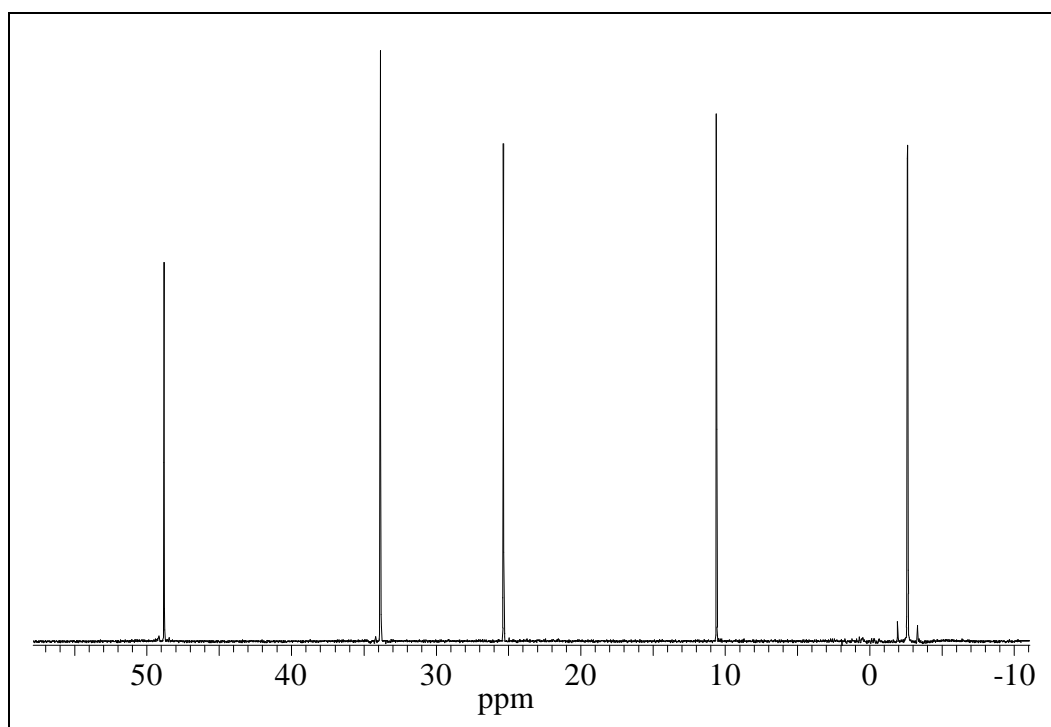


**Abb. 15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

Im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jedes Amino-azido-dimethyl-silanes tritt bei ungefähr -2 ppm ein Singulett auf (vergl. Tab. 7 bis Tab. 13 (ab Seite 88)). Dieses Signal wird den Kohlenstoffkernen zugeordnet, welche direkt an das Siliciumatom gebunden sind. Alle weiteren Signale im Spektrum werden durch die Resonanz von Kohlenstoffkernen der Aminofunktion der Verbindung verursacht. Ihre Zuordnung gelingt eindeutig, wenn die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung zu Hilfe genommen werden.

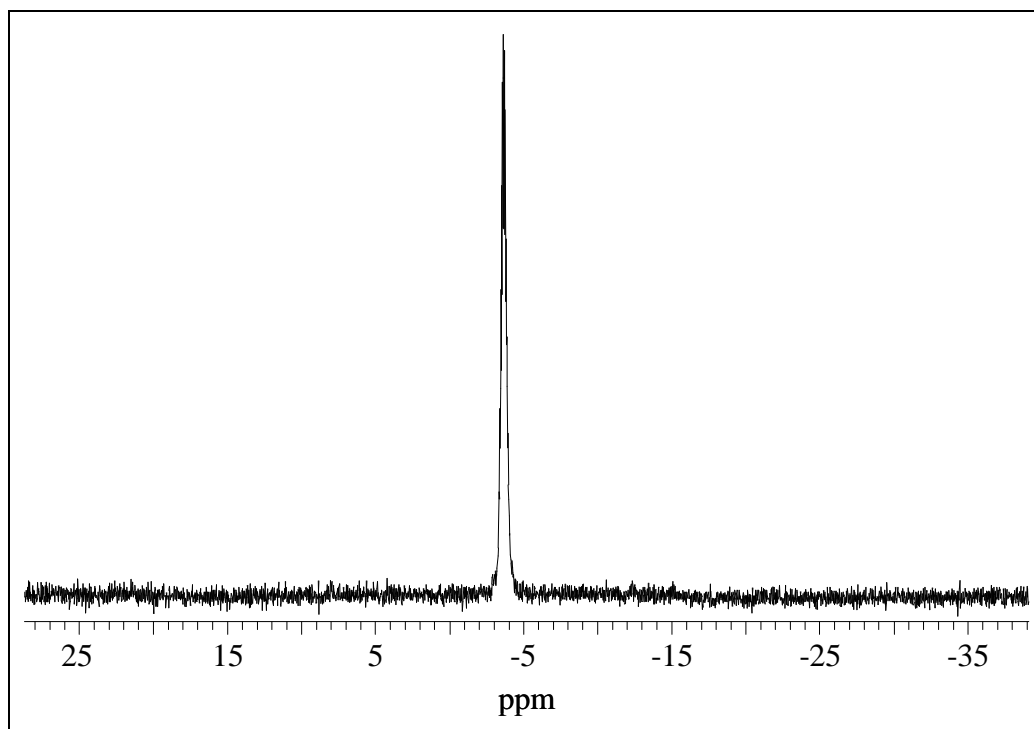
Auch ohne diese Hilfe läßt sich das Signal bei 49,38 ppm im Spektrum der tert.-Butylamino-Verbindung zuordnen. Dieses Signal hat eine sehr geringe Intensität. Somit wird es leicht als das Resonanzsignal eines quartären Kohlenstoffkernes identifiziert.

Exemplarisch wird nachfolgend das  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan (Abb. 16) vorgestellt.



**Abb. 16:**  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Amino-azido-dimethyl-silane enthalten jeweils ein Singulett bei etwa 0 ppm (vergl. Tab. 7 bis Tab. 13 (ab Seite 88)). Als Beispiel für die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Amino-azido-dimethyl-silane fungiert Abb. 17.



**Abb. 17:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

**Tab. 7:** NMR-spektroskopische Daten von Azido-isopropylamino-dimethyl-silan

Kern	$\delta$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,04 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	0,96 d	6,5 $^3J_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	2,97 m	6,5 $^3J_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	-2,60 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	27,50 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	43,09 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
$^{29}\text{Si}$	-3,75 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
aufgenommen bei RT in Hexadeutero-Benzol			

**Tab. 8:** NMR-spektroskopische Daten von Azido-isobutylamino-dimethyl-silan

Kern	$\delta$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,06 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	0,75 d	6,5 $^3J_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	1,07 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	1,35 m	6,5 $^3J_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	2,45 t	6,5 $^3J_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	-2,96 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	19,73 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	32,05 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
	49,46 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
$^{29}\text{Si}$	1,84 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2))$
aufgenommen bei RT in Hexadeutero-Benzol			



**Tab. 9:** NMR-spektroskopische Daten von Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

Kern	$\delta$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,06 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	0,76 t	7,3 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	0,95 d	6,2 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	1,19 m	7,0 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	2,65 m	5,9 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	-2,60 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	10,61 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	25,34 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	33,84 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
	48,82 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
$^{29}\text{Si}$	-3,63 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)))$
aufgenommen bei RT in Hexadeutero-Benzol			

**Tab. 10:** NMR-spektroskopische Daten von Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan

Kern	$\delta$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,07 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3))$
	1,08 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3))$
	1,16 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3))$
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	-0,40 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3))$
	33,29 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3))$
	49,38 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3))$
$^{29}\text{Si}$	-6,24 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3))$
aufgenommen bei RT in Hexadeutero-Benzol			

**Tab. 11:** NMR-spektroskopische Daten von Azido-dimethyl-dimethylamino-silan

Kern	$\delta$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,11 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
	2,41 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	-3,48 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
	37,01 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
$^{29}\text{Si}$	0,76 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
aufgenommen bei RT in Hexadeutero-Benzol			

**Tab. 12:** NMR-spektroskopische Daten von Azido-diethylamino-dimethyl-silan

Kern	$\delta$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,27 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$
	1,08 t	7,0 $^3J_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$
	2,92 q	7,0 $^3J_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	-2,18 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$
	16,43 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$
	40,51 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$
$^{29}\text{Si}$	-0,75 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$
aufgenommen bei RT in Hexadeutero-Benzol			

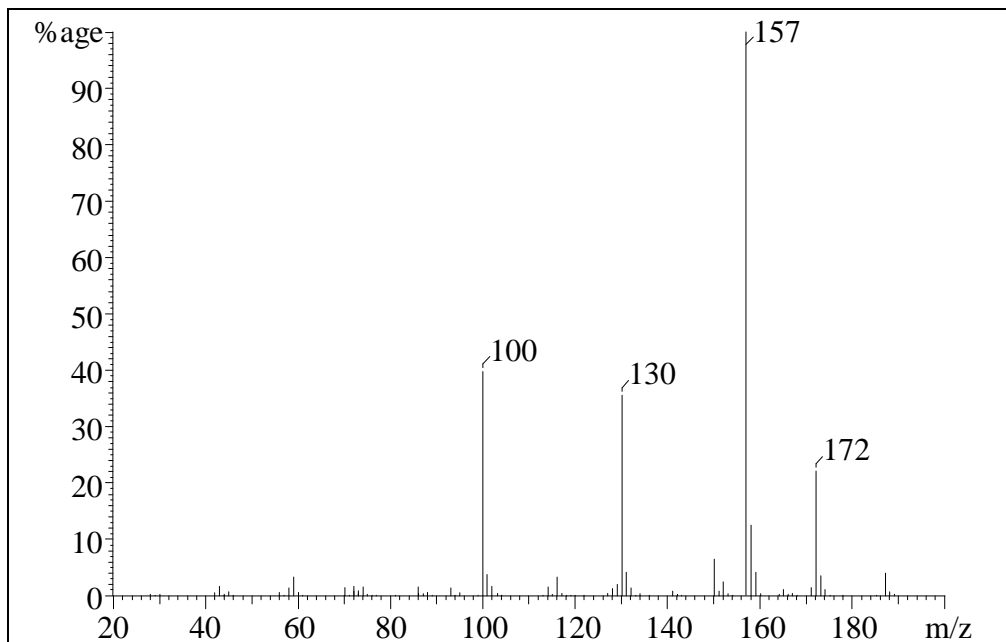
**Tab. 13:** NMR-spektroskopische Daten von Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan

Kern	$\delta$ [ppm]	J [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,12 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
	0,74 d	6,8 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
	1,69 m	6,8 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
	2,45 d	7,3 $^3\text{J}_{\text{HH}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	-2,22 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
	20,19 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
	25,96 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
	53,30 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
$^{29}\text{Si}$	-7,81 s		$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)$
aufgenommen bei RT in Hexadeutero-Benzol			

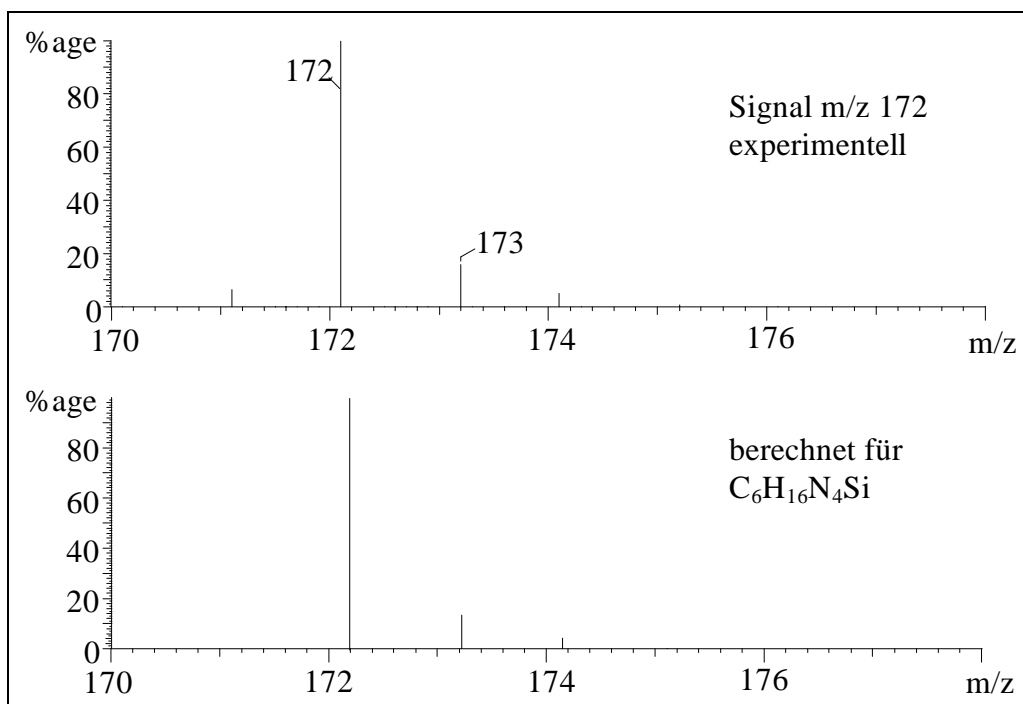
### 5.3.2 Massenspektrometrische Charakterisierung

Zur Darstellung der Amino-azido-dimethyl-silane sind die jeweiligen Chlor-Verbindungen eingesetzt worden. Die Massenspektren dieser Verbindungen sind gekennzeichnet durch ihre geringe Anzahl an Signalen. Meist fehlt ein Signal für das ionisierte Molekül. Ein ähnliches Aussehen ist für die Massenspektren der Amino-azido-dimethyl-silane zu erwarten. Diese Aussage gründet sich auf der Ähnlichkeit der Verbindungen beider Verbindungsklassen.

In der Tat weisen die Massenspektren der Azido-Verbindungen nur wenige Signale auf (vergl. Tab. 14 bis Tab. 20 (ab Seite 95), Abb. 18 (Seite 92)). Diese Abbildung zeigt das Massenspektrum von Azido-diethylamino-dimethyl-silan. Die Massenspektren der anderen sechs Verbindungen dieses Typs haben ein vergleichbares Aussehen. An dieser Stelle wird ferner auf Abb. 19 (Seite 92) verwiesen. Diese zeigt zum einen das Signal  $m/z$  172 aus dem Massenspektrum von Azido-diethylamino-dimethyl-silan. Desweiteren gibt sie das theoretisch bestimmte Isotopenmuster für das Ion an, das dem Signal  $m/z$  172 zugeordnet worden ist.



**Abb. 18:** Massenspektrum von Azido-diethylamino-dimethyl-silan



**Abb. 19:** Signal m/z 172 aus dem Massenspektrum von Azido-diethylamino-dimethyl-silan (Abb. 18) sowie berechnetes Isotopenmuster für das zugeordnete Ion

Das Spektrum der Dimethylamino- wie auch der Diethylamino-Verbindung weist ein Signal auf, das den ionisierten Molekülen der jeweils analysierten Verbindung zugeordnet wird. Im Fall der sec.-Butylamino-Verbindung wird ein Signal erhalten, das die protonierten Moleküle dieser Verbindung verursachen. Diese drei Signale sind nicht die Basispeaks der jeweiligen Spektren. In den Massenspektren der vier weiteren Amino-azido-dimethyl-silane treten keine Signale auf, die sich auf analoge Art zuordnen lassen.

Offenbar sind die ionisierten Moleküle instabil gegenüber dem Zerfall. Dieser besteht zum einen in der Abspaltung einer Alkylgruppe. Hierbei handelt es sich nicht immer um eine Methylgruppe. So zeigt das Spektrum der sec.-Butylamino-Verbindung als Basispeak ein Signal, das auf die Abspaltung einer Ethylgruppe aus dem ionisierten Molekül deutet. Dies ist leicht zu erklären. Bei der Abspaltung einer Ethylgruppe oder einer Methylgruppe entstehen Ionen, die einander ähnlich sind. Ein Ethylradikal hat allerdings einen geringeren Energiegehalt als ein Methylradikal. Deshalb ist die Abspaltung des Ethylradikales wahrscheinlicher. In der Tat wird aus den Molekülen der sec.-Butylamino-Verbindung häufiger ein Ethyl- als ein Methylradikal abgespalten.

Alternativ zur Abspaltung einer Alkylgruppe bietet sich die Abspaltung der Aminofunktion an. Die Massenspektren von sechs der analysierten Amino-azido-dimethyl-silane enthalten das Signal  $m/z$  100. Dieses wird dem Ion  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)]^+$  zugeordnet. Es entsteht durch Abspaltung der Aminofunktion aus dem ionisierten Molekül. Im Spektrum lediglich der tert.-Butylamino-Verbindung tritt dieses Signal nicht auf. Statt dessen tritt mit einer relativen Intensität von 63,6% das Signal  $m/z$  114 auf. Dies wird hervorgerufen durch das Ion  $[\text{M} - \text{H} - (\text{t-Bu})]^+$ .

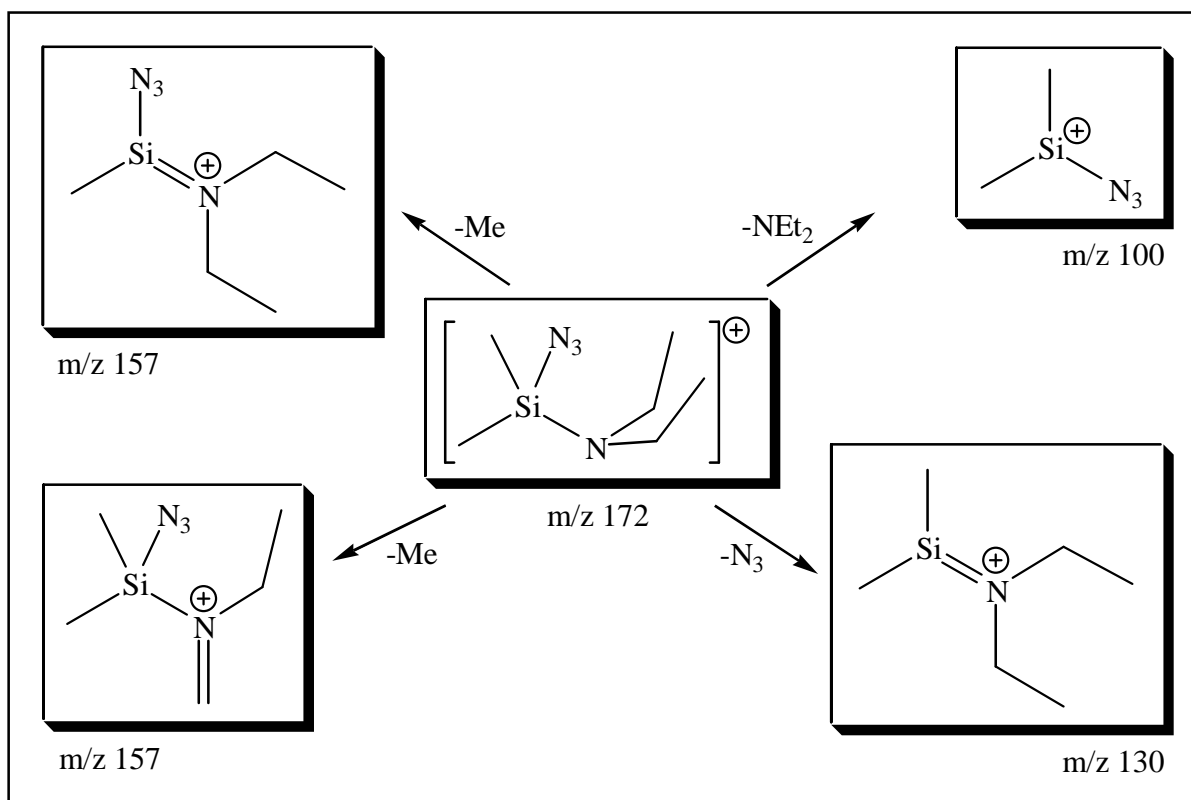
Das Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan stellt damit eine Ausnahme dar. Es ist die einzige der sieben dargestellten Verbindungen dieses Typs, die im Massenspektrometer unter Erhalt der Silicium-Aminstickstoff-Bindung zerfällt. Dieser Befund ist überaus wichtig im Hinblick auf die Suche nach Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid. Bei der Erzeugung dünner Schichten dieses Materials soll am Substrat zunächst eine Spezies mit Si-N-Einheit gebildet werden. Daraus soll die Silicium(IV)nitrid-Schicht entstehen. Die Bildung dieser Spezies ist im Falle von Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan am vergleichsweise wahrscheinlichsten. Deshalb sollte diese Verbindung besser für den Einsatz zur CVD von Silicium(IV)nitrid geeignet sein als die anderen Amino-azido-dimethyl-silane.

Das ionisierte Molekül zerfällt nicht ausschließlich unter Abspaltung einer Alkylgruppe oder der Aminofunktion. Ebenso tritt die Abspaltung der Azidofunktion auf. Die Spektren von

sechs der sieben analysierten Verbindungen enthalten ein Signal, welches den Ionen vom Typ  $[M - N_3]^+$  zugeordnet wird.

Abschließend wird folgendes angemerkt. Die Zuordnung der Signale aus dem Spektrum von Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan ist möglicherweise nicht korrekt. Die Isotopenmuster der zwei Signale decken sich nur ungefähr mit den Isotopenmustern, die für die zugeordneten Ionen berechnet werden. Dies gilt insbesondere für das Signal  $m/z$  185.

Zur Illustration wird auf Abb. 20 verwiesen. Diese Abbildung verdeutlicht am Beispiel der Diethylamino-Verbindung den massenspektrometrischen Zerfall der Amino-azido-dimethyl-silane.



**Abb. 20:** Ionen, die den Signalen im Massenspektrum von Azido-diethylamino-dimethylsilan (Abb. 18 (Seite 92)) zugeordnet werden

**Tab. 14:** Massenspektrometrische Daten von Azido-isopropylamino-dimethyl-silan

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
143	100,0%	[M - Me] <sup>+</sup>
116	16,9%	[M - N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
100	54,1%	[M - NH(i-Pr)] <sup>+</sup>
Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisationsenergie: 70 eV m/z bezogen auf die Isotope <sup>1</sup> H, <sup>12</sup> C, <sup>14</sup> N, <sup>28</sup> Si		

**Tab. 15:** Massenspektrometrische Daten von Azido-isobutylamino-dimethyl-silan

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
129	100,0%	[M - N <sub>3</sub> - H] <sup>+</sup>
100	30,4%	[M - NH(i-Bu)] <sup>+</sup>
Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisationsenergie: 70 eV m/z bezogen auf die Isotope <sup>1</sup> H, <sup>12</sup> C, <sup>14</sup> N, <sup>28</sup> Si		

**Tab. 16:** Massenspektrometrische Daten von Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
173	10,0%	[M + H] <sup>+</sup>
157	11,6%	[M - Me] <sup>+</sup>
143	100,0%	[M - Et] <sup>+</sup>
130	30,4%	[M - N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
100	56,2%	[M - NH(s-Bu)] <sup>+</sup>
Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisationsenergie: 50 eV m/z bezogen auf die Isotope <sup>1</sup> H, <sup>12</sup> C, <sup>14</sup> N, <sup>28</sup> Si		

**Tab. 17:** Massenspektrometrische Daten von Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
157	100,0%	[M - Me] <sup>+</sup>
130	14,7%	[M - N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
114	63,6%	[M - H - (t-Bu)] <sup>+</sup>
Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisationsenergie: 20 eV m/z bezogen auf die Isotope <sup>1</sup> H, <sup>12</sup> C, <sup>14</sup> N, <sup>28</sup> Si		

**Tab. 18:** Massenspektrometrische Daten von Azido-dimethyl-dimethylamino-silan

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
144	33,1%	[M] <sup>+</sup>
102	100,0%	[M - N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
100	16,7%	[M - NMe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisationsenergie: 70 eV m/z bezogen auf die Isotope <sup>1</sup> H, <sup>12</sup> C, <sup>14</sup> N, <sup>28</sup> Si		

**Tab. 19:** Massenspektrometrische Daten von Azido-diethylamino-dimethyl-silan

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
172	22,1%	[M] <sup>+</sup>
157	100,0%	[M - Me] <sup>+</sup>
130	35,6%	[M - N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
100	39,8%	[M - NEt <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisationsenergie: 20 eV m/z bezogen auf die Isotope <sup>1</sup> H, <sup>12</sup> C, <sup>14</sup> N, <sup>28</sup> Si		



**Tab. 20:** Massenspektrometrische Daten von Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
185	100,0%	? [M - (i-Pr)] <sup>+</sup>
100	14,8%	[M - N(i-Bu) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisationsenergie: 30 eV m/z bezogen auf die Isotope <sup>1</sup> H, <sup>12</sup> C, <sup>14</sup> N, <sup>28</sup> Si		

### 5.3.3 IR-spektroskopische Charakterisierung

Abschließend sind die IR-Spektren der Amino-azido-dimethyl-silane (Tab. 22 bis Tab. 28 (ab Seite 100), Abb. 21 (Seite 99)) zu diskutieren. Mit dieser Abbildung wird lediglich eines der IR-Spektren abgebildet. Dieses ist jedoch repräsentativ für die IR-Spektren der Amino-azido-dimethyl-silane. Jedes Spektrum enthält eine starke bis sehr starke Bande, welche der asymmetrischen Streckschwingung der Azidogruppe zugeordnet wird. Diese Bande liegt in den meisten Fällen bei einer Wellenzahl von 2137 cm<sup>-1</sup>. In der Literatur werden ähnliche Werte für die Wellenzahl dieser Schwingung angegeben<sup>[92],[93],[94]</sup>. Die Tab. 21 gibt hierfür Beispiele.

**Tab. 21:** Literaturwerte für die asymmetrische Streckschwingung der Azidogruppe

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Verbindung	Literatur
2170-2080	Azide, generell	[92]
2140	Stickstoffwasserstoffsäure, gasförmig	[93]
2141	Azidomethan	[92]
2131	Azido-trimethyl-silan	[94]

Für die nachfolgende Überlegung werden die Amino-azido-dimethyl-silane als Derivate von Azido-trimethyl-silan aufgefaßt. Diese Sichtweise ist leicht nachzuvollziehen. Im Gedanken-

experiment entsteht ein Amino-azido-dimethyl-silan dadurch, daß eine Methylgruppe von Azido-trimethyl-silan gegen eine Aminogruppe ausgetauscht wird.

Für das Silicium(IV)nitrid wird angenommen, daß der  $\sigma$ -Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff eine  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung überlagert ist<sup>[34]</sup>. Das freie Elektronenpaar eines jeden Stickstoffatoms ist delokalisiert in die 3d-Orbitale der umgebenden Siliciumatome. Eine solche  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung wird ebenfalls für Silane mit Silicium-Stickstoff-Bindung vermutet. Das Augenmerk richtet sich dabei auf die Silicium-Aminstickstoff-Bindung eines Amino-azido-dimethyl-silanes. Über die  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung wird Elektronendichte vom Aminstickstoffatom dieser Verbindung auf deren Siliciumatom übertragen. Das Azido-trimethyl-silan enthält keine Aminofunktion, weshalb der Effekt bei dieser Verbindung nicht auftritt. Es ergibt sich eine höhere Elektronendichte an dem Siliciumatom des Amino-azido-dimethyl-silanes. Ebenfalls erhöht ist die Elektronendichte zwischen diesem Siliciumatom und dem Stickstoffatom der Azidogruppe, über das letztere gebunden ist. Der Grund hierfür ist die  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen den genannten Atomen. Insgesamt resultiert eine Festigung der beiden Stickstoff-Stickstoff-Bindungen der Azidogruppe. Also nimmt die Kraftkonstante  $k$  einer jeden Stickstoff-Stickstoff-Bindung einen größeren Wert an.

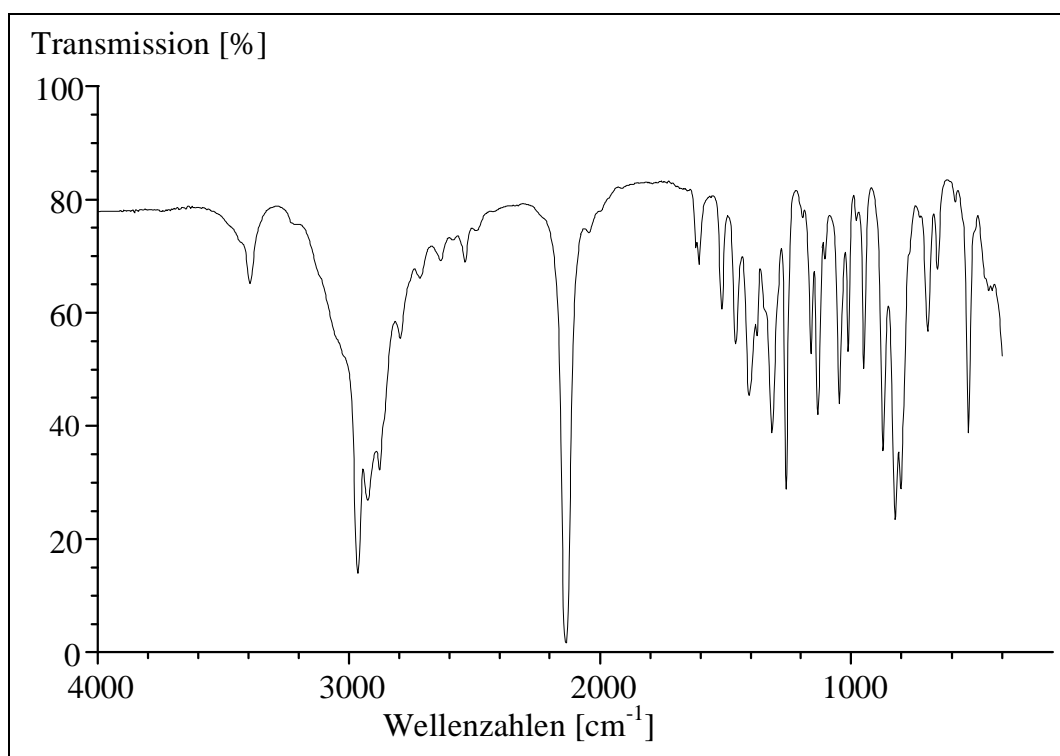
Die Wellenzahl der Schwingung einer Atomgruppe ist abhängig von der Kraftkonstanten der betreffenden Bindung. Es gilt:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2 \pi * c} * \sqrt{k * \frac{m1 + m2}{m1 * m2}}$$

$c$	Lichtgeschwindigkeit
$k$	Kraftkonstante der Bindung zwischen den Atomen 1 und 2
$m1, m2$	Massen der schwingenden Atome 1 und 2

Demnach wird die Bande für die Schwingung der Azidogruppe eines Amino-azido-dimethyl-silanes bei höheren Wellenzahlen erwartet als die entsprechende Bande im IR-Spektrum von Azido-trimethyl-silan. Die Wellenzahl dieser Schwingung ist für das Azido-trimethyl-silan mit  $2131 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt worden<sup>[94]</sup>. Für die Amino-azido-dimethyl-silane hingegen wurden Werte bestimmt, die in der Tat zwischen  $4 \text{ cm}^{-1}$  und  $6 \text{ cm}^{-1}$  höher sind.

Außer der Bande für die asymmetrische Schwingung der Azidogruppe enthält jedes Spektrum weitere charakteristische Banden. Diese sind Schwingungen innerhalb der Aminofunktion der jeweiligen Titelverbindung zuzuordnen. An dieser Stelle sind die Banden zu nennen, welche durch die Streckschwingungen der Methyl- und der Methylengruppen verursacht werden. Sie liegen bei einer Wellenzahl von ungefähr  $2960\text{ cm}^{-1}$ . Ihre Intensität ist meist mittel bis stark. Alle diese Banden sind weniger intensiv als diejenige für die Schwingung der Azidogruppe. Im Fall der Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NHR})$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) tritt eine weitere Bande hinzu. Dabei handelt es sich um die Bande, die auf die N-H-Streckschwingung in der Aminofunktion der jeweiligen Titelverbindung zurückzuführen ist. Sie tritt bei Wellenzahlen von etwa  $3400\text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abb. 21:** IR-Spektrum von Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

Für die symmetrische Streckschwingung der Azidogruppe wird nach **J. Ebert** eine Bande bei einer Wellenzahl zwischen  $1345\text{ cm}^{-1}$  und  $1175\text{ cm}^{-1}$  erwartet<sup>[92]</sup>. Jedoch ist die Zuordnung der Banden bei Wellenzahlen unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  ohne theoretische Rechnungen nicht

durchführbar. Hierauf wurde bereits hingewiesen (vergl. Kapitel B VI 5.2). Deshalb wird auf eine Zuordnung der Banden in diesem Bereich der Spektren verzichtet.

**Tab. 22:** IR-spektroskopische Daten von Azido-isopropylamino-dimethyl-silan

	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CH}} (\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{NN, asym}} (\text{N}_3)$
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	3399 (sschw)	2967 (m) 2934 (st) 2874 (st)	2137 (sst)
aufgenommen als KBr-Preßling			

**Tab. 23:** IR-spektroskopische Daten von Azido-isobutylamino-dimethyl-silan

	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CH}} (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	$\nu_{\text{NN, asym}} (\text{N}_3)$
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	3414 (sschw)	2960 (st) 2912 (st) 2872 (m)	2137 (sst)
aufgenommen als Film zwischen KBr-Scheiben			

**Tab. 24:** IR-spektroskopische Daten von Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CH}} (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	$\nu_{\text{NN, asym}} (\text{N}_3)$
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	3394 (sschw)	2964 (sst) 2926 (st) 2879 (st)	2137 (sst)
aufgenommen als Film zwischen KBr-Scheiben			

**Tab. 25:** IR-spektroskopische Daten von Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan

	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CH}} (\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{NN, asym}} (\text{N}_3)$
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	3399 (sschw)	2971 (m) 2892 (m)	2137 (st)
aufgenommen als KBr-Preßling			

**Tab. 26:** IR-spektroskopische Daten von Azido-dimethyl-dimethylamino-silan

	$\nu_{\text{CH}} (\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{NN, asym}} (\text{N}_3)$
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	2969 (m) 2901 (m)	2135 (st)
aufgenommen als KBr-Preßling		

**Tab. 27:** IR-spektroskopische Daten von Azido-diethylamino-dimethyl-silan

	$\nu_{\text{CH}} (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	$\nu_{\text{NN, asym}} (\text{N}_3)$
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	2969 (m) 2872 (m)	2136 (sst)
aufgenommen als KBr-Preßling		

**Tab. 28:** IR-spektroskopische Daten von Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan

	$\nu_{\text{CH}} (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	$\nu_{\text{NN, asym}} (\text{N}_3)$
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	2961 (st) 2872 (m)	2135 (sst)
aufgenommen als KBr-Preßling		

## VII CVD-Untersuchungen

### 1 Allgemeines

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird nach Verbindungen gesucht, die als Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid geeignet sind. Hierzu sind zunächst theoretische Überlegungen angestellt worden (vergl. Kapitel B V). Gemäß dieser Überlegungen stellen die Verbindungen vom Typus  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NR}'\text{R}'')$  ( $\text{R}' = \text{H}$  oder Alkyl,  $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ ) die Precursoren der Wahl dar. Deshalb sind einige solche Verbindungen dargestellt worden (vergl. Kapitel B VI). Nun gilt es experimentell zu untersuchen, inwieweit sich diese Verbindungen als Precursoren für CVD von Silicium(IV)nitrid eignen. Dazu wird auf CVD-Equipment zurückgegriffen, das am Arbeitskreis entwickelt worden ist. Es handelt sich dabei um die folgenden CVD-Reaktoren:

- Heißwandreaktor
- Kaltwand-Stafluß-Reaktor

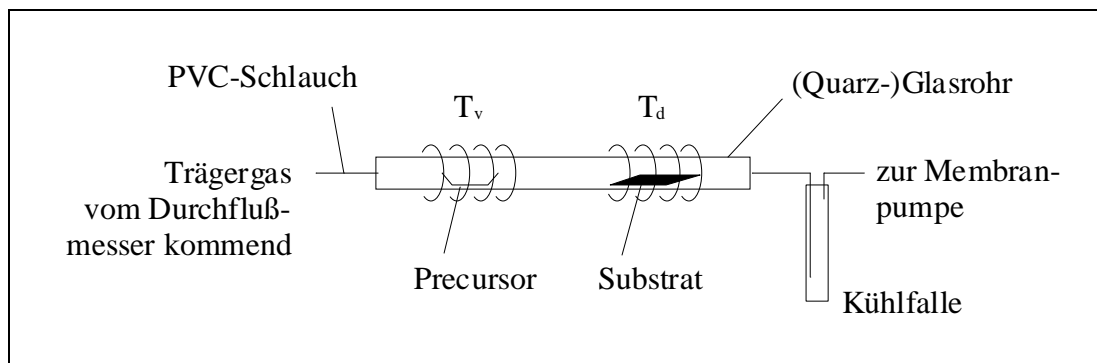
Im folgenden werden diese Reaktoren und ihre Funktionsweise vorgestellt.

#### 1.1 Heißwandreaktor

Der Heißwandreaktor ist schematisch in Abb. 22 (Seite 103) dargestellt. Ein Hauptbestandteil dieses Reaktors ist eine horizontal gelagerte Glasröhre. Anstelle dieser Glasröhre muß für Abscheideversuche bei Temperaturen oberhalb von 550 °C eine Quarzglasröhre verwendet werden. Die Röhre ist in einem Röhrenofen positioniert. Letzterer hat nebeneinander zwei getrennte Heizwicklungen. So ist es möglich, die Röhre an zwei Stellen unterschiedlich stark zu erwärmen. In die Zone mit der vergleichsweise niedrigeren Temperatur  $T_v$  wird ein Porzellanschiffchen eingeführt. Auf diese Weise wird die Precursor-Verbindung vorgelegt. In der Zone mit der höheren Temperatur  $T_d$  wird ein Substrat horizontal positioniert.

Über eine Kühlfalle (-196 °C) wird eine Membran-Vakuumpumpe angeschlossen. Die Pumpe ist mit dem Röhrenende verbunden, das dem Substrat näher liegt. Am anderen Ende der Röhre wird das Trägergas in den Reaktor eingelassen. Ebenfalls dort kann ein Reaktandgas in den

Reaktor eingespeist werden. Jedes Gas passiert vor seinem Eintritt in den Reaktor einen Durchflußmesser, der nach dem Schwebekörperprinzip arbeitet.



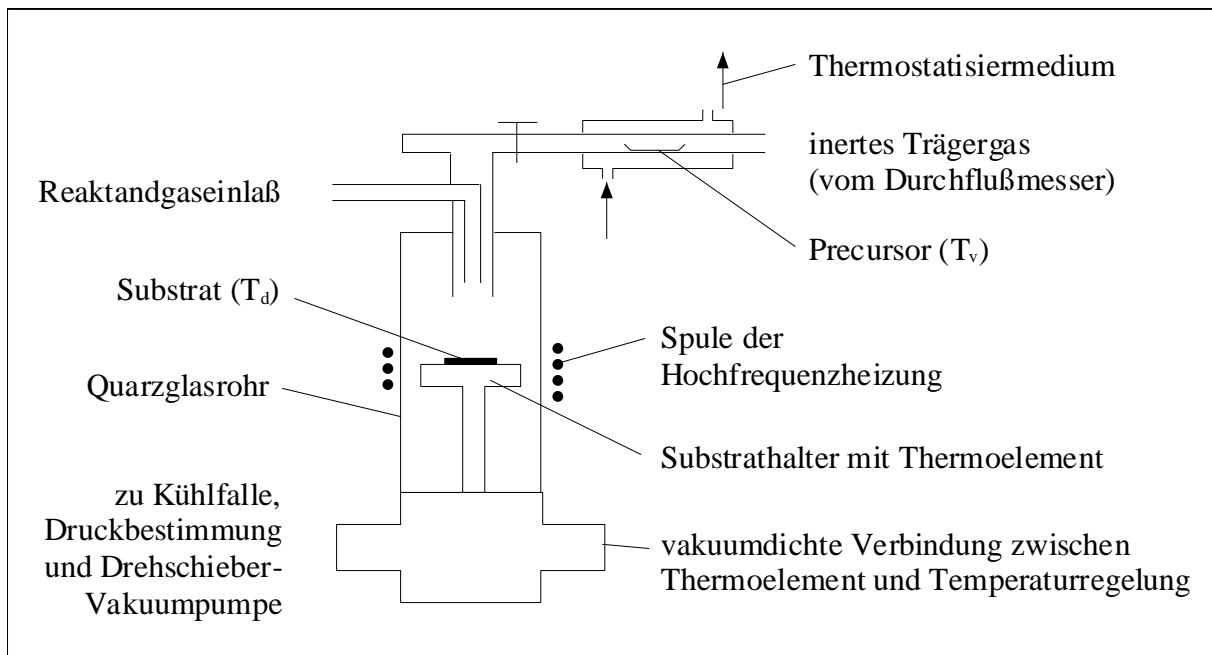
**Abb. 22:** Schematische Darstellung des Heißwandreaktors

Während eines CVD-Experimentes wird bei kontinuierlich arbeitender Vakuumpumpe ein inertes Trägergas in die Apparatur gelassen. Dadurch entsteht ein Gasstrom in der Apparatur. Mit diesem Strom werden die gasförmigen Precursor-Moleküle in die Zone des Reaktors mit der Temperatur  $T_d$  transportiert. Dort werden sie an der inneren Wandung der Röhre sowie am Substrat thermisch zersetzt. Hierbei entsteht eine Schicht auf der Innenwand der Röhre und auf dem Substrat. In der nachgeschalteten Kühlfalle werden die Zersetzungsprodukte aufgefangen, welche unter den Prozeßbedingungen gasförmig sind.

Zur Regelung der Heizleistung einer jeden „Hälfte“ des Röhrenofens werden Werte für die Ist-Temperatur benötigt. Hierzu wird die Temperatur an der Außenwand der Röhre mit Hilfe von Thermoelementen ermittelt. Diese Messung liefert nur bedingt die Temperatur innerhalb der Röhre. In diesem Zusammenhang wird auf einen möglichen Temperaturgradienten im Material der Röhre hingewiesen. Ebenfalls mit einem Fehler behaftet ist die Druckregelung. Diese Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Prozeßparametern sind offenbare Nachteile des Heißwandreaktors. Dieser Reaktor ist jedoch überaus einfach zu bedienen. Deswegen eignet er sich hervorragend für die ersten Abscheideversuche mit potentiellen Precursoren.

## 1.2 Kaltwand-Stafluß-Reaktor

Zwar ist der Heißwandreaktor geeignet für erste CVD-Untersuchungen mit einem potentiellen Precursor. Eine genauere Bestimmung der Prozeßparameter muß jedoch in einem anderen Reaktor erfolgen. So soll die optimale Substrattemperatur auf wenige Grad genau ermittelt werden. Insbesondere im Falle teurer Precursoren empfiehlt sich die genaue Bestimmung der Verdampfungstemperatur. Wird nämlich die Verdampfungstemperatur höher als notwendig gewählt, gelangt ein Teil der Precursor-Moleküle unzersetzt in die Kühlfalle. Wichtig ist desweiteren eine präzise Steuerung des Prozeßdrucks. Für weitere Abscheideversuche wird daher der Kaltwand-Stafluß-Reaktor gewählt. Dieser ist in Abb. 23 schematisch dargestellt.



**Abb. 23:** Schematische Darstellung des Kaltwand-Stafluß-Reaktors

Zwischen dem Kaltwand-Stafluß-Reaktor und dem Heißwandreaktor besteht der folgende wesentliche Unterschied. Im Heißwandreaktor ist das Substrat parallel zum Gasstrom, im Kaltwand-Stafluß-Reaktor jedoch senkrecht hierzu, ausgerichtet. Trotz dieses Unterschiedes entsprechen sich qualitativ die Ergebnisse, welche bei Abscheideversuchen in den beiden



Reaktoren gewonnen werden<sup>[95]</sup>. Hierauf basiert die Praxis, den Heißwandreaktor für erste Abscheideversuche einzusetzen.

Der Substrathalter befindet sich inmitten einer vertikal angeordneten Quarzglasröhre. Diese ist in der Höhe des Substrathalters von der Spule einer Hochfrequenzheizung umgeben. Eine solche Art der Heizung ist sehr vorteilhaft. Es wird lediglich das Substrat aufgeheizt, nicht jedoch die Röhre. Dies resultiert in einem vergleichsweise geringen Verbrauch an Precursor-Material. Besonders für CVD-Untersuchungen an teuren Precursoren ist dies von Bedeutung. Außerdem ist das Ausmaß an Verunreinigung der Röhrenwand verschwindend gering.

Die Heizleistung der Hochfrequenzheizung wird elektronisch geregelt. Hierzu wird der Ist-Wert der Substrattemperatur benötigt. Zu dessen Bestimmung dient ein Thermoelement, das in den Substrathalter eingearbeitet ist. Über ein vakuumdichtes Verbindungsstück wird die elektrische Verbindung von Thermoelement und zugehöriger Regeleinheit aus dem Reaktor geführt.

Zur Evakuierung der Apparatur dient eine Drehschieber-Vakuumpumpe mit vorgeschalteter Kühlfalle. Der Anschluß der Pumpe befindet sich unterhalb des Substrathalters. Zwischen Pumpe und Kühlfalle ist ein kapazitiver Drucksensor an das Vakuumsystem angeschlossen. Die Bestimmung des Druckes aus der gemessenen Größe erfolgt durch eine elektronische Einheit. Diese ist jedoch keine Regeleinheit. Deshalb ist es notwendig, die Saugleistung der Pumpe eigenhändig einzustellen. Dies geschieht mit Hilfe eines feinen Nadelventiles, das direkt am Saugstutzen der Pumpe montiert ist.

Abgefüllt in ein Porzellanschiffchen, wird der Precursor in eine Verdampfeinheit gegeben. Eine solche Einheit besteht aus einem Metallrohr, das oberhalb des Substrathalters horizontal angebracht ist. Mittels eines Thermostaten kann es sowohl erwärmt als auch gekühlt werden. Es besteht die Möglichkeit, zwei Verdampfeinheiten an den Reaktor anzuschließen.

Durch jede dieser Verdampfeinheiten kann ein Trägergas in den Reaktor geleitet werden. Zusätzlich kann ein Reaktandgas in den Reaktor eingespeist werden. Precursor-Material und Reaktandgas werden in getrennten Zuleitungen bis kurz vor das Substrat geführt. Erst etwa fünf Zentimeter oberhalb des Substrates ist eine Vermischung von Precursor-Material und Reaktandgas möglich. Damit sollen unerwünschte chemische Reaktionen vermieden werden, die vor dem eigentlichen CVD-Prozeß ablaufen könnten. Auch diese Maßnahme dient dazu, den Verbrauch an Precursor-Material niedrig zu halten. Desweiteren kommt diese Maßnahme der Reinheit der erzeugten Schichten zugute.

Alle Gase durchströmen geeichte und elektronisch regelbare Durchflußmesser, bevor sie in den Reaktor eintreten. Somit ist gewährleistet, daß definierte Gasmengen in den Reaktor gelangen.

## 2 Abscheideversuche

### 2.1 Allgemeines

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten sieben bislang unbekannte Verbindungen aus der Klasse der alkylsubstituierten Amino-azido-dimethyl-silane dargestellt werden. Sie alle entsprechen der Formel  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NR}'\text{R}'')$  ( $\text{R}' = \text{H}$  oder Alkyl,  $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ ). Lediglich die Reste  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  der Aminofunktion sind unterschiedlich. Daher ist zu vermuten, daß diese Verbindungen im CVD-Prozeß ein vergleichbares Verhalten zeigen. Aus diesem Grunde wird das CVD-Verhalten nur einer dieser Verbindungen ausführlich untersucht. Hierzu ausgewählt wurde das Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan. Mit ausschlaggebend für die Wahl dieser Verbindung war ihr Verhalten im Massenspektrometer (vergl. Kapitel B VI 5.3.2).

Als Substrate dienten Silicium-Wafer mit einer Beschichtung aus Titan(III)nitrid. Nicht ohne Grund werden solche Wafer statt unbeschichteter Silicium-Wafer verwendet. Nach einem Abscheideexperiment wird der betreffende Wafer rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Nur so ist es möglich, die Qualität der abgeschiedenen Schicht objektiv zu bewerten. Ein Teil dieser Untersuchung ist eine EDX-Analyse. Diese ist eine Untersuchung der Oberflächenregion des Wafers auf seine Elementzusammensetzung. Bei einer solchen Analyse wird der Wafer einem Elektronenbeschuß ausgesetzt. Entsprechend ihrer Energie gelangen diese Elektronen unterschiedlich tief in den Wafer. Dringen sie nicht bis zu der Schicht aus Titan(III)nitrid vor, wird kein Titan detektiert. Dieser Zusammenhang läßt sich anders formulieren. Wird kein Titan detektiert, wird lediglich die erzeugte Schicht von der Analyse erfaßt. Eine solche Hilfestellung ist bei unbeschichteten Silicium-Wafern nicht gegeben.

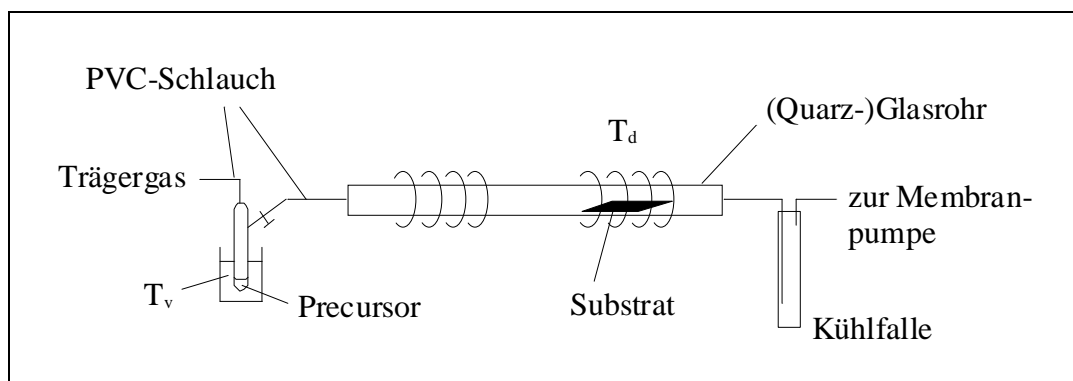
Vor ihrer Verwendung werden die Wafer durch Abspülen mit Pentan entfettet.

## 2.2 Im Heißwandreaktor

### 2.2.1 Modifizierung des Reaktors

Die ersten Abscheideversuche wurden im Heißwandreaktor durchgeführt. Zunächst wurde dieser in der bereits beschriebenen Form verwendet (vergl. Kapitel B VII 1.1). Es war geplant, bei einer konstanten Verdampfungstemperatur die Substrattemperatur zu variieren. Hierzu wurde eine Verdampfungstemperatur von 40 °C eingeregelt. Ein apparatives Problem wurde offenbar, als Substrattemperaturen oberhalb von 400 °C gewählt wurden. Selbst nach dem Ausschalten der Heizung für die Verdampfungszone wurden Verdampfungstemperaturen von mehr als 40 °C gemessen. In einem unerwünscht hohen Ausmaß findet Wärmeleitung in der Röhre statt.

Aus diesem Grunde wurde am Heißwandreaktor eine kleine Veränderung vorgenommen. Von den zwei Heizwicklungen des Röhrenofens wird die weiterhin verwendet, die zur Erwärmung des Substrates dient. Der Precursor hingegen wird nicht mehr innerhalb der Röhre verdampft. Vielmehr erfolgt der Verdampfungsprozeß in einem Schlenkrohr, das der Röhre vorgeschaltet ist. So können beliebige Verdampfungstemperaturen realisiert werden. Zudem ist es weitaus einfacher, den Precursor auf diese Weise vorzulegen anstatt in einem Porzellanschiffchen. Den Heißwandreaktor in seiner modifizierten Form zeigt Abb. 24 schematisch.



**Abb. 24:** Schematische Darstellung des modifizierten Heißwandreaktors

### 2.2.2 Variation der Substrattemperatur

Einige Abscheideversuche wurden im derartig modifizierten Heißwandreaktor durchgeführt. Diese Versuche lassen sich in zwei Versuchsreihen einteilen. Gegenstand der ersten Reihe an Experimenten war die Variation der Substrattemperatur innerhalb eines Temperaturbereiches zwischen 550 °C und 700 °C. Die Verdampfungstemperatur betrug bei all diesen Versuchen 44 °C. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Es wurde ein Fluß von 50 mL Stickstoffgas pro Minute gewählt. In der Apparatur herrschte ein Druck von 30 mbar.

Nach dem Abscheideexperiment war die Oberfläche des betreffenden Wafers in der Mehrzahl der Fälle goldfarben, seltener hingegen tiefviolett. Bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung des Wafers wurden keine Kristallite auf seiner Oberfläche entdeckt. Auch zeigten sich keine Whisker. Die Schichten sind glatt. Ferner wurde der Querschnitt durch den Wafer besehen. Nicht in jedem Falle war die erzeugte Schicht von der darunter befindlichen Titan(III)nitrid-Schicht zu unterscheiden. In allen Fällen sind die erzeugten Schichten amorph und von einheitlicher Dicke. Zur Veranschaulichung wird verwiesen auf Abb. 25 und Abb. 26 (Seite 110). Diese Aufnahmen sind für das Aussehen von Querschnitt und Oberfläche solcher Schichten repräsentativ.

Die Dicke der erzeugten Schichten war nur näherungsweise bestimmbar. Ermittelt wurden Schichtdicken um 20 nm. Bei derart dünnen Schichten ist das Auflösungsvermögen des Mikroskopes in Höhe von  $\pm 6$  nm ein wesentlicher Unsicherheitsfaktor. Aus diesem Grunde ist es nicht angebracht, das Schichtwachstum mit der Substrattemperatur zu korrelieren.

Jeder Wafer wurde mittels EDX auf die Elementzusammensetzung seiner Oberflächenregion untersucht. Ein typisches Analysenergebnis lautet:

C 0,98      N 4,57      O 0,94      Si 92,91      Ti 0,60      [Atomprozent]

Hierzu ist zweierlei anzumerken. Zum einen ist es notwendig, die anregenden Elektronen mit einer Spannung von ungefähr 20 kV zu beschleunigen. Dies hat den Nebeneffekt, daß die Elektronen etwa 1  $\mu$ m tief in das Substrat eindringen. Somit wird eine Schicht eben dieser Dicke analysiert. Dies macht verständlich, daß in der Hauptsache Silicium detektiert wurde. In quasi allen Schichten wurde Sauerstoff neben Silicium, Titan und Stickstoff nachgewiesen. Kohlenstoff hingegen wurde nur in einigen Fällen detektiert. Die Signale mit Ausnahme des Signales für Silicium erheben sich kaum über den Untergrund des Spektrums. Daher ist das

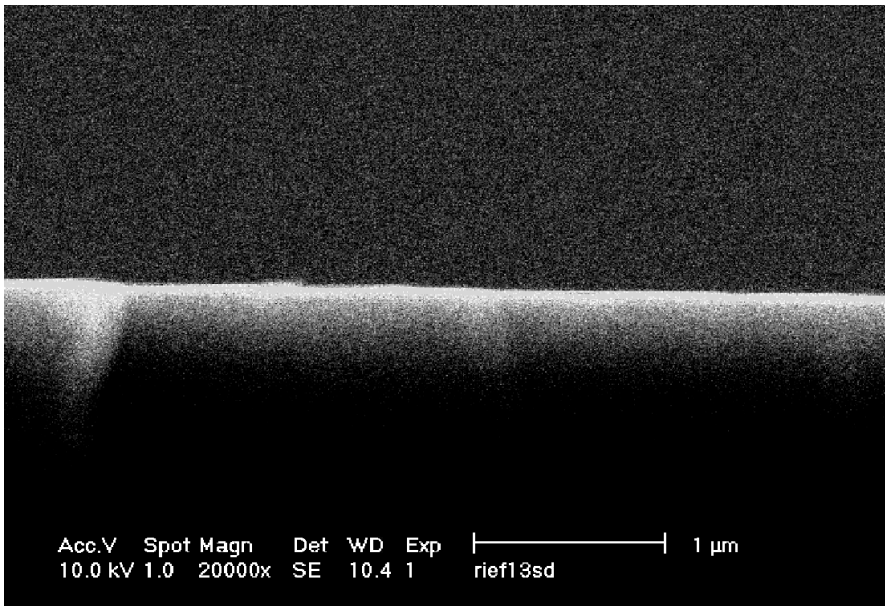
Analysenergebnis für alle Elemente außer Silicium mit einer großen Ungenauigkeit behaftet. Deshalb ist es wenig sinnvoll, den Gehalt der Schichten an Stickstoff beispielsweise mit der Substrattemperatur zu korrelieren.

Desweiteren ist folgendes anzumerken. Im EDX-Spektrum überlagern sich das Signal von Stickstoff und ein Signal von Titan. Diese Überlagerung führt zu einem systematischen Fehler bei der Integration der Peaks. Das Analysenergebnis suggeriert einen höheren Stickstoffgehalt der Schicht, als der Realität entspricht. Dies läßt sich an einer „Eichprobe“ deutlich zeigen. Als solche dient ein Silicium-Wafer mit einer Beschichtung aus Titan(III)nitrid, wie er bei den Abscheideversuchen als Substrat eingesetzt wird. Es wird erwartet, daß das Ergebnis der EDX-Analyse einen gleichen atomprozentualen Anteil von Titan und Stickstoff ausweist. Das Analysenergebnis für diesen Wafer lautet jedoch:

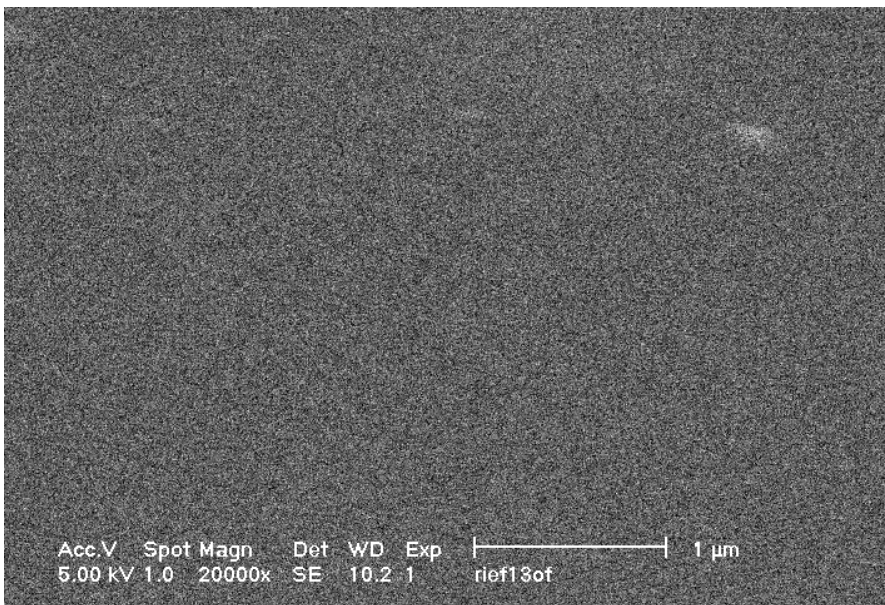
C	0,00	N	4,71	O	0,00	Si	94,65	Ti	0,64	[Atomprozent]
---	------	---	------	---	------	----	-------	----	------	---------------

Demnach sollte die analysierte Volumeneinheit ungefähr acht Stickstoffatome pro Titanatom enthalten. Dieses Mengenverhältnis von Stickstoff und Titan ist bei der Diskussion der EDX-Analysenergebnisse zu berücksichtigen.

Werden die zuvor aufgeführten EDX-Analysenergebnisse miteinander verglichen, fällt ihre große Ähnlichkeit auf. Nicht nur die Betrachtung eines Querschnittes durch die Wafer zeigt, daß die erzeugten Schichten geringe Dicke haben. Auch aus der angeführten Ähnlichkeit der EDX-Ergebnisse ist dies abzuleiten. Quasi unmöglich ist es, Aussagen zur exakten Elementzusammensetzung der erzeugten Schichten zu machen. Der Grund hierfür ist, daß nur der Siliciumanteil im oberflächennahen Bereich der untersuchten Wafer ohne großen Fehler ermittelt wird. Denkbar ist, daß sich Silicium(IV)nitrid gebildet hat. Da die oberflächennahe Volumeneinheit der Wafer Sauerstoff enthält, könnte statt dessen Silicium(IV)nitrid-oxid entstanden sein. Die Verunreinigung der Schichten mit Sauerstoff wird auf Leckstellen in den verwendeten Durchflußmessern zurückgeführt.



**Abb. 25:** Querschnitt einer aus Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan erzeugten Schicht (LPCVD im Heißwandreaktor,  $p = 30$  mbar,  $T_v = 44$  °C,  $T_d = 575$  °C)



**Abb. 26:** Oberfläche einer aus Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan erzeugten Schicht (LPCVD im Heißwandreaktor,  $p = 30$  mbar,  $T_v = 44$  °C,  $T_d = 575$  °C)

### 2.2.3 Variation der Verdampfungstemperatur

Gegenstand der zweiten Versuchsreihe war die Variation der Verdampfungstemperatur bei gleichbleibender Substrattemperatur. Bei einer Substrattemperatur von 575 °C wurde die Verdampfungstemperatur im Temperaturbereich zwischen 44 °C und 60 °C variiert. In allen Fällen wurde Stickstoff als Trägergas verwendet. Der Stickstoffstrom wurde auf 50 mL pro Minute eingeregelt. In der Apparatur herrschte ein Druck von 30 mbar.

Nach den Experimenten dieser Versuchsreihe hatten die Wafer eine goldfarbene Oberfläche. Auch diese Wafer wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Laut der Ergebnisse dieser Untersuchung sind die erzeugten Schichten amorph und einheitlich dick. Ihre Dicke liegt bei Werten zwischen 20 nm und 50 nm. Eine Zunahme des Schichtwachstums mit zunehmender Verdampfungstemperatur ist erkennbar, wenn auch undeutlich. Die Oberfläche der Schichten ist glatt. Es wurden also Schichten erhalten, die denen aus der ersten Versuchsreihe gleichen. Zur Illustration wird erneut auf Abb. 25 und Abb. 26 (Seite 110) verwiesen. Mittels EDX wurde die Elementzusammensetzung der oberflächennahen Region der Wafer analysiert. Dabei hat sich dasselbe Bild ergeben, welches von den Wafern aus der ersten Versuchsreihe bekannt ist.

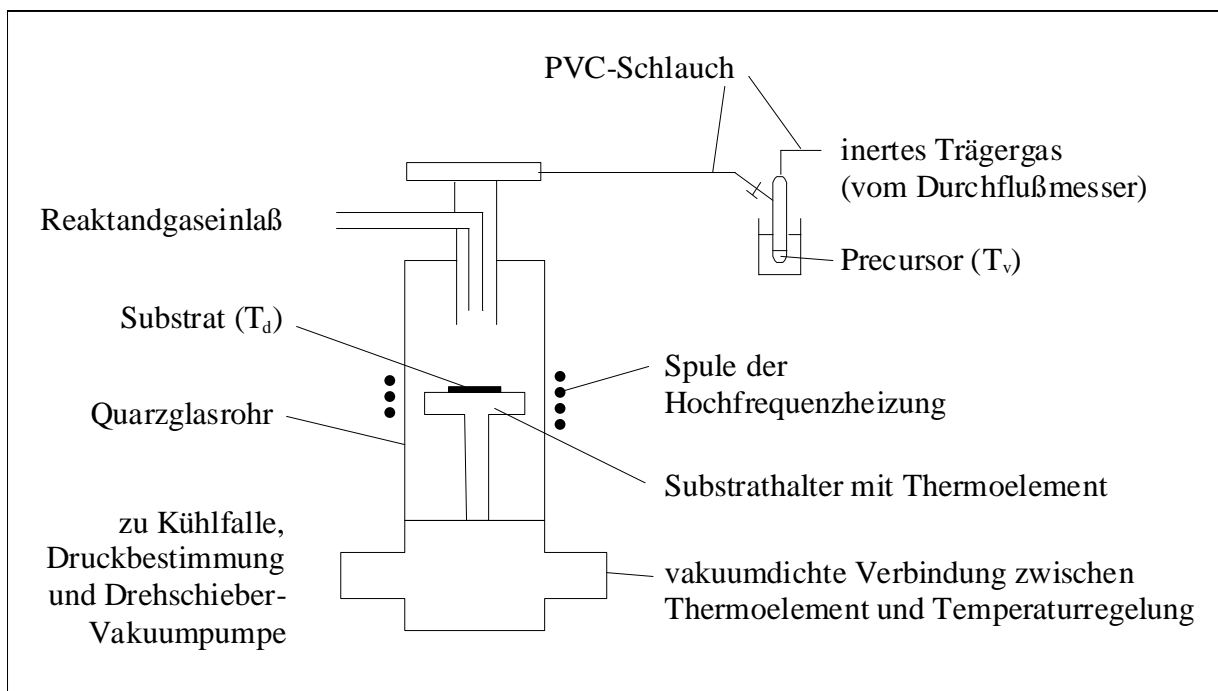
## 2.3 Im Kaltwand-Stafluß-Reaktor

### 2.3.1 Modifizierung des Reaktors

Für die ersten Experimente zum CVD-Verhalten von Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan wurde der Heißwandreaktor verwendet. Bei diesen Abscheideversuchen wurden auf den als Substrat eingesetzten Wafern zwar Schichten erhalten. Allerdings ist es quasi unmöglich, eine Aussage über die Elementzusammensetzung dieser Schichten zu treffen. Die Schichtdicke ist nicht hinreichend hierfür. Deshalb wurden Abscheideversuche im Kaltwand-Stafluß-Reaktor in Angriff genommen.

In Kapitel B VII 1.2 ist eine Beschreibung dieses Reaktors gegeben worden. Allerdings ist der Reaktor nicht in genau dieser Form zum Einsatz gekommen. Bei den Experimenten am Heißwandreaktor hat es sich als notwendig erwiesen, den Precursor „extern“ zu verdampfen.

Es hat sich zudem gezeigt, daß diese Art der Verdampfung bequemer für den Experimentator ist. Deshalb wurde der Precursor auch bei den Experimenten am Kaltwand-Staufluß-Reaktor in einem Schlenkrohr vorgelegt, welches dem eigentlichen Reaktor vorgeschaltet war. Die Abb. 27 zeigt den Kaltwand-Staufluß-Reaktor in seiner modifizierten Form.



**Abb. 27:** Schematische Darstellung des modifizierten Kaltwand-Staufluß-Reaktors

### 2.3.2 Experimente ohne Verwendung von Reaktandgas

Die Experimente am Kaltwand-Staufluß-Reaktor sind als Fortsetzung der Experimente am Heißwandreaktor zu betrachten. In diesem Sinne ist zunächst auf den Einsatz eines Reaktandgases verzichtet worden. Gegenstand dieser Versuchsreihe war eine Variation der Substrattemperatur zwischen 600 °C und 700 °C. Die Verdampfungstemperatur betrug in allen Fällen 30 °C. Mit einem Fluß von 20 mL Gas pro Minute wurde Stickstoff als Trägergas in den Reaktor geleitet. Im Reaktor herrschte ein Druck von 0,1 mbar.

Nach dem Abscheideexperiment ließ sich optisch keine Veränderung der Waferoberfläche feststellen. Dennoch wurde jeder Wafer rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dabei hat



sich in keinem Fall ein Hinweis darauf ergeben, daß oberhalb der Schicht aus Titan(III)nitrid eine Schicht auf dem Wafer entstanden ist.

Dieser Befund verwundert zunächst. Er steht scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen der Untersuchungen am Heißwandreaktor. Die Resultate, die bei den Experimenten an den beiden Reaktoren erhalten worden sind, werden nachfolgend zu deuten versucht. Hierzu wird aus den Ergebnissen der Untersuchungen am Kaltwand-Staufluß-Reaktor folgende Tatsache abgeleitet. Silicium(IV)nitrid kann ohne Zusatz von Reaktandgas bei einer Temperatur bis 700 °C aus Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan nicht erzeugt werden. Es wird demzufolge angenommen, daß die im Heißwandreaktor erzeugten Schichten nicht aus Silicium(IV)nitrid bestehen. Diese Annahme steht zu den Ergebnissen der elementaranalytischen Untersuchung dieser Schichten nicht im Widerspruch. In diesem Zusammenhang wird verwiesen auf die Meßungenauigkeit, welche mit der geringen Schichtdicke von maximal 50 nm einhergeht. Vermutlich ist Silicium(IV)nitrid-oxid oder Silicium(IV)oxid anstelle von Silicium(IV)nitrid entstanden. In derartigen Verbindungen ist Sauerstoff enthalten, im Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan aber nicht. Es ist realistisch anzunehmen, daß der Sauerstoff in der Form von Wasser in die Apparatur gelangt ist. Als Leckstelle werden die verwendeten Durchflußmesser vermutet.

### 2.3.3 Zusatz von Ammoniak als Reaktandgas

Offenbar läßt sich Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan bei Temperaturen bis 700 °C nicht zu Silicium(IV)nitrid zersetzen. Daher wurden weitere Abscheideexperimente durchgeführt. Hierzu wurden die im Kapitel B VII 2.3.2 beschriebenen Experimente wiederholt. Zusätzlich zum Precursor wurde dabei Ammoniak als Reaktandgas in den Reaktor eingespeist. Bei den Abscheideexperimenten dieser Versuchsreihe betrug die Verdampfungstemperatur 30 °C. Der Druck im Reaktor wurde auf 0,1 mbar eingeregelt.

Für Ammoniak stand kein elektronisch regelbarer Durchflußmesser zur Verfügung. Deshalb wurde ein herkömmlicher Blasenähler zwischen die Ammoniak-Gasflasche und den Reaktor geschaltet. Der Gasstrom an Ammoniak wurde auf etwa eine Blase pro Sekunde eingestellt.

Im Anschluß an ein Abscheideexperiment wurde der jeweilige Wafer sowohl optisch als auch rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dabei hat sich in keinem Fall ein Hinweis auf die Bildung einer Schicht auf dem Wafer gezeigt.

## 2.4 Deutung der Ergebnisse

Folgendermaßen lassen sich die Ergebnisse der CVD-Experimente zusammenfassen. Mittels thermischer CVD kann Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan bis zu einer Temperatur von 700 °C nicht zu einer Schicht aus Silicium(IV)nitrid zersetzt werden. Auch die Zuhilfenahme von Ammoniak als Reaktandgas führt zu keinem besseren Resultat.

Während eines CVD-Experimentes wird den Molekülen des potentiellen Precursors Energie zugeführt. Bei einem thermischen CVD-Verfahren handelt es sich dabei um ausschließlich thermische Energie. Offenbar reichte im vorliegenden Falle die Energiemenge nicht aus, um den Zerfall der Moleküle anzuregen. Dieses Resultat verwundert auf den ersten Blick, denn ein wesentliches Charakteristikum der Azide ist ihre Instabilität (vergl. Kapitel B V 3.2). Eine Deutung des experimentellen Befundes ist jedoch folgendermaßen möglich. Ausgangspunkt dieses Erklärungsansatzes sind Überlegungen von **C. T. Kirk Jr.** zur Deutung der Struktur von Silicium(IV)nitrid<sup>[34]</sup> (vergl. Kapitel B III 3). Laut dieser Überlegungen tritt zwischen Silicium und Stickstoff eine  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung zusätzlich zu der  $\sigma$ -Wechselwirkung auf. Eine solche Wechselwirkung wird auch für Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan vermutet. In diesem Sinne wird angenommen, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Aminofunktion in die d-Orbitale des Siliciumatoms delokalisiert ist. Hierdurch wird der Energiegehalt des Moleküles abgesenkt. Dies bedeutet für die Zerstörung des Moleküles im CVD-Prozeß folgendes. Es wird nicht nur Energie benötigt, um eine Bindung innerhalb des Moleküles zu spalten. Zusätzlich ist Energie zur Aufhebung der Delokalisation notwendig. Dies äußert sich in der beobachteten hohen thermischen Stabilität der Verbindung.

## C Experimenteller Teil

---

### 1 Allgemeines zur Arbeitstechnik

Alle Experimente wurden unter einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff durchgeführt. Für diese Atmosphäre wurde handelsüblicher Bombenstickstoff verwendet. Vor seinem Einsatz wurde dieser durch ein U-förmiges Glasrohr mit einer Füllung aus Phosphor(V)oxid geleitet. Als Reaktionsgefäße dienten geschlossene Glasapparaturen. Zwecks des Druckausgleiches waren diese an ein Quecksilber-Überdruckventil angeschlossen. Die Apparaturen wurden vor ihrer Verwendung evakuiert und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Luftempfindliche Flüssigkeiten wurden mittels Spritzen und Kanülen gehandhabt.

Diethylether und Pentan wurden vor ihrer Verwendung gereinigt. Auch dieser Prozeß erfolgte unter trockenem Stickstoff. Hierzu wurden das jeweilige Lösemittel sowie eine Legierung aus Natrium und Kalium vorgelegt. Dieser Ansatz wurde mindestens drei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel destilliert.

### 2 Analytik und Spektroskopie

Bei den analytischen und spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte eingesetzt:

- Heraeus C,H,N,O-Rapid zur Elementaranalyse auf C, H und N
- Bruker AC 200 P zur NMR-Spektroskopie  
Bruker WM 300
- Finnigan MAT 90 zur Massenspektrometrie
- Nicolet 5 PC zur IR-Spektroskopie  
Bruker IFS 66v/S
- Philips XL 40 mit Edax PV 9800 zur Rasterelektronenmikroskopie und zur Elementaranalyse dünner Schichten

Angaben zur Ausbeute erfolgen auch in prozentualer Form. Diese Angaben sind bezogen auf die Ausgangsverbindung, die im Unterschuß eingesetzt wurde.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen sowie die hierfür theoretisch erwarteten Werte werden in Gewichtsprozent angegeben.

NMR-Messungen am Gerät AC 200 P wurden bei folgenden Meßfrequenzen durchgeführt (in Klammern ist die entsprechende Meßfrequenz für das Gerät WM 300 notiert):

- $^1\text{H}$ -NMR            200,13 MHz
- $^{13}\text{C}$ -NMR            50,33 MHz
- $^{29}\text{Si}$ -NMR            39,36 MHz (59,62 MHz)

Tetramethylsilan wurde als externer Standard eingesetzt. Als Lock diente das Deuterium des Lösemittels. In allen Fällen kam als Lösemittel Hexadeutero-benzol zum Einsatz. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zur Aufnahme der Massenspektren wurde die Analysensubstanz durch Elektronenstoß ionisiert. Die Verdampfungstemperatur der Analysensubstanz wird mit der Tiegeltemperatur gleichgesetzt, bei der die betreffende Messung durchgeführt wurde.

Für die Aufnahme von IR-Spektren mit dem Gerät 5 PC wurde ein Kaliumbromid-Preßling der Analysensubstanz angefertigt. Im Gerät IFS 66v/S wurde die Analysensubstanz als dünner Film zwischen Kaliumbromid-Scheiben vermessen.

### 3 Alkylsubstituierte Amino-chlor-dimethyl-silane

#### 3.1 Versuche der Synthese in Anlehnung an K. Rühlmann und M. Mansfeld sowie U. Wannagat und G. Schreiner<sup>[87],[88]</sup>

In einem 2-L-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden Pentan (200 mL) und Dichlor-dimethyl-silan (60,5 mL; 0,5 mol) vorgelegt. In den Tropftrichter wird ein primäres oder sekundäres Amin (1,0 mol) gegeben. Zu dem Amin wird Pentan hinzugefügt, bis das Gesamtvolumen an Flüssigkeit 500 mL beträgt. Der Inhalt des Tropftrichters wird bei Raumtemperatur binnen einer halben Stunde zum stark gerührten Kolbeninhalt getropft. Der

letztere erwärmt sich hierbei merklich. Ein überaus voluminöser weißer Feststoff entsteht. Dieser füllt näherungsweise den gesamten Kolben aus. Es gelingt nicht, den Kolbeninhalt über eine Glasfritte zu filtrieren. Der Ansatz wird verworfen.

### 3.2 Versuche der Synthese in Anlehnung an S. S. Washburne und W. R. Peterson<sup>[89]</sup>

Es wird auf die Weise verfahren, die in Kapitel C 3.1 beschrieben ist. Hiervon abweichend wird die Apparatur ohne Rückflußkühler aufgebaut. Vor dem Beginn des Zutropfens wird der Kolbeninhalt auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Beim Zutropfen unter fortwährender Kühlung sowie unter Rühren entsteht ein weißer Feststoff. Dieser weist eine weitaus feinkörnigere Konsistenz auf als der Feststoff, der bei Umsetzungen nach Kapitel C 3.1 erhalten wird. Der Ansatz wird verworfen.

### 3.3 Allgemeine Synthesevorschrift

Im wesentlichen wird nach der Art und Weise gearbeitet, die in Kapitel C 3.1 beschrieben ist. Wie bei Ansätzen nach Kapitel C 3.2 wird auf einen Rückflußkühler verzichtet. Der Kolbeninhalt wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, bevor mit dem Zutropfen der Aminlösung begonnen wird. Während des Abkühlens sinkt der Druck in der Apparatur um mehr als 200 mm Hg. Es wird soviel Stickstoff in die Apparatur eingelassen, bis der Druck bei etwa 600 mm Hg liegt.

Unter fortwährender Kühlung und starkem Rühren wird der Inhalt des Tropftrichters in den Kolben getropft. Als Tropfgeschwindigkeit wird ein Tropfen Aminlösung pro drei Sekunden gewählt. Während des Zutropfens entsteht ein feinkörniger weißer Feststoff, teils schon im Gasraum des Kolbens. Nachdem der gesamte Inhalt des Tropftrichters in den Kolben getropft ist, wird der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Hat sich der Feststoff abgesetzt, wird der Kolbeninhalt über eine Glasfritte filtriert. Das farblose Filtrat sowie und alle weiteren Filtrate werden in einem 2-L-Einhalskolben aufgefangen. Der Reaktionskolben wird dreimal mit Pentan in die Fritte ausgespült. Zunächst wirkt der weiße Rückstand auf der Fritte zähflüssig. Er wird mehrmals mit Pentan (je 30 mL) gewaschen. Dies geschieht, bis die Aufschlammung dieses Rückstandes in Pentan durch erneutes Waschen nicht mehr leichter rührbar gemacht werden kann.

Aus dem farblosen, möglicherweise etwas trüben, Filtrat wird unter vermindertem Druck das Lösemittel entfernt. Eine leicht gelbliche und möglicherweise etwas trübe Flüssigkeit bleibt zurück. Ist die Flüssigkeit trübe, wird sie vor dem nächsten Arbeitsschritt über eine Glasfritte filtriert. Die nun klare Flüssigkeit wird in einen Einhalskolben geeigneter Größe überführt. In der Regel ist dies ein 100-mL-Kolben. Dieser ist versehen mit einer Vigreuxkolonne, einem Aufsatz nach Zincke und einem Destillatverteiler. Im Membranpumpen-Vakuum wird der Kolbeninhalt fraktioniert destilliert. Die Zielverbindung wird als klare farblose Flüssigkeit erhalten.

### 3.3.1 Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 90 mL (1 mol) Isopropylamin  
60 mL (0,5 mol) Dichlor-dimethyl-silan  
Ausbeute: 35 g (0,23 mol; 46%) (Literatur: 75% <sup>[88]</sup>)  
Sdp.: 63 °C / 70 mbar (Literatur: 25 °C / 15 mbar <sup>[88]</sup>)  
Elementaranalyse für C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>ClNSi  
berechnet: C 39,59 H 9,30 N 9,23  
gefunden: C 33,02 H 7,83 N 8,06

### 3.3.2 Chlor-isobutylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 105 mL (1 mol) Isobutylamin  
60 mL (0,5 mol) Dichlor-dimethyl-silan  
Ausbeute: 36 g (0,22 mol; 44%) (Literatur: 81% <sup>[88]</sup>)  
Sdp.: 58 °C / 30 mbar (Literatur: 57 °C / 15 mbar <sup>[88]</sup>)  
Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>ClNSi  
berechnet: C 43,48 H 9,73 N 8,45  
gefunden: C 37,93 H 8,55 N 8,02

### 3.3.3 sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

Eingesetzt: 105 mL (1 mol) sec.-Butylamin  
60 mL (0,5 mol) Dichlor-dimethyl-silan

Ausbeute: 40 g (0,24 mol; 48%)

Sdp.: 64 °C / 60 mbar

Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>ClNSi

berechnet: C 43,48 H 9,73 N 8,45

gefunden: C 35,83 H 8,30 N 8,73

### 3.3.4 tert.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

Eingesetzt: 110 mL (1 mol) tert.-Butylamin  
60 mL (0,5 mol) Dichlor-dimethyl-silan

Ausbeute: 45 g (0,27 mol; 54%) (Literatur: 85% <sup>[91]</sup>)

Sdp.: 48 °C / 30 mbar (Literatur: 54 °C / 27 mbar <sup>[91]</sup>)

Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>ClNSi

berechnet: C 43,48 H 9,73 N 8,45

gefunden: C 29,24 H 6,47 N 6,13

### 3.3.5 Chlor-dimethyl-dimethylamino-silan

Eingesetzt: 18 g (0,4 mol) Dimethylamin  
25 mL (0,2 mol) Dichlor-dimethyl-silan

Ausbeute: 11,8 g (0,086 mol; 43%) (Literatur: 67% <sup>[89]</sup>)

Sdp.: 107 °C / 800 mbar (Literatur: 105 °C / 765 mbar <sup>[89]</sup>)

Elementaranalyse für C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>ClNSi

berechnet: C 34,89 H 8,78 N 10,17

gefunden: C 29,95 H 7,74 N 10,92

### 3.3.6 Chlor-diethylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 105 mL (1 mol) Diethylamin  
60 mL (0,5 mol) Dichlor-dimethyl-silan  
Ausbeute: 40 g (0,24 mol; 48%) (Literatur: 87% <sup>[88]</sup>)  
Sdp.: 42 °C / 25 mbar (Literatur: 44 °C / 17 mbar <sup>[88]</sup>)  
Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>ClNSi  
berechnet: C 43,48 H 9,73 N 8,45  
gefunden: C 43,06 H 10,03 N 9,04

### 3.3.7 Versuch der Darstellung von Chlor-diisopropylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 145 mL (1 mol) Diisopropylamin  
60 mL (0,5 mol) Dichlor-dimethyl-silan  
Ausbeute: nicht bestimmbar (Literatur: 37% <sup>[88]</sup>)  
Sdp.: nicht bestimmbar (Literatur: 61 °C / 12 mbar <sup>[88]</sup>)  
Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>ClNSi  
berechnet: C 49,58 H 10,40 N 7,23

### 3.3.8 Chlor-diisobutylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 180 mL (1 mol) Diisobutylamin  
60 mL (0,5 mol) Dichlor-dimethyl-silan  
Ausbeute: 58 g (0,26 mol; 51%) (Literatur: 83% <sup>[88]</sup>)  
Sdp.: 86 °C / 20 mbar (Literatur: 85 °C / 15 mbar <sup>[88]</sup>)  
Elementaranalyse für C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>ClNSi  
berechnet: C 54,14 H 10,90 N 6,31  
gefunden: C 50,58 H 9,50 N 6,12



## 4 Alkylsubstituierte Amino-azido-dimethyl-silane

### 4.1 Versuche der Synthese in Anlehnung an R. West und J. S. Thayer sowie N. Wiberg et al.<sup>[84],[85]</sup>

In einem 100-mL-Einhalskolben mit Rückflußkühler werden Natriumazid (3,3 g; 51 mmol) und Diethylether (50 mL) vorgelegt. Hinzugegeben wird ein alkylsubstituiertes Amino-chlor-dimethyl-silan (50 mmol). Dieser Ansatz wird eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der Rückflußkühler entfernt. An seine Stelle wird eine kurze Vigreuxkolonne mit Zincke-Aufsatz und Destillatverteiler gesetzt. Der flüssige Anteil des Kolbeninhaltes wird fraktioniert destilliert. Dies erfolgt zunächst unter Normaldruck, dann unter vermindertem Druck. Eine Analyse des Destillates ergibt keinerlei Hinweise auf die Bildung der Zielverbindung. Deshalb werden die Ansätze verworfen.

### 4.2 Allgemeine Synthesevorschrift

Ein 50-mL-Einhalskolben wird mit einem Rückflußkühler versehen. In diesen Kolben werden Natriumazid (6,5 g; 100 mmol) sowie ein alkylsubstituiertes Amino-chlor-dimethyl-silan (100 mmol) gegeben. Unter starkem Rühren wird der Ansatz eine Stunde auf 150 °C erwärmt. Hierbei wird keine Veränderung des Kolbeninhaltes beobachtet. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der Rückflußkühler abgenommen. An seine Stelle wird eine kurze Vigreuxkolonne mit Zincke-Aufsatz und Destillatverteiler gesetzt. Der flüssige Anteil des Kolbeninhaltes wird unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Dabei gelangt die Zielverbindung als klare farblose Flüssigkeit in die Vorlage.

#### 4.2.1 Azido-isopropylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 15,2 g (100 mmol) Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan  
6,5 g (100 mmol) Natriumazid

Ausbeute: 13,8 g (87 mmol; 87%)

Sdp.: 57 °C / 40 mbar

Elementaranalyse für C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Si

berechnet: C 37,91 H 8,92 N 35,40

gefunden: C 38,22 H 9,42 N 34,49

#### 4.2.2 Azido-isobutylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 16,5 g (100 mmol) Chlor-isobutylamino-dimethyl-silan  
6,5 g (100 mmol) Natriumazid

Ausbeute: 15,5 g (90 mmol; 90%)

Sdp.: 63 °C / 20 mbar

Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Si

berechnet: C 41,82 H 9,36 N 32,52

gefunden: C 38,75 H 9,08 N 27,08

#### 4.2.3 Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 16,5 g (100 mmol) sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan  
6,5 g (100 mmol) Natriumazid

Ausbeute: 14,5 g (84 mmol; 84%)

Sdp.: 74 °C / 45 mbar

Elementaranalyse für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Si

berechnet: C 41,82 H 9,36 N 32,52

gefunden: C 37,39 H 8,71 N 24,57

#### 4.2.4 Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 16,5 g (100 mmol) tert.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan

6,5 g (100 mmol) Natriumazid

Ausbeute: 15,3 g (89 mmol; 89%)

Sdp.: 54 °C / 20 mbar

Elementaranalyse für  $C_6H_{16}N_4Si$

berechnet: C 41,82 H 9,36 N 32,52

gefunden: C 39,01 H 8,68 N 23,27

#### 4.2.5 Azido-dimethyl-dimethylamino-silan

Eingesetzt: 13,7 g (100 mmol) Chlor-dimethyl-dimethylamino-silan

6,5 g (100 mmol) Natriumazid

Ausbeute: 12,4 g (86 mmol; 86%)

Sdp.: 68 °C / 90 mbar

Elementaranalyse für  $C_4H_{12}N_4Si$

berechnet: C 33,31 H 8,38 N 38,84

gefunden: C 31,32 H 8,00 N 13,70

#### 4.2.6 Azido-diethylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 16,5 g (100 mmol) Chlor-diethylamino-dimethyl-silan

6,5 g (100 mmol) Natriumazid

Ausbeute: 16,3 g (95 mmol; 95%)

Sdp.: 37 °C / 1 mbar

Elementaranalyse für  $C_6H_{16}N_4Si$

berechnet: C 41,82 H 9,36 N 32,52

gefunden: C 33,30 H 7,92 N 24,99

#### 4.2.7 Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan

Eingesetzt: 22,2 g (100 mmol) Chlor-diisobutylamino-dimethyl-silan

6,5 g (100 mmol) Natriumazid

Ausbeute: 18,2 g (80 mmol; 80%)

Sdp.: 67 °C / 3 mbar

Elementaranalyse für C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Si

berechnet: C 52,59      H 10,59      N 24,53

gefunden: C 33,86      H 6,94      N 14,29

#### 4.3 Versuche der Synthese mit Zusatz eines Katalysators

Im wesentlichen wird nach der Vorschrift gearbeitet, die in Kapitel C 4.2 angegeben worden ist. Abweichend davon wird dem Reaktionsansatz eine Spatelspitze Aluminium(III)chlorid zugefügt, bevor dieser erwärmt wird. Während des Erwärmens nimmt die feste Phase des Reaktionsansatzes eine bräunliche Färbung an.

Zwar wird bei der Destillation die Zielverbindung erhalten. Jedoch ist die Ausbeute geringer, verglichen mit der Ausbeute bei Reaktionsansätzen ohne Zusatz von Aluminium(III)chlorid. Deshalb wurden die Ansätze verworfen.

## 5 Apparative Ausstattung der CVD-Reaktoren

- Heißwandreaktor

Durchflußmesser Fischer & Porter D10A3239SM

- Kaltwand-Staufluß-Reaktor

Drucksensor Inficon CM120-G10A

Druckanzeige Inficon 850-300-G2

Hochfrequenzheizung Hüttinger TIG 2,5/300

Regeleinheit für die Hochfrequenzheizung West 3300

Durchflußmesser Tylan FC-280

## 6 CVD-Untersuchungen

### 6.1 Vorbehandlung des Substrates

Als Substrat dient ein Stück eines Silicium-Wafers, der mit Titan(III)nitrid beschichtet ist. Aus einem derartigen Wafer werden kleine Plättchen herausgeschnitten. Im Heißwandreaktor kommen Plättchen mit einer Abmessung von 5 mm \* 20 mm zum Einsatz. Für die Abscheidexperimente im Kaltwand-Staufluß-Reaktor werden quadratische Plättchen mit einer Kantenlänge von 10 mm benötigt. Vor ihrer Verwendung werden die Plättchen zunächst mit Wasser abgespült. Nachgewaschen wird erst mit Aceton, dann mit Pentan. Mit einem Heißluftgebläse werden die Plättchen bei etwa 200 °C getrocknet.

## 6.2 Abscheideexperimente im Heißwandreaktor

### 6.2.1 Verdampfung innerhalb der Röhre

Bei den Experimenten, die an dieser Stelle beschrieben werden, wird der Heißwandreaktor in seiner ursprünglichen Form verwendet (vergl. Kapitel B VII 1.1). Der Durchflußmesser und die Röhre sind durch ein Stück PVC-Schlauch miteinander verbunden.

Vor einem Abscheideexperiment wird ein Substrat in die Zersetzungszone des Reaktors gelegt. In der Verdampfungszone des Reaktors wird ein Porzellanschiffchen positioniert. Dies enthält Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan (1 g; 5,8 mmol). Das Substrat wird auf die Substrattemperatur erwärmt, der Precursor wird auf die Verdampfungstemperatur gebracht. Bei einer Substrattemperatur oberhalb von 400 °C wird eine Verdampfungstemperatur von mindestens 40 °C gemessen. Es gelingt in diesem Falle nicht, niedrigere Verdampfungstemperaturen einzustellen. Sind beide Temperaturen erreicht, wird das Ventil zur Vakuumpumpe geöffnet. Gleichzeitig wird Stickstoff in die Apparatur eingelassen. Hierzu wird das Nadelventil des Durchflußmessers betätigt. Ein Fluß von 50 mL Stickstoffgas pro Minute wird eingeregelt. Der Druck in der Apparatur beträgt 30 mbar.

Zur Beendigung des Abscheideexperimentes werden die Heizungen ausgeschaltet. Bei einer Temperatur unterhalb von 100 °C wird die Apparatur mit Stickstoff gefüllt. Das Substrat wird entnommen.

### 6.2.2 Verdampfung außerhalb der Röhre

Die hier beschriebenen Experimente werden im modifizierten Heißwandreaktor durchgeführt (vergl. Kapitel B VII 2.2.1). Vom Durchflußmesser führt ein Stück PVC-Schlauch zu einem kleinen Schlenkrohr. Dieses ist über ein Stück PVC-Schlauch mit der Röhre verbunden.

Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan (1 g; 5,8 mmol) wird im Schlenkrohr vorgelegt. Wie in Kapitel C 6.2.1 beschrieben, wird ein Substrat in der Zersetzungszone der Röhre positioniert. Der Hahn zwischen Schlenkrohr und Röhre wird geschlossen. Nun wird die Röhre evakuiert. Das Substrat wird auf die Substrattemperatur  $T_d$  erwärmt, der Inhalt des Schlenkrohres auf die Verdampfungstemperatur  $T_v$ . Sind beide Temperaturen erreicht, wird der Hahn zwischen

Schlenkrohr und Röhre wieder geöffnet. Mittels des Durchflußmessers wird Stickstoff in die Apparatur eingelassen. Hierzu wird ein Fluß von 50 mL Stickstoffgas pro Minute gewählt. In der Apparatur beträgt der Druck 30 mbar.

Die Beendigung des Abscheideexperimentes erfolgt nach der bereits beschriebenen Art und Weise (vergl. Kapitel C 6.2.1). Einen Überblick über die einzelnen Abscheideexperimente gibt Tab. 29.

**Tab. 29:** CVD-Untersuchungen mit Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan im Heißwandreaktor (Trägergas: Stickstoff, 50 mL / min; Druck: 30 mbar)

<b>T<sub>v</sub></b> [°C]	<b>T<sub>d</sub></b> [°C]	<b>Zeit</b> [min]	<b>Schichtdicke</b> [nm]	<b>Aussehen</b> <b>des Wafers</b>
44	550	60	20	goldfarben
44	575	80	30	goldfarben
44	600	60	20	violett
44	625	60	20	tief violett
44	650	70	20	goldfarben
44	675	60	20	goldfarben
44	700	55	30	goldfarben
44	575	55	20	goldfarben
46	575	50	30	goldfarben
48	575	60	20	goldfarben
50	575	60	30	goldfarben
52	575	50	30	goldfarben
56	575	60	30	goldfarben
60	575	60	40	goldfarben

## 6.3 Abscheideexperimente im modifizierten Kaltwand-Stafluß-Reaktor

### 6.3.1 Ohne Reaktandgas

Die nachfolgend beschriebenen Abscheideexperimente werden im modifizierten Kaltwand-Stafluß-Reaktor durchgeführt (vergl. Kapitel B VII 2.3.1). Als Trägergas kommt Stickstoff zum Einsatz. Dieser wird nicht direkt in den Reaktor eingespeist. Vielmehr wird er über ein Stück PVC-Schlauch zu einem kleinen Schlenkrohr geführt. Letzteres ist über ein Stück PVC-Schlauch mit dem Reaktor verbunden.

Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan (1 g; 5,8 mmol) wird im Schlenkrohr vorgelegt. Der Hahn zwischen Schlenkrohr und Reaktor wird geschlossen. Auf dem Substrathalter wird ein Substrat positioniert. Nun wird der Reaktor evakuiert. Das Substrat wird auf die Substrattemperatur  $T_d$  erwärmt, der Inhalt des Schlenkrohres auf die Verdampfungstemperatur  $T_v$ . Sind beide Temperaturen erreicht, wird der Durchflußmesser auf einen Fluß an Stickstoff von 20 mL pro Minute programmiert. Langsam wird der Hahn zwischen Schlenkrohr und Reaktor wieder geöffnet. Jetzt wird die bis zu diesem Zeitpunkt maximale Saugleistung der Pumpe reduziert. Zu diesem Zweck wird das Nadelventil am Saugstutzen der Pumpe betätigt, bis in der Apparatur ein Druck von 0,1 mbar herrscht.

Zur Beendigung des Abscheideexperimentes wird zunächst der Hahn zwischen Schlenkrohr und Reaktor geschlossen. Die Saugleistung der Pumpe wird maximiert, die Heizungen für den Precursor und das Substrat werden ausgeschaltet. Ist das Substrat auf Temperaturen unterhalb von 100 °C abgekühlt, wird der Reaktor mit Stickstoff gefüllt. Das Substrat wird dem Reaktor entnommen. Tab. 30 (Seite 129) faßt die einzelnen Abscheideexperimente zusammen.



**Tab. 30:** CVD-Untersuchungen mit Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan im Kaltwand-Staufluß-Reaktor (Trägergas: Stickstoff, 20 mL / min; Druck: 0,1 mbar)

<b>T<sub>v</sub></b> [°C]	<b>T<sub>d</sub></b> [°C]	<b>Zeit</b> [min]	<b>Schichtdicke</b> [nm]	<b>Aussehen</b> <b>des Wafers</b>
30	600	35	0	goldfarben
30	625	45	0	goldfarben
30	650	45	0	goldfarben
30	675	40	0	goldfarben
30	700	45	0	goldfarben

### 6.3.2 Mit Ammoniak als Reaktandgas

Im wesentlichen wird die zuvor beschriebene Apparatur verwendet (vergl. Kapitel C 6.3.1). Zusätzlich wird Ammoniak in den Reaktor geleitet. Hierzu wird eine Ammoniak-Gasflasche über ein Stück PVC-Schlauch mit einem Blasenähler verbunden. Letzterer ist mittels PVC-Schlauch an den Reaktandgas-Einlaß des Reaktors angeschlossen.

Bei einem Abscheideexperiment wird auf die zuvor beschriebene Weise vorgegangen (vergl. Kapitel C 6.3.1). Ist der Stickstoff-Fluß eingeregelt, wird die Ammoniak-Gasflasche geöffnet. Ein Ammoniak-Fluß von 1 Blase pro Sekunde wird gewählt sowie ein Druck von 0,1 mbar eingestellt. Die Beendigung des Abscheideexperimentes erfolgt auf die beschriebene Weise (vergl. Kapitel C 6.2.1). In Tab. 31 (Seite 130) werden die einzelnen Abscheideexperimente zusammengefaßt.

**Tab. 31:** CVD-Untersuchungen mit Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan im Kaltwand-Stafluß-Reaktor (Trägergas: Stickstoff, 20 mL / min; Reaktandgas: Ammoniak, 1 Blase / min; Druck: 0,1 mbar)

<b>T<sub>v</sub></b> [°C]	<b>T<sub>d</sub></b> [°C]	<b>Zeit</b> [min]	<b>Schichtdicke</b> [nm]	<b>Aussehen</b> <b>des Wafers</b>
30	600	40	0	goldfarben
30	625	45	0	goldfarben
30	650	40	0	goldfarben
30	675	40	0	goldfarben
30	700	45	0	goldfarben

## D Zusammenfassung und Ausblick

---

### 1 Grundlagen

Seit dem Jahre 1859 ist bekannt, daß eine chemische Reaktion zwischen Silicium und Stickstoff stattfindet<sup>[26]</sup>. Wird sehr fein gepulvertes Silicium im Stickstoffstrom auf 1350 °C erhitzt, entsteht das Silicium(IV)nitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[1]</sup>. Hierbei handelt es sich um einen weißen Feststoff. Dieser kann durch geringe Mengen an Verunreinigungen grau gefärbt sein.

Zu Beginn der sechziger Jahre dieses Jahrhunderts sind die physikalischen Eigenschaften dieses Stoffes eingehend untersucht worden<sup>[27],[28]</sup>. Es zeigt sich, daß das Silicium(IV)nitrid eine geringe thermische Ausdehnung aufweist. Diese ist um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als diejenige der Metalle<sup>[31]</sup>. Ein weiteres Charakteristikum des Silicium(IV)nitrides ist seine vergleichsweise große Härte. Zwar liegt diese unter der Härte des Siliciumcarbides  $\text{SiC}$ ; doch übertrifft sie die Härte von Materialien aus Zirconium(IV)oxid. Neben den mechanischen Eigenschaften des Silicium(IV)nitrides sind seine elektrischen Eigenschaften von Bedeutung. Reines Silicium(IV)nitrid stellt einen elektrischen Isolator dar. Jedoch kann die elektrische Leitfähigkeit stark erhöht werden. Hierzu genügen geringe Mengen an Verunreinigungen mit elementarem Silicium oder mit Lithium<sup>[41]</sup>.

Die chemischen Eigenschaften des Silicium(IV)nitrides sind ebenfalls gründlich erforscht worden. Dabei hat sich gezeigt, daß es gegenüber Wasser und Sauerstoff enorm beständig ist. Zwar ist es thermodynamisch instabil gegenüber dem Angriff von Wasser oder Sauerstoff. Mit Wasser reagiert es jedoch überaus langsam<sup>[46]</sup>. Sauerstoff bewirkt, daß eine Schicht aus Silicium(IV)oxid auf dem Silicium(IV)nitrid entsteht. Diese verhindert die weitere Oxidation des Silicium(IV)nitrides. Allerdings darf der Sauerstoff-Partialdruck nicht zu niedrig sein. Ist dieser nicht hinreichend hoch, entsteht gasförmiges Silicium(II)oxid. Dann unterbleibt die Bildung der Schutzschicht<sup>[48]</sup>.

Aufgrund seiner Eigenschaften ist das Silicium(IV)nitrid für diverse Anwendungen bestens geeignet. So werden seit den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts feuerfeste Materialien auf Basis von Silicium(IV)nitrid gefertigt<sup>[55]</sup>. Ferner dient es als Material für die Herstellung von Werkzeugen und als Schleifmittel<sup>[56],[57],[58]</sup>. Vielfältig eingesetzt wird es im Elektro-Bereich. Sein Einsatz als Schutzüberzug von Widerstandsheizungen ist lediglich eines von vielen Beispielen. Ebenso in der Mikroelektronik wird das Silicium(IV)nitrid hoch geschätzt. Als elektrisch isolierendes Material wird es auf diesem Gebiet mannigfaltig verwendet<sup>[30],[54]</sup>. Zudem dient es als Schutzüberzug von mikroelektronischen Geräten. Desweiteren kommt dem Silicium(IV)nitrid eine Bedeutung als Diffusionsbarriere zu.

Für Anwendungen des Silicium(IV)nitrides wie die Herstellung feuerfester Materialien reicht das Bulkmaterial als Ausgangssubstanz. In der Mikroelektronik wird das Silicium(IV)nitrid in Form dünner Schichten benötigt.

Zur Herstellung dünner Schichten eines Materials auf einem Substrat gibt es verschiedene Verfahren. An dieser Stelle werden Verfahren betrachtet, bei denen das betreffende Material aus der Gasphase auf das Substrat abgeschieden wird (Vapour Deposition). Die Abscheidung kann ohne chemische Reaktion erfolgen. Dann wird von PVD, Physical Vapour Deposition, gesprochen. Es ist quasi unmöglich, mittels dieser Verfahren dreidimensionale Strukturen in der Größenordnung von 1  $\mu\text{m}$  homogen zu beschichten. Deshalb gewinnt die CVD, Chemical Vapour Deposition, zunehmend an Bedeutung. Bei den CVD-Verfahren erfolgt ebenfalls eine Abscheidung aus der Gasphase. Allerdings geht diese Abscheidung mit einer chemischen Reaktion einher.

Zwar sind CVD-Experimente mit einem großen apparativen Aufwand verbunden. Das Prinzip der CVD ist jedoch denkbar einfach. Zunächst wird eine chemische Verbindung verdampft. Die Moleküle der Verbindung werden mit einem Trägergas zu dem Substrat transportiert, auf dem die Schicht erzeugt werden soll. An der Oberfläche des Substrates werden die Moleküle zersetzt. Dabei entsteht auf dem Substrat die gewünschte Schicht.

Die Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid mittels CVD war und ist Gegenstand intensiver Forschung. Hiervon zeugt die Vielzahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema. Es gilt, eine Schicht aus Stickstoff und Silicium zu erzeugen. Dies kann derart geschehen, daß eine Silicium- und eine Stickstoff-Verbindung gleichzeitig in den Reaktor eingespeist und dort zersetzt werden. Meist werden dazu Silicium-Verbindungen wie das Monosilan oder das

Silicium(IV)chlorid eingesetzt. Als Stickstoff-Verbindung wird oft Ammoniak verwendet. In der Regel werden bei diesen Prozessen Substrattemperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C gewählt. Diese Temperaturen sind für thermisch wenig beständige Substrate viel zu hoch. Die Möglichkeit zur Wahl geringerer Substrattemperaturen ist gegeben, wenn dieser thermische CVD-Prozeß durch die Einwirkung eines Plasmas oder durch Laserstrahlung unterstützt wird. Auch aus einer einzigen Verbindung läßt sich eine Schicht aus Silicium(IV)nitrid erzeugen. Eine solche Verbindung wird als „Single Source“-Precursor bezeichnet. Leicht einzusehen ist, daß diese Verbindung Silicium und Stickstoff enthalten muß. Meist sind solche Precursoren Monosilane, die mit Amino- oder Alkylaminogruppen substituiert sind. Es sind einige CVD-Verfahren entwickelt worden, bei denen das Silicium(IV)nitrid aus derartigen Verbindungen erzeugt wird. Auch hierbei sind Substrattemperaturen oberhalb von 600 °C nötig, falls der Prozeß nicht durch Plasma oder Laser unterstützt wird.

Vergleichsweise selten sind Silicium-Verbindungen mit Azidogruppen als Precursoren für die Erzeugung von Silicium(IV)nitrid eingesetzt worden. So wurde Azido-trimethyl-silan im Jahr 1979 zu einer qualitativ hochwertigen Schicht aus Silicium(IV)nitrid zersetzt<sup>[63]</sup>. Bislang sind nur wenige Bemühungen unternommen worden, die Azidosilane systematisch auf ihre CVD-Tauglichkeit hin zu untersuchen. Deshalb läßt es sich nicht beurteilen, ob diese besser für die CVD von Silicium(IV)nitrid geeignet sind als Aminosilane.

## 2 Aufgabenstellung und Lösungsweg

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war die folgende Aufgabe zu lösen. Für die Erzeugung dünner Schichten aus Silicium(IV)nitrid mittels CVD sollten Precursoren gefunden werden. Diese sollten nach Möglichkeit „Single Source“-Precursoren sein.

Zur Lösung dieser Aufgabe wurde folgendermaßen vorgegangen. Zuerst wurden theoretische Betrachtungen angestellt. Dabei wurden auf dem Papier chemische Verbindungen entwickelt, die für die CVD von Silicium(IV)nitrid geeignet scheinen. In einem zweiten Schritt gelang es, einige dieser Verbindungen erstmalig darzustellen sowie spektroskopisch zu charakterisieren. Anschließend wurde eine dieser Verbindungen auf ihre CVD-Tauglichkeit untersucht. Diese drei Arbeitsschritte sowie die hierbei erzielten Ergebnisse werden im folgenden vorgestellt.

## 2.1 Theoretische Betrachtungen

An einen CVD-Prozeß werden im wesentlichen drei Anforderungen gestellt. Wichtig ist in erster Linie eine hohe Qualität der erzeugten Schichten. Führen zwei Varianten des Prozesses zu qualitativ gleichwertigen Ergebnissen, wird die kostengünstigere Variante bevorzugt. Auch Belange des Gesundheits- und Umweltschutzes sind zu berücksichtigen, jedoch mit geringerer Priorität. Diese Anforderungen sind zum einen bei der Konzeption des CVD-Equipments zu beachten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Problematik nicht thematisiert. Ferner müssen die Anforderungen bei der Konzeption von Precursor-Verbindungen beachtet werden. Es liegt auf der Hand, die drei Anforderungen als Leitfaden bei der theoretischen Suche nach Precursoren zu nehmen. In diesem Sinne wurde zunächst überlegt, welche Verbindungen unter chemischen Gesichtspunkten als Precursoren geeignet sein sollten. Anschließend wurde die kostengünstigste der sich anbietenden Alternativen ausgewählt. Zuletzt wurde über das Gefahrenpotential dieser Verbindungen für Mensch und Umwelt diskutiert.

Unter chemischen Gesichtspunkten sollte eine Verbindung als Precursor geeignet sein, wenn sie die folgenden Anforderungen erfüllt:

- Die Elemente, die in der Schicht auftreten, sind in dem stöchiometrischen Verhältnis, in dem sie in der Schicht auftreten, im Precursor-Molekül enthalten
- Die Struktur des Schichtmaterials ist in der Struktur des Precursor-Moleküls vorgebildet
- Die Oxidationsstufe eines Elementes in der Schicht entspricht der Oxidationsstufe dieses Elementes im Precursor-Molekül

Diese Anforderungen sind Teil des von **Th. Kruck** entwickelten „Molecular Engineering“-Konzeptes<sup>[8],[9],[10]</sup>. Letzteres wird zu Rate gezogen, wenn die CVD-Prozeßeigenschaften einer metallorganischen, allgemeiner elementorganischen, Verbindung optimiert werden sollen. Es bietet Möglichkeiten zur Entwicklung „maßgeschneiderter“ Precursoren.

Auf den ersten Blick erscheinen die drei Anforderungen trivial. Dennoch sind gerade sie von großer Bedeutung bei der Entwicklung von Precursoren. Der Kreis potentieller Precursoren läßt sich systematisch verkleinern bei dem Versuch, die Anforderungen genau zu erfüllen. Nur

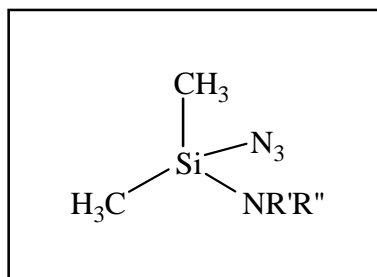
wenige Verbindungen bleiben als potentielle Precursoren übrig. Die Moleküle dieser Verbindungen und das Schichtmaterial haben eine beachtliche Ähnlichkeit in Struktur und Zusammensetzung. Bei der Suche nach Precursoren zur CVD von Silicium(IV)nitrid ließ sich der Kreis potentieller Precursoren auf folgende zwei Gruppen von Verbindungen eingrenzen:

- aminosilyl-substituierte Amine
- amin- und / oder azid-substituierte Monosilane

Nach dieser Vorauswahl entstand die Frage, welche der beiden genannten Alternativen die kostengünstigste darstellt. Bei der Beantwortung dieser Frage wurden zwei Kostenfaktoren berücksichtigt. An erster Stelle stand dabei der Arbeitsaufwand, der für die Darstellung der entsprechenden Verbindungen zu leisten ist. Eine geringere Bedeutung wurde den Kosten für Chemikalien beigemessen. Insgesamt wurde die letztgenannte Alternative als die bedeutend kostengünstigere angesehen.

Ein idealer Precursor ist gefahrlos zu handhaben. Nichtsdestotrotz sollten die Moleküle der Precursor-Verbindung ein gewisses Maß an Instabilität aufweisen. Je größer dieses Maß ist, desto leichter ist der Zerfall der Moleküle beim CVD-Prozeß anregbar. Deshalb wurde die Darstellung von Azidosilanen beabsichtigt. Aus Sicherheitsgründen wurde allerdings davon abgesehen, zweifach und höher azidsubstituierte Verbindungen darzustellen.

Es wurde angenommen, daß bei der Zersetzung der Azidosilane im CVD-Prozeß molekularer Stickstoff frei wird. Demnach verbleibt lediglich ein Stickstoffatom der Azidogruppe für den Aufbau der Schicht aus Silicium(IV)nitrid. Daher wurde angestrebt, Verbindungen mit einer Azido- und mindestens einer Aminogruppe zu synthetisieren. Die Wahl fiel letztlich auf Verbindungen aus der Klasse der Amino-azido-dimethyl-silane. Abb. 28 (Seite 136) zeigt die allgemeine Strukturformel dieser Verbindungen. Als Reste R' und R'' der Aminogruppe sollten entweder ein Wasserstoffatom und eine Alkylgruppe oder zwei gleiche Alkylgruppen fungieren.

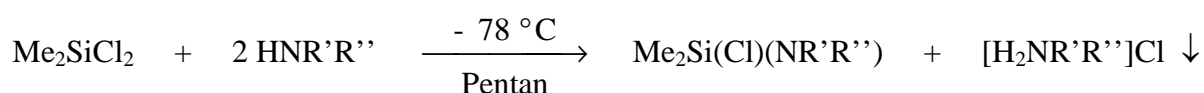


**Abb. 28:** Strukturformel für Verbindungen aus der Klasse der Amino-azido-dimethyl-silane (Annahme tetraedrischer Koordination; R' = H oder Alkyl, R'' = Alkyl)

## 2.2 Präparativer Teil

Dichlor-dimethyl-silan diente als Ausgangssubstanz zur Darstellung der alkylsubstituierten Amino-azido-dimethyl-silane. Es wurde zuerst in ein Amino-chlor-dimethyl-silan überführt. Aus diesem wurde im zweiten Schritt der Synthese die jeweilige Zielverbindung erhalten.

Zur Darstellung der alkylsubstituierten Amino-chlor-dimethyl-silane wurde Dichlor-dimethyl-silan mit einem primären oder sekundären Amin umgesetzt (vergl. Gl. 37). Erste Reaktionsansätze dazu wurden in Anlehnung an Synthesevorschriften durchgeführt, die in der Literatur beschrieben sind<sup>[87],[88],[89]</sup>. Bessere Erfolge wurden bei Reaktionsansätzen nach einer eigenen Synthesevorschrift erzielt, welche an die zitierten Vorschriften angelehnt ist. Gemäß der eigenen Synthesevorschrift wurde die Reaktion bei  $-78\text{ °C}$  in Pentan durchgeführt.



R' = H oder Alkyl, R'' = Alkyl

**Gl. 37**

Erstmalig konnte auf diesem Wege die folgende Verbindung dargestellt werden:

- sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH}(\text{s-Bu}))$



Auf diese Weise wurden ferner die folgenden literaturbekannten Verbindungen dargestellt:

- tert.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan<sup>[91]</sup>  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH}(\text{t-Bu}))$
- Chlor-diethylamino-dimethyl-silan<sup>[88]</sup>  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)$
- Chlor-isobutylamino-dimethyl-silan<sup>[88]</sup>  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH}(\text{i-Bu}))$
- Chlor-diisobutylamino-dimethyl-silan<sup>[88]</sup>  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{N}(\text{i-Bu})_2)$
- Chlor-isopropylamino-dimethyl-silan<sup>[88]</sup>  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH}(\text{i-Pr}))$
- Chlor-dimethyl-dimethylamino-silan<sup>[89]</sup>  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$

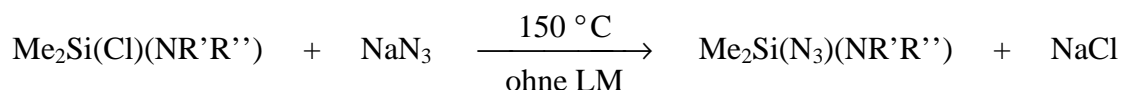
Das Chlor-diisopropylamino-dimethyl-silan ist ebenfalls literaturbekannt<sup>[88]</sup>. In der Literatur wird für seine Darstellung eine Ausbeute von 37% angegeben<sup>[88]</sup>. Es gelang allerdings nicht, diese Verbindung nach der eigenen Synthesvorschrift darzustellen. Denkbar ist, daß hierfür sterische Gründe verantwortlich sind.

Die sieben dargestellten Verbindungen sind klare farblose Flüssigkeiten. Sie sind lediglich unter einer Inertgasatmosphäre beständig. Wird ein Tropfen einer dieser Verbindungen der Luft ausgesetzt, nimmt er binnen weniger Sekunden eine gelatineartige Konsistenz an. Über die Siedepunkte dieser Verbindungen sowie die Ausbeute bei ihrer Darstellung gibt Tab. 32 Auskunft. Für die sechs literaturbekannten Verbindungen sind in der Tabelle die jeweiligen Literaturwerte in Klammern notiert.

**Tab. 32:** Im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellte Amino-chlor-dimethyl-silane (in Klammern: Literaturwerte für Siedepunkt bzw. Ausbeute)

Verbindung	Siedepunkt	Ausbeute
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH}(\text{i-Pr}))$	63 °C / 70 mbar (25 °C / 15 mbar) <sup>[88]</sup>	46% (75%) <sup>[88]</sup>
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH}(\text{i-Bu}))$	58 °C / 30 mbar (57 °C / 15 mbar) <sup>[88]</sup>	44% (81%) <sup>[88]</sup>
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH}(\text{s-Bu}))$	64 °C / 60 mbar	48%
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH}(\text{t-Bu}))$	48 °C / 30 mbar (54 °C / 27 mbar) <sup>[91]</sup>	54% (85%) <sup>[91]</sup>
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$	107 °C / 800 mbar (105 °C / 765 mbar) <sup>[89]</sup>	43% (67%) <sup>[89]</sup>
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)$	42 °C / 25 mbar (44 °C / 17 mbar) <sup>[88]</sup>	48% (87%) <sup>[88]</sup>
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{N}(\text{i-Bu})_2)$	86 °C / 20 mbar (85 °C / 15 mbar) <sup>[88]</sup>	51% (83%) <sup>[88]</sup>

Die erstmalige Darstellung der alkylsubstituierten Amino-azido-dimethyl-silane gelang durch die Umsetzung der entsprechenden Chlor-Verbindungen mit Natriumazid. Gemäß der Gl. 38 erfolgte die Reaktion ohne ein Lösemittel bei einer Temperatur von 150 °C.



R' = H oder Alkyl, R'' = Alkyl

**Gl. 38**

Auf diese Weise gelang die erstmalige Darstellung der folgenden Verbindungen:

- |   |   |
|---|---|
| • Azido-sec.-butylamino-dimethyl-silan  | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NH}(\text{s-Bu}))$  |
| • Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NH}(\text{t-Bu}))$  |
| • Azido-diethylamino-dimethyl-silan     | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NEt}_2)$            |
| • Azido-isobutylamino-dimethyl-silan    | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NH}(\text{i-Bu}))$  |
| • Azido-diisobutylamino-dimethyl-silan  | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{i-Bu})_2)$ |
| • Azido-isopropylamino-dimethyl-silan   | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NH}(\text{i-Pr}))$  |
| • Azido-dimethyl-dimethylamino-silan    | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NMe}_2)$            |

Diese Verbindungen sind ebenfalls klare farblose Flüssigkeiten. Auch sie sind lediglich unter einer Inertgasatmosphäre beständig. Werden sie der Luft ausgesetzt, zeigen sie das gleiche Verhalten wie die Amino-chlor-dimethyl-silane. Tab. 33 (Seite 139) gibt die Siedepunkte dieser Verbindungen sowie die Werte für die Ausbeute bei der deren Darstellung an.

**Tab. 33:** Erstmalig dargestellte Amino-azido-dimethyl-silane

Verbindung	Siedepunkt	Ausbeute
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NH}(\text{i-Pr}))$	57 °C / 40 mbar	87%
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NH}(\text{i-Bu}))$	63 °C / 20 mbar	90%
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NH}(\text{s-Bu}))$	74 °C / 45 mbar	84%
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NH}(\text{t-Bu}))$	54 °C / 20 mbar	89%
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NMe}_2)$	68 °C / 90 mbar	86%
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NEt}_2)$	37 °C / 1 mbar	95%
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{N}(\text{i-Bu})_2)$	67 °C / 3 mbar	80%

Alle Verbindungen, deren erstmalige Darstellung im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang, wurden ausführlich spektroskopisch charakterisiert. Die Massenspektren dieser Verbindungen weisen lediglich wenige Signale auf. Insbesondere das Signal des ionisierten Moleküls fehlt in den meisten Spektren. Jedoch lassen sich die vorhandenen Signale eindeutig zuordnen. Das ionisierte Molekül unterliegt keinem vielschrittigen Zerfallsprozeß. Lediglich ein Molekülteil wird abgespalten. So ist die Abspaltung der Alkylgruppe zu beobachten, ferner diejenige der Azidofunktion oder des Chloratoms.

Einen deutlichen Hinweis auf die erfolgreiche Darstellung der Azido-Verbindungen liefert die IR-Spektroskopie. Das IR-Spektrum einer solchen Verbindung enthält einerseits Banden, die den Streckschwingungen der Methyl- und Methylengruppen zugeordnet werden. Außerdem zeigt es eine starke Bande, die durch die asymmetrische Streckschwingung der Azidogruppe verursacht wird. Meist liegt diese Bande bei der Wellenzahl  $2137\text{ cm}^{-1}$ .

Müheles und eindeutig gelingt die Zuordnung der Resonanzsignale in den NMR-Spektren der Zielverbindungen.

## 2.3 CVD-Untersuchungen

Mit wenigen Worten lassen sich die Ergebnisse der CVD-Untersuchungen zusammenfassen. Mittels thermischer CVD konnten keine Schichten aus Silicium(IV)nitrid durch Zersetzung von Amino-azido-dimethyl-silanen erhalten werden.

Für die Abscheideexperimente wurde das Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan als Precursor gewählt. Als Substrate dienten Silicium-Wafer mit einer Beschichtung aus Titan(III)nitrid. Die ersten Abscheideversuche fanden in einem apparativ einfachen Heißwandreaktor statt. In der ersten Versuchsreihe wurde die Substrattemperatur in einem Temperaturbereich zwischen 550 °C und 700 °C variiert. Dies erfolgte bei einer Verdampfungstemperatur von 44 °C, einem Druck von 30 mbar sowie einem Trägergasfluß von 50 mL Stickstoff pro Minute. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Verdampfungstemperatur im Bereich zwischen 44 °C und 60 °C modifiziert. Die Substrattemperatur betrug bei den Experimenten dieser Versuchsreihe 575 °C.

In allen Fällen wurden Schichten erhalten. Sie sind amorph, einheitlich dick und glatt. Ihre Dicke liegt zwischen 20 nm und 50 nm. Die EDX-Analyse so dünner Schichten ist mit einem großen Fehler behaftet. Eine Aussage über die Elementzusammensetzung dieser Schichten ist quasi unmöglich. Deshalb wurden weitere Abscheideversuche in einem Kaltwand-Staufluß-Reaktor durchgeführt. Für diese Versuche wurden eine Verdampfungstemperatur von 30 °C, ein Druck von 0,1 mbar und ein Trägergasfluß von 20 mL Stickstoff pro Minute eingestellt. Die Substrattemperatur wurde in einem Temperaturbereich zwischen 600 °C und 700 °C variiert.

Bei keinem Abscheideexperiment dieser Versuchsreihe hingegen wurde eine Schicht auf dem Substrat erhalten. Die vorstehend aufgezeigten Ergebnisse der CVD-Untersuchungen lassen sich folgendermaßen deuten. Silicium(IV)nitrid kann ohne Reaktandgas bei Temperaturen bis 700 °C aus Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan nicht erzeugt werden. Die Schichten, die im Heißwandreaktor erhalten worden sind, bestehen vermutlich aus Silicium(IV)nitrid-oxid oder Silicium(IV)oxid. Möglicherweise ist über die verwendeten Durchflußmesser Luft in den Reaktor gelangt. Eine teilweise Hydrolyse des Precursors ist als direkte Folge anzunehmen. Aus den Produkten dieser Hydrolyse ist dann das Schichtmaterial entstanden.

Die im Kaltwand-Stafluß-Reaktor durchgeführten Experimente wurden in einer weiteren Versuchsreihe wiederholt. Zusätzlich zum Precursor wurde dabei Ammoniak in den Reaktor eingespeist. Auch bei diesen Experimenten konnte keine Schicht auf dem Substrat erzeugt werden.

### 3 Ausblick

Bei den eigenen CVD-Untersuchungen gelang es nicht, die Amino-azido-dimethyl-silane zu einer Schicht aus Silicium(IV)nitrid zu zersetzen. Zwar waren Substrattemperaturen lediglich bis 700 °C realisierbar. Jedoch erscheint die Fortsetzung der beschriebenen CVD-Versuche mit Substrattemperaturen bis hin zu 1000 °C wenig sinnvoll. Dies hat den folgenden Grund. Je höher die Substrattemperatur bei einem CVD-Prozeß gewählt wird, desto geringer ist die Auswahl an potentiellen Substraten. Allerdings ist nicht nur die thermische Beständigkeit des Substrates zu beachten. Bei so hohen Temperaturen können die folgenden Effekte vermehrt auftreten. Eine Oxidation des Substrates kann erfolgen durch Sauerstoff, der über Leckstellen in die Apparatur gelangt ist. Ferner besteht beispielsweise die Gefahr, daß ein Dotiermittel in unerwünschter Weise diffundiert.

Bei PECVD-Verfahren wird der Zerfall der Precursor-Moleküle durch die Einwirkung eines Plasmas induziert. Entsprechend erfolgt dies bei LECVD-Verfahren durch Laserstrahlung. In beiden Fällen ist die Zufuhr thermischer Energie von untergeordneter Bedeutung. Daher sind die Substrattemperaturen bei diesen Verfahren geringer als bei thermischen CVD-Verfahren. Dies gilt insbesondere für die LECVD-Verfahren. Damit eröffnen sich Perspektiven für eine Fortsetzung der CVD-Untersuchungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden sind. Die Fortsetzung kann in der Kombination des verwendeten Kaltwand-Stafluß-Reaktors mit einer geeigneten Strahlungsquelle bestehen. Eine Realisation dieses Vorschlages muß mit den folgenden Fragestellungen beginnen:

- Wie groß muß die Wellenlänge der Strahlung sein ?
- Kann der Reaktor angesichts der Strahlung gefahrlos bedient werden ?

Möglicherweise führen auch diese Bemühungen nicht zur Erzeugung von Silicium(IV)nitrid-Schichten. Dies darf jedoch nicht zu dem Schluß verleiten, die Amino-azido-dimethyl-silane sowie alle vergleichbaren Verbindungen seien ungeeignet zur CVD von Silicium(IV)nitrid. Dazu wird folgendes angemerkt. Die direkt an das Siliciumatom gebundenen Methylgruppen eines Amino-azido-dimethyl-silanes haben einen positiven induktiven Effekt. Damit tragen sie zur Stabilität dieser Verbindung bei. In einem Gedankenexperiment werden diese beiden Methylgruppen gegen je ein Wasserstoffatom ausgetauscht. Dieser Austausch führt zu einer Verbindung vom Typ  $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}_3)(\text{NR}'\text{R}'')$  ( $\text{R}' = \text{H}$  oder Alkyl,  $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ ). Es wird vermutet, daß eine derartige Verbindung weniger stabil und deswegen leichter zu zersetzen ist.

## E Literaturverzeichnis

---

- [1] **A. F. Holleman** und **N. Wiberg**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter (1985).
- [2] **C. Friedel**, **A. Ladenburg** und **J. M. Crafts**, Liebigs Ann. Chem., **127**, 28 (1863).
- [3] **F. S. Kipping**, Proc. Chem. Soc. (London), **20**, 15 (1904).
- [4] **F. S. Kipping**, Proc. Roy. Soc. A, **159**, 139 (1937).
- [5] **E. G. Rochow**, General Electric, US 2380995 (1941).
- [6] **R. J. H. Voorhoeve**, Organohalosilanes: Precursors to Silicones, Elsevier, New York (1967).
- [7] **Ullmanns** Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, VCH Weinheim (1974).
- [8] **S. Heck**, **Th. Sassen** und **Th. Kruck**, Neue Werkstoffe **3**, 9 (1990).
- [9] **H. Treichel**, **F. S. Becker**, **D. Fuchs** und **Th. Kruck**, Proc. of the ESSDERC, Coll. C4, suppl. no. 9, 541 (1988).
- [10] **H. Treichel**, **O. Spindler** und **Th. Kruck**, J. Phys., Coll. C5, suppl. no. 5, 747 (1989).
- [11] **Th. Rief**, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1998).
- [12] **M. J. Rand**, J. Elektrochem. Soc. **120** (5), 686 (1973).
- [13] **T. V. Varous**, Thin solid films **64**, 25 (1979).
- [14] **R. A. Levy**, **L. C. Parillo** und **L. J. Leoheler**, J. Elektrochem. Soc. **132**, 159 (1985).
- [15] **R. Heinen**, Dissertation, Universität zu Köln (1995).
- [16] **T. T. Kostas** und **M. J. Hampden-Smith**, „The Chemistry of Metal CVD“, VCH Weinheim (1994).
- [17] **R. A. Levy** und **M. L. Green**, J. Elektrochem. Soc. **134**, 370 (1987).
- [18] **G. B. Raupp** und **T. J. Cale**, Chem. Mater. **1**, 207 (1989).
- [19] **F. Schmaderer** und **G. Wahl**, J. Mat. Sci. **24**, 1141 (1989).
- [20] **H. D. Kaesz** und **R. S. Williams**, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **131**, 395 (1989).
- [21] **C. F. Powell**, **I. E. Campell** und **B. W. Gonser**, Vapor Plating, New York, London, **60** (1955).
- [22] **E. Groshart**, Metal finishing **49** (1972).

- [23] **H.-M. Kim**, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1998).
- [24] **E. Bent, D. H. Dubois** und **R. G. Nuzzo**, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 435 (1985).
- [25] **M. Scherer**, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1992).
- [26] **H. Sainte-Claire Deville** und **F. Wöhler**, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **110**, 248 (1859).
- [27] **P. Popper** und **S. N. Ruddlesden**, *Trans. Br. Ceram. Soc.* **60**, 603 (1961).
- [28] **A. Rabenau**, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **40**, 6 (1963).
- [29] **S. M. Hu**, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 693 (1966).
- [30] **Gmelin** Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Silicon, Supplement Vol. B5c, 8<sup>th</sup> Ed., Springer (1991).
- [31] **Gmelin** Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Silicon, Supplement Vol. B5b1, 8<sup>th</sup> Ed., Springer (1996).
- [32] **D. Hardie** und **K. H. Jack**, *Nature* **180**, 332 (1957).
- [33] **S. Wild, P. Grieveson** und **K. H. Jack**, *Spec. Ceram.* **5**, 385 (1972).
- [34] **C. T. Kirk, Jr.**, *J. Appl. Phys.* **50**, 4190 (1979).
- [35] **K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger** und **G. R. Hatfield**, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4676 (1990).
- [36] **Y. Arata, A. Ohmori, S. Sano, A. Suzumura** und **T. Ouzawa**, *C. A.* **111**, 82898 (1989).
- [37] **Yu. A. Klyachko, L. L. Kunin** und **E. M. Chistyakova**, *C. A.* **55**, 6249 (1961).
- [38] **A. V. Kostanovskii** und **A. V. Evseev**, *High Temp. [Engl. Transl.]* **32**, 25 (1994).
- [39] **J. B. Austin** und **R. H. H. Pierce Jr.**, *Trans. Am. Soc. Metals* **22**, 450 (1934).
- [40] **C. Greskovich** und **G. E. Gazza**, *J. Mater. Sci. Lett.* **4**, 195 (1985).
- [41] **P. G. LeComber, B. Dunnett, W. E. Spear** und **R. Gibson**, *J. Non-Cryst. Solids* **97/98**, 1003 (1987) und *C. A.* **108**, 141266 (1988).
- [42] **R. J. Sokel**, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 899 (1980).
- [43] **W. A. Harrison**, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco (1980).
- [44] **S. V. Tikhov, V. V. Artamonov, O. A. Orlov** und **I. A. Karpovich**, *Inorg. Mater. [Engl. Transl.]* **10**, 1257 (1974).
- [45] **L. Bergström** und **E. Bostedt**, *Colloids Surf.* **49**, 183 (1990).
- [46] **L. Lay**, *Corrosion Resistance of Technical Ceramics*,



- Her Majesty's Stationery Office, London, 45 (1983).
- [47] **C. Contet, J. Kase, T. Noma** und **M. Yoshimura**, *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 963 (1987).
- [48] **S. C. Singhal**, *J. Mater. Sci.* **11**, 500 (1976).
- [49] **L. Weiss** und **T. Engelhardt**, *Z. anorg. Ch.* **65**, 38 (1910).
- [50] **G. K. Herb** und **W. J. Garceau**, *J. Elektrochem. Soc.* **123**, 275c, Abstr. 358 (1987).
- [51] **W. Koch** und **K. H. Sauer**, *Arch. Eisenhüttenw.* **36** No. 8, 591 (1965).
- [52] **R. Brunken**, *Werkstatt Betr.* **103** No. 1, 65 (1970) und *C. A.* **72**, 103320 (1970).
- [53] **A. R. Reinberg** und **J. G. Fish**, US 3814641 (1974) und *C. A.* **81**, 55743 (1974).
- [54] **Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry**, Silicon, Supplement Vol. B5e, 8<sup>th</sup> Ed., Springer (1994).
- [55] **H. L. Read, F. C. Roe, H. S. Schroeder** und **W. L. Wroten**, *Ind. engg. Chem.* **47**, 2513 (1955).
- [56] **S. T. Buljan** und **V. K. Sarin**, *C. A.* **95**, 208311 (1981).
- [57] **S. T. Buljan** und **V. K. Sarin**, *C. A.* **102**, 224916 (1985).
- [58] **H. de W. Erasmus** und **W. D. Vorgeng**, *C. A.* **47**, 6108 (1953).
- [59] **R. J. Dobbs** und **S. M. Alexander, jr.**, *C. A.* **107**, 222121 (1987).
- [60] **J. R. Cillag** und **J. D. Campbell**, US 3432421, 8 (1966) und *C. A.* **70**, 92686 (1969).
- [61] **J. W. Henney** und **J. W. S. Jones**, *Ger. Offen.* 2348405, 9 (1975) und *C. A.* **84**, 139852 (1976).
- [62] **L. M. Hagen** und **W. F. Leverton**, *C. A.* **59**, 14711 (1963).
- [63] **N. J. Nelson**, US 4158717 (1979) und *C. A.* **91**, 82181 (1979).
- [64] **A. K. Hochberg, D. L. O'Meara** und **D. A. Roberts**, US 4992299 (1991) und *C. A.* **114**, 257443 (1991).
- [65] **D. A. Roberts, A. K. Hochberg, D. L. O'Meara, F. Rusnak** und **H. Hockenhull**, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **204** (1979) und *C. A.* **115**, 220646 (1991).
- [66] **H. Kitoh** und **M. Muroyama**, *C. A.* **123**, 99668 (1995).
- [67] **J. Sato**, JP 08055851 (1996) und *C. A.* **124**, 303259 (1996).
- [68] **J. Sato**, JP 07300680 (1995) und *C. A.* **124**, 190212 (1996).
- [69] **H. Kito**, JP 08022986 (1996) und *C. A.* **124**, 276075 (1996).
- [70] **T. Nagayama** und **H. Kito**, JP 08031797 (1996) und *C. A.* **125**, 23797 (1996).
- [71] **T. Nagayama**, JP 08186090 (1996) und *C. A.* **125**, 210495 (1996).

- [72] **K. Azuma** und **M. Tanaka**, JP 62253771 (1987) und C. A. **109**, 15245 (1988).
- [73] **R. G. Gordon**, **D. M. Hoffman** und **U. Riaz**, Chem. Mater. **2** (5) 480 (1990) und C. A. **113**, 242444 (1990).
- [74] **R. A. Levy**, **X. Lin**, **J. M. Grow**, **H. J. Boeglin** und **R. Shalvoy**, J. Mater. Res., **11** (6) 1483 (1996).
- [75] **M. G. Boudreau**, **J. Brown** und **P. Mascher**, Proc.-Electrochem. Soc., **96** (5) (Chemical Vapor Deposition) 464 (1996).
- [76] **T. Aoki**, **T. Ogishima**, **Y. Nakanishi**, **Y. Hatanaka** und **A. M. Wrobel**, Proc.-Electrochem. Soc., **97** (25) (Chemical Vapor Deposition) 1207 (1997).
- [77] **U. Wannagat** und **E. Bogusch**, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 97 (1966).
- [78] **P. Geymayer** und **E. G. Rochow**, Angew. Chem. **77**, 618 (1965).
- [79] **U. Wannagat**, Angew. Chem. **77**, 626 (1965).
- [80] **B. J. Aylett** und **L. K. Peterson**, J. Chem. Soc. 3429 (1965).
- [81] **W. Sundermeyer**, Chem. Ber. **96**, 1293 (1963).
- [82] **K. Rühlmann**, **A. Reiche** und **M. Becker**, Chem. Ber. **98** (2), 1814 (1965).
- [83] **L. Birkofer**, **A. Ritter** und **P. Richter**, Angew. Chem. **74**, 293 (1962).
- [84] **R. West** und **J. S. Thayer**, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1763 (1962).
- [85] **N. Wiberg**, **N. Raschig** und **R. Sustmann**, Angew. Chem. **74**, 388 (1962).
- [86] **W. Sundermeyer**, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 290 (1962).
- [87] **K. Rühlmann** und **M. Mansfeld**, J. prakt. Chem. **24** (4), 226 (1964).
- [88] **U. Wannagat** und **G. Schreiner**, Mh. Chem. **96** (6), 1889 (1965).
- [89] **S. S. Washburne** und **W. R. Peterson**, J. Organometal. Chem., **21** (1), 59 (1970).
- [90] **U. Wannagat** und **G. Schreiner**, Mh. Chem. **96** (6), 1895 (1965).
- [91] **U. Klingebiel** und **A. Meller**, Chem. Ber. **109**, 2430 (1976).
- [92] **J. Ebert**, Irtrains, Lehrbuch und Spektrenatlas, Jürgen Ebert Verlag, Leverkusen (1992).
- [93] **D. A. Dows** und **G. C. Pimentel**, J. Chem. Phys. **23**, 1258 (1955).
- [94] **J. Weidlein**, **U. Müller** und **K. Dehnicke**, Schwingungsfrequenzen I, Georg Thieme Verlag (1981).
- [95] **F. Jansen**, Dissertation, Universität zu Köln (1994).

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe, daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat, daß sie noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie daß ich eine solche Veröffentlichung vor dem Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. **Th. Kruck** betreut worden.



## Zusammenfassung

Bislang unbekannte Stickstoff-Verbindungen des Siliciums wurden dargestellt. Dies erfolgte hinsichtlich deren möglicher Verwendbarkeit zur Abscheidung dünner Schichten von Silicium(IV)nitrid aus der Gasphase (CVD, chemical vapour deposition). Zunächst wurden Überlegungen unter Berücksichtigung der Kriterien des „Molecular Engineering“ angestellt. Diesem zufolge erscheinen alkylsubstituierte Amino-azido-dimethyl-silane als ideal geeignet. Alle Verbindungen dieser Klasse außer der n-Butylamino-Verbindung waren bisher unbekannt. Erstmals wurden die sec.-Butylamino-, tert.-Butylamino-, Diethylamino-, Isobutylamino-, Diisobutylamino-, Isopropylamino- sowie die Dimethylamino-Verbindung dargestellt. Ihre Synthese erfolgte, ausgehend von Dichlor-dimethyl-silan, über die alkylsubstituierten Amino-chlor-dimethyl-silane. Von diesen war das sec.-Butylamino-chlor-dimethyl-silan bislang unbekannt. Eine Reproduktion der Synthese des literaturbekannten Chlor-diisopropylamino-dimethyl-silanes gelang nicht. Als Ursache werden sterische Gründe vermutet. Die neuen Verbindungen wurden elementaranalytisch sowie mittels IR-Spektroskopie,  $^1\text{H}$ -,  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Mittels thermischer CVD wurde Azido-tert.-butylamino-dimethyl-silan zu einer Schicht aus Silicium(IV)nitrid zu zersetzen versucht. Die maximale Substrattemperatur betrug  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Sowohl ohne als auch mit Ammoniak als Reaktandgas wurde auf dem Substrat keine Schicht erhalten.

## Abstract

Thus far unknown nitrogen compounds of silicon were prepared. This happened in view of their possible applicability for the deposition of thin silicon nitride films from the gas phase (CVD, chemical vapour deposition). First of all, there were considerations taking into account the criteria of the „molecular engineering“. According to these considerations alkyl substituted amino-azido-dimethyl-silanes seem to be ideal. All compounds of this class except for the n-butylamino one were unknown until now. For the first time the sec.-butylamino, tert.-butylamino, diethylamino, isobutylamino, diisobutylamino, isopropylamino and the dimethylamino compound were prepared. With dichloro-dimethyl-silane as starting material, their synthesis took place by the way of the alkyl substituted amino-chloro-dimethyl-silanes. Of these the sec.-butylamino-chloro-dimethyl-silane was unknown before. A reproduction of the

synthesis of chloro-diisopropylamino-dimethyl-silane, the preparation of which is already described in literature, did not succeed. The reason for this is assumed to be a steric one. The new compounds were examined by elementary analysis, IR spectroscopy,  $^1\text{H}$ ,  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy and mass spectrometry. An attempt was made to decompose azido-tert.-butylamino-dimethyl-silane to a thin film of silicon nitride by thermal CVD. The highest substrate temperature was 700 °C. Both without and with ammonia as reactant gas no film was obtained on the substrate.

## **Lebenslauf**

### **Thomas Rief**

#### **Persönliche Daten**

Geburtsdatum	29. April 1973
Geburtsort	Köln
Eltern	Hubert Rief, Beamter a. D. Elisabeth Rief, geb. Döring, Hausfrau
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

#### **Studium**

ab 08/1998	Dissertation an der Universität zu Köln
11/1997 - 07/1998	Diplomarbeit an der Universität zu Köln
10/1997	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
05/1996	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
10/1993	Immatrikulation an der Universität zu Köln, Studiengang Chemie (Diplom)

#### **Wehrdienst**

10/1992 - 09/1993	Unterstützungskommando 3, Köln
07/1992 - 09/1992	Jägerbataillon 532, Euskirchen

#### **Schulbildung**

06/1992	Allgemeine Hochschulreife
1983 - 1992	Städt. Friedrich-Wilhelm-Gymnasium, Köln
1979 - 1983	Städt. Gemeinschaftsgrundschule Köln-Hochkirchen (Anne-Frank-Schule)