ETH zürich

ETH Library

Design and applications of new MOCVD precursors for nitrogen-containing zirconium-based thin films

Doctoral Thesis

Author(s):
Franceschini, PIer Luigi

Publication date:
2002

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004551256

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No. 14965

Design and Applications of New MOCVD Precursors for Nitrogen-Containing Zirconium-Based Thin Films

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

For the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

Presented by

PIER LUIGI FRANCESCHINI

Degree in Industrial Chemistry, University of Rome "La Sapienza"

Born on November 25, 1972

Citizen of Italy

Accepted on the reccomendation of

Prof. Dr. N. D. Spencer, examiner

Prof. Dr. H. Berke, co-examiner

Dr. Marcus Morstein, co-examiner

Dr. Stefan Zürcher, co-examiner

Zürich 2002

Abstract

The aim of this work is the development of novel precursors for the deposition of technologically interesting zirconium-based, nitrogen-containing thin films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD).

Starting from $Zr(NR_2)_4$ and (2Z, 4E)-N-methyl-4-(methylimino)pent-2-en-2-amine (abbreviated with HMeNacNac), compounds of the type $Zr(MeNacNac)_2(NR_2)_2$ (R = Me (**1**), Et (**2**)) were obtained by amide metathesis. Employing the Schiff Base (3Z)-4-(methylamino)pent-3-en-2-one (HMeNacac), it was also possible to prepare the six-coordinate compound $Zr(MeNacac)_2(NEt_2)_2$ (**3**). Changing the reaction stoichiometry and the steric bulk of the reactants five-coordinate compounds with the general formula Zr(*β*-diketiminato)$(NRR'_2)_3$ (**4, 5**) were obtained. When hydrogen-substituted *β*-diketimines were used, homoleptic tetrakis(*β*-diketiminato)- and tetrakis(*β*-ketoiminato)zirconium compounds **6** and **7** were obtained. All complexes were fully characterized by NMR spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis and when possible, X-ray single crystal structures were obtained.

Another class of bidentate N-donor ligands employed were the guanidinates. As in the former case, compounds of the general formula Zr(guanidinato)$_2(NR_2)_2$ (**12, 13**) with coordination number six were synthesized and isolated, as well as one five-coordinate compound of the type Zr(guanidinato)$(NR_2)_3$ (**14**).

The thermal properties and volatility of these compounds were investigated by thermal analysis (TG and DSC). The most volatile compounds are the six-coordinated *β*-diketiminato-based compounds **1** and **2**. Eight-coordinate compounds are more thermally stable but less volatile. Guanidinato-based compounds with coordination number six are less volatile compared to compounds **1** and **2**. All five-coordinate diketiminato- and guanidinato-based complexes are non-volatile.

The vapor pressure of compound **1** was measured in the temperature range between 120 and 140 °C, and the enthalpy of sublimation was found to be ΔH_{subl} = 90.9 ± 1.2 KJ/mol.

Complex **1** was tested in CVD experiments using a vertical cold wall reactor. The substrate temperature was varied between 450 and 650 °C. The surface composition of the films was characterized by XPS. Thin films of Zr(C,N) were obtained, with compositions varying with the temperature. A surface oxide/oxynitride layer was formed on top of these films as a result of oxidation upon exposure to the air.

Riassunto

L'obiettivo di questo lavoro è lo sviluppo di nuovi precursori per la deposizione, tramite *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD), di film a base di carbonitruro di zirconio, importanti dal punto di vista tecnologico. Partendo dai composti $Zr(NR_2)_4$ e (2Z, 4E)-N-metil-4-(metilimmino)pent-2-en-2-ammina (abbreviato con HMeNacNac), attraverso una reazione di metatesi di ammidi sono stati ottenuti composti del tipo $Zr(MeNacNac)_2(NR_2)_2$ (R = Me (**1**), Et (**2**)). Utilizzando la base di Schiff (3Z)-4-(metilammino)pent-3-en-2-one (HMeNacac), è stato possible preparare il composto esacoordinato $Zr(MeNacac)_2(NEt_2)_2$ (**3**). Cambiando la stechiometria della reazione e l'ingombro sterico dei reagenti, sono stati ottenuti composti pentacoordinati aventi la formula generale Zr(*β*-dichetiminato)$(NRR'_2)_3$ (**4**, **5**). Utilizzando *β*-dichetimmine sostituite con idrogeno, sono stati preparati composti omosostituiti del tipo tetrakis(*β*-dichetimminato)zirconio (**6**) e tetrakis(*β*-chetoimminato)zirconio (**7**). Questi complessi sono stati completamente caratterizzati tramite spettroscopia NMR, spettrometria di massa, analisi elementare e, quando possible, tramite diffrazione a raggi X su cristallo singolo.

Un'altra classe utile di leganti a base di azoto sono i guanidinati. Come nel caso precedente, composti di formula generale Zr(guanidinato)$_2(NR_2)_2$ (**12**, **13**) con numero di coordinazione sei sono stati sintetizzati e isolati, cosí come un complesso con numero di coordinazion cinque del tipo Zr(guanidinato)$(NR_2)_3$ (**14**).

Le proprietá termiche e la volatilitá di questi composti sono state investigate tramite analisi termica (TG e DSC). I complessi a numero di coordinazione sei **1** e **2**, aventi come sostituenti le *β*-dichetimmine, sono i piú volatili. I composti a numero di coordinazione otto presentano una maggiore stabilitá termica, ma sono meno volatili. I complessi esacoordinati sostituiti con guanidinati sono meno volatili in confronto ai corrispondenti sostituiti con *β*-dichetimmine. Tutti i composti a numero di

coordinazione cinque, sia sostituiti con dichetimmine che con guanidinati, non sono volatili.

La pressione di vapore del composto **1** è stata misurata nell'intervallo di temperatura tra 120 e 140 °C, ed il valore di entalpia di sublimazione trovato è ΔH_{subl} = 90.9 ± 1.2 KJ/mol.

Il complesso **1** è stato testato in esperimenti di CVD utilizzando un reattore verticale a pareti fredde. La temperatura del substrato è stata variata tra 450 e 650 °C. La composizione superficiale del film è stata caratterizzata tramite spettroscopia XPS. Sono stati ottenuti film sottili di Zr(C,N) con composizioni variabili a seconda della temperatura. Uno strato superficiale di ossido/ossonitruro si forma sopra il film per effetto dell'esposizione all'aria.