

PRECURSEURS ORGANOMETALLIQUES DE COUCHES MINCES AMORPHES SEMICONDUCTRICES

I. THERMOLYSE DE DERIVES ORGANOGERMANIES β -ETHYLENIQUES (PHASE GAZEUSE) *

P. MAZEROLLES, F. GREGOIRE,

*Laboratoire des Organométalliques (Unité Associée au CNRS No. 477), Université Paul-Sabatier,
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)*

R. MORANCHO, A. REYNES et N. SEFIANI

*Laboratoire des Matériaux en Couches Minces (Unité Associée au CNRS No. 445), Ecole Nationale
Supérieure de Chimie de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)*

(Reçu le 4 décembre 1986)

Summary

In order to obtain semiconducting amorphous thin layers by chemical vapour deposition, the thermolysis of a series of linear and cyclic β -ethylenic organogermanium derivatives was carried out. Gas phase analysis points out that the thermolysis of these organogermanium compounds, which occurs at lower temperatures than thermolysis of the organosilicon analogs, follows a different mechanism involving germylene-type intermediates.

Résumé

En vue d'obtenir des couches minces amorphes semiconductrices par dépôt chimique en phase vapeur, la thermolyse contrôlée d'une série de dérivés β -éthylénique linéaires et cycliques du germanium a été réalisée. L'analyse de la phase gazeuse montre que la thermolyse de ces organogermanes, qui se produit à une température inférieure à celle des dérivés siliciés isologues, s'effectue selon un mécanisme différent, faisant intervenir des intermédiaires de type germylène.

* Dédié au Professeur Jean Tirouflet, à l'occasion de son départ à la retraite.

Introduction

Divers procédés permettent d'obtenir des films minces semiconducteurs renfermant du germanium; la qualité du dépôt dépend essentiellement de la méthode utilisée et de la nature du précurseur:

l'évaporation de germanium sous vide poussé conduit à des films de germanium amorphe, souvent contaminés par le métal du creuset [1];

la pulvérisation cathodique conduit également à des dépôts amorphes de germanium ou de carbure de germanium, en utilisant des cathodes de germanium et de graphite [2,3];

le plasma froid, largement utilisé, donne avec des vitesses raisonnables des couches minces amorphes de germanium par craquage du germane GeH_4 [4] et de carbure de germanium non-stoechiométrique du type $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ par décomposition d'un mélange de germane et d'éthylène [4,5] ou de méthane [5]; ces derniers films, formés par le dépôt simultané d'atomes de germanium et de carbone, manquent d'homogénéité (présence de clusters de carbone et de germanium);

le dépôt chimique en phase vapeur, utilisant la thermolyse du germane dans l'hélium [6] ou dans un mélange azote-hydrogène [7] conduit, suivant la température, à des couches minces de germanium amorphe ou polycristallin tandis que la co-pyrolyse de germane et d'acétylène entre 475 et 550 °C donne un dépôt de carbure de germanium amorphe. Malgré leur plus grande facilité d'emploi, les composés organogermaniés ont été peu utilisés jusqu'à présent comme précurseurs; seuls, deux dérivés saturés, le tétraméthylgermane et la tétraéthylgermane, ont été étudiés; leur thermolyse donne des films de germanium polycristallin à faible teneur en carbone [8].

Une étude antérieure en série siliciée [9] a montré que la thermolyse de dérivés siliciés insaturés convenables, qui se produit à une température peu élevée, permet d'obtenir des couches minces de carbure de silicium amorphe non-stoechiométrique $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ très homogènes, dont la composition dépend de la structure chimique du précurseur choisi. Nous avons envisagé d'étendre ces résultats aux dérivés organogermaniés correspondants et, dans ce but, nous avons étudié la thermolyse en phase gazeuse d'une série de dérivés β -éthyléniques germaniés qui présentent une faible stabilité thermique:

le triéthylallylgermane (II), le diéthylallylgermane (III) et le tétraallylgermane (IV), pour comparer la stabilité de molécules organogermaniées renfermant un nombre croissant de chaînes allyliques;

le méthyl-3-diallyl-1,1-germa-1-cyclopentène-3 (V), pour comparer la stabilité d'une chaîne β -éthylénique et d'un cycle β -éthylénique liés à un atome de germanium; deux spiranes, un dérivé symétrique, le diméthyl-2,7-germa-5-spiro[4.4]nonadiène-2,7 (VI) et un isomère dissymétrique, le diméthyl-2,3-germa-5-spiro[4.4]nonadiène-2,7 (VII), pour évaluer l'influence des substituants sur la stabilité thermique de cycles β -éthyléniques germaniés.

Le tétraéthylgermane (I), dont la décomposition thermique est connue [8,10-13] a été utilisé comme produit de référence.

Résultats

Les thermolyses des différents composés organogermaniés ont été réalisées dans des conditions expérimentales comparables; les vapeurs du dérivé organométallique

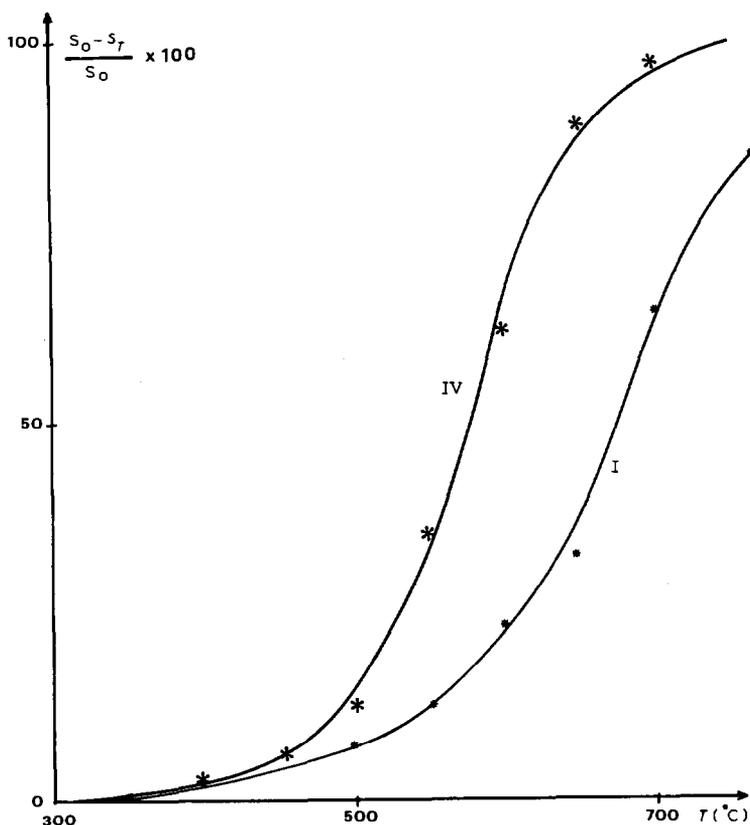


Fig. 1. Pourcentage de décomposition du tétraéthylgermane (I) et du tétraallylgermane (IV) en fonction de la température de décomposition. L'axe des ordonnées représente le rapport $((S_0 - S_T)/S_0) \times 100$ dans lequel S_0 est la surface du pic chromatographique de la molécule organogermaniée sans décomposition et S_T la surface du pic chromatographique de la molécule organogermaniée non décomposée à la température T .

sont entraînées par barbotage d'un courant d'hélium jusqu'au four et les gaz résultant de la thermolyse sont analysés au moyen d'un chromatographe en phase vapeur ou condensés dans un piège à azote liquide pour une analyse ultérieure (spectrométrie de masse ou infrarouge).

La cinétique de décomposition des dérivés organogermaniés varie considérablement en fonction de leur structure: la thermolyse du tétraéthylgermane (I) s'amorce vers 350 °C mais le taux de décomposition reste faible lorsqu'on élève la température du four et ne devient notable qu'au-dessus de 500 °C, température à laquelle apparaît sur le substrat la couche renfermant le germanium. Par contre, le tétraallylgermane (IV) dont la thermolyse débute sensiblement à la même température, se décompose rapidement au-dessus de 400 °C (Fig. 1).

La phase gazeuse qui résulte de la décomposition du tétraallylgermane (IV) renferme essentiellement deux gaz: le propène et l'hexadiène-1,5 (Fig. 2). La quantité de propène détectée croît rapidement lorsque la température de thermolyse augmente; la décroissance observée pour l'hexadiène au-dessus de 550 °C résulte de l'instabilité de ce composé aux températures élevées [14,15].

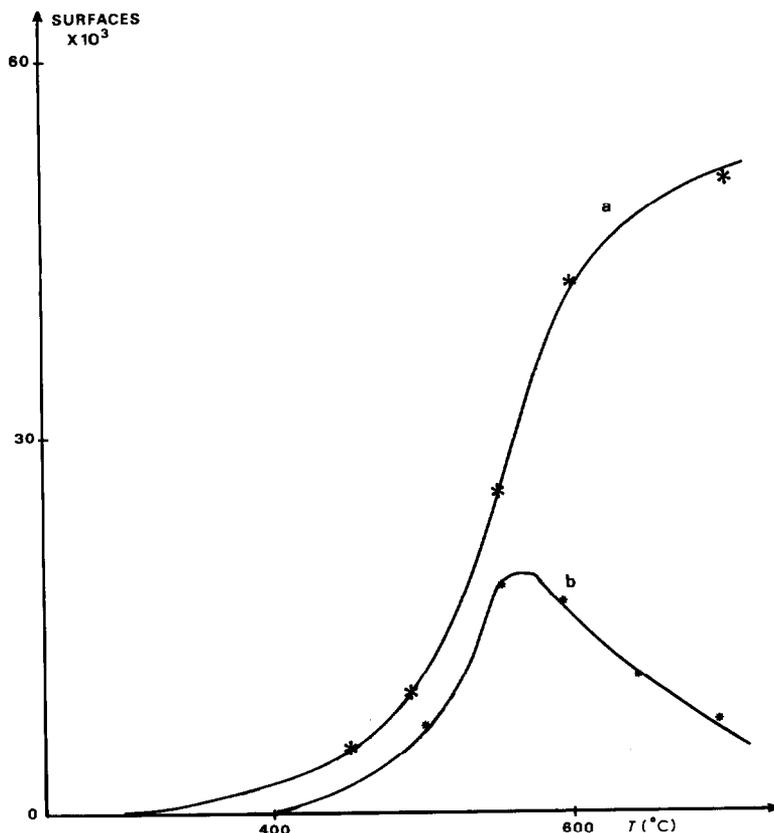


Fig. 2. Evolution de la phase gazeuse de décomposition thermique du tétraallylgermane (IV). Les courbes (a) et (b) représentent respectivement la variation du propène et de l'hexadiène-1,5 en fonction de la température de décomposition.

La décomposition thermique du diéthylallylgermane (III) (Fig. 3) débute à une température voisine de celle du tétraallylgermane. On observe dans ce cas, la formation de grandes quantités d'éthylène et de propène ainsi qu'une quantité appréciable d'hexadiène-1,5 qui se décompose partiellement, comme précédemment, aux températures supérieures à 550 °C.

Par contre, dans la phase gazeuse provenant de la thermolyse du triéthylallylgermane (II) (Fig. 4), seuls l'éthylène et le propène ont pu être caractérisés, la formation d'hexadiène n'a pu être détectée.

Les dérivés germacyclopenténiques sont moins stables thermiquement et se décomposent dès 250 °C: le diallyl-1,1-méthyl-3-germacyclopentène-3 (IV) donne un mélange d'isoprène, de propène et d'hexadiène-1,5 (Fig. 5). Compte tenu des résultats précédents, ce dernier composé n'apparaît que lorsque la molécule renferme au moins deux chaînes allyliques.

La thermolyse du diméthyl-2,7-germa-5 spiro [4.4] nonadiène-2,7 (VI) conduit à la formation d'un seul gaz: l'isoprène (Fig. 6). Ce résultat, qui est en accord avec la fragmentation en spectrométrie de masse [16] contraste fortement avec la complexité de la phase gazeuse (isoprène, éthylène, allène, acétylène) provenant de la thermolyse du dérivé isologue silicié [17].

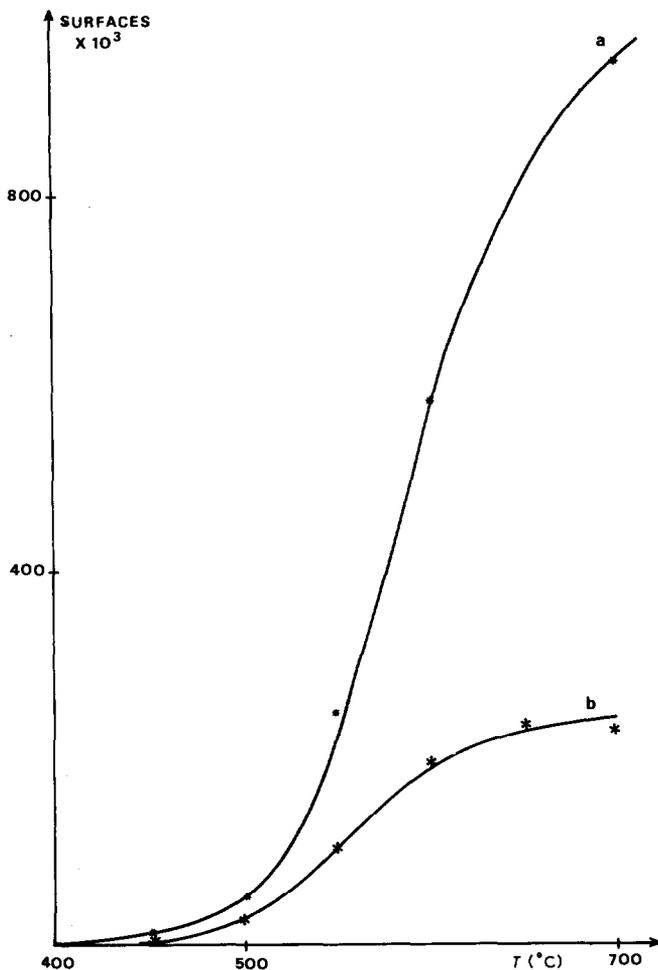


Fig. 4. Evolution de la phase gazeuse de décomposition du triéthylallylgermane (II). Les courbes (a) et (b) représentent respectivement la variation de l'éthylène et du propène en fonction de la température de décomposition.

Le spiranne germanié isomère dissymétrique donne par décomposition thermique un mélange de butadiène et de diméthyl-2,3-butadiène (Fig. 7). La formation majoritaire de butadiène au début de la thermolyse montre la plus faible stabilité thermique du cycle β -éthylénique non substitué, déjà observée en spectrométrie de masse [16].

Le mécanisme de la thermolyse des allylgermanes semble différent de celui des dérivés isologues siliciés: la décomposition thermique du diméthylallylsilane réalisée à 710 °C par Block et Revelle [18] conduit à un mélange de propène et de diméthylsilacyclobutène. Malgré la température élevée de la réaction, par suite de l'absence d'hexadiène-1,5 dans les gaz de pyrolyse, ces auteurs préfèrent à un mécanisme de type radicalaire, une réaction concertée intracyclique de type rétro-ène (éq. 1).

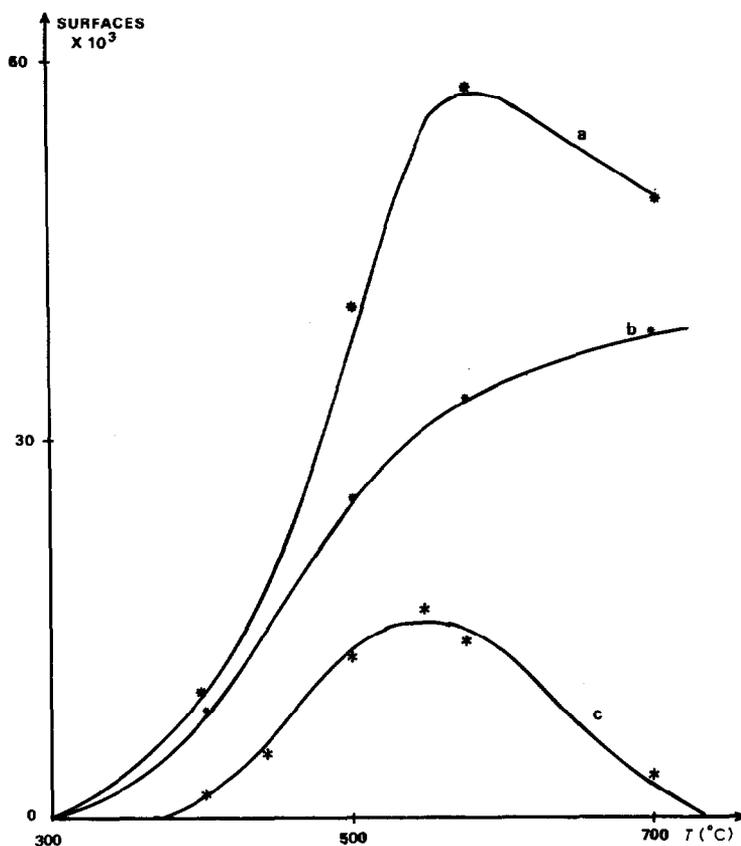
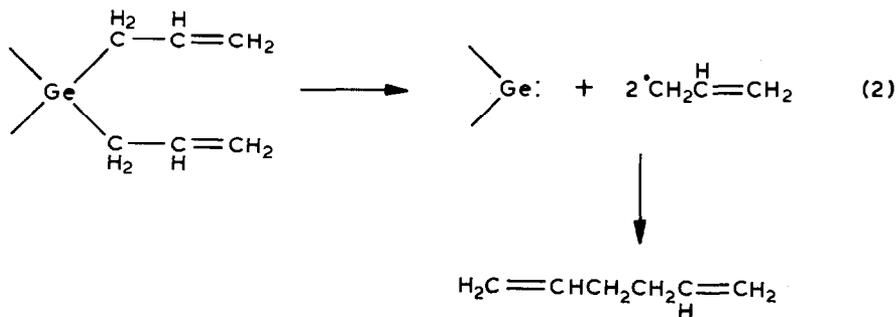


Fig. 5. Evolution de la phase gazeuse de décomposition du diallyl-1,1-méthyl-3-germacyclopentène-3 (V). Les courbes (a), (b) et (c) représentent respectivement la variation de l'isoprène, du propène et de l'hexadiène-1,5 en fonction de la température de décomposition.

Ce résultat a été confirmé par une étude récente [19] de cette réaction dans des conditions expérimentales différentes.

Dans le cas du diéthylallylgermane (III) au contraire, la présence d'une quantité notable d'hexadiène-1,5 est en faveur d'un mécanisme radicalaire im-



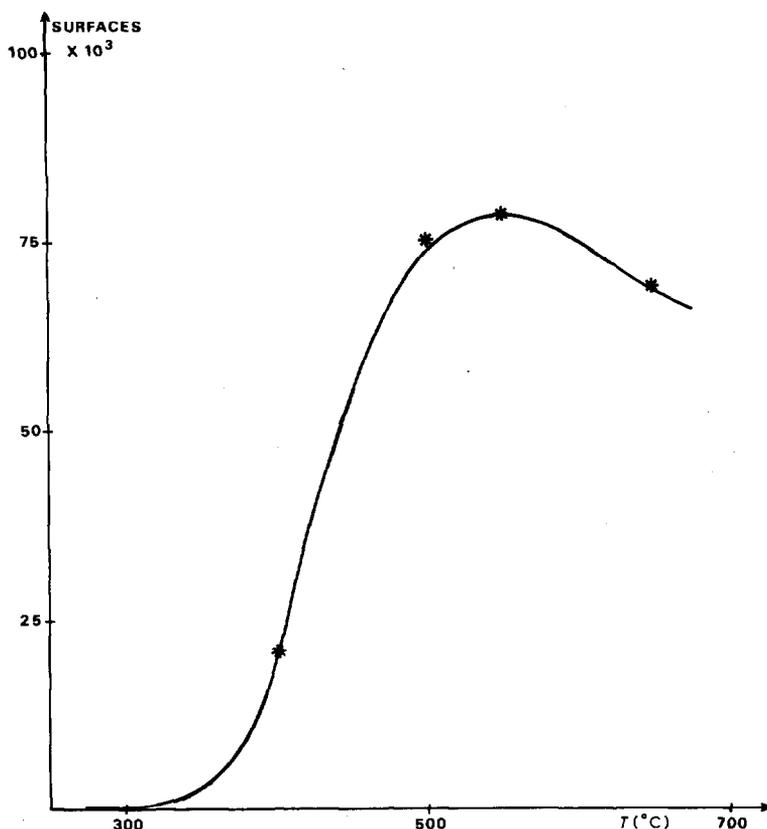


Fig. 6. Evolution de la phase gazeuse de décomposition du diméthyl-2,7-germa-5-spiro[4.4]nonadiène-2,7 (VI). La courbe représente la variation de l'isoprène en fonction de la température de décomposition.

pliquant la rupture homolytique des liaisons Ge-C(allyle). Si la rupture des deux chaînes allyles a lieu simultanément (avec formation d'un germylène), la duplication des deux radicaux peut expliquer la formation d'hexadiène (éq. 2).

Une autre possibilité est la coupure homolytique d'une chaîne allyle suivie de l'addition de type anti-Markovnikov du radical formé sur la deuxième chaîne allyle encore liée à l'atome de germanium (éq. 3). Le radical formé, instable, subit une β -scission qui conduit à un mélange de diéthylgermylène et d'hexadiène-1,5.

L'attaque des groupes éthyle par les radicaux allyle conduit à la formation du propène et de l'éthylène observés dans les produits de la réaction. Lorsque la molécule ne renferme que des chaînes allyle (tétraallylgermane), des réactions secondaires d'élimination radicalaire d'hydrogène sur ces chaînes conduisent à des entités instables qui se décomposent en donnant des suies (dont l'analyse élémentaire correspond à la formule brute GeC_3H_5) qui polluent la couche brillante de dépôt germanié. Cette pollution est diminuée en utilisant un dispositif de chauffage du four uniforme (procédé dit "à mur chaud") et elle est entièrement supprimée lorsqu'on utilise un mélange d'hydrogène et d'hélium comme gaz vecteur. On note également, dans ce cas, la disparition de l'hexadiène-1,5 et une augmentation de la

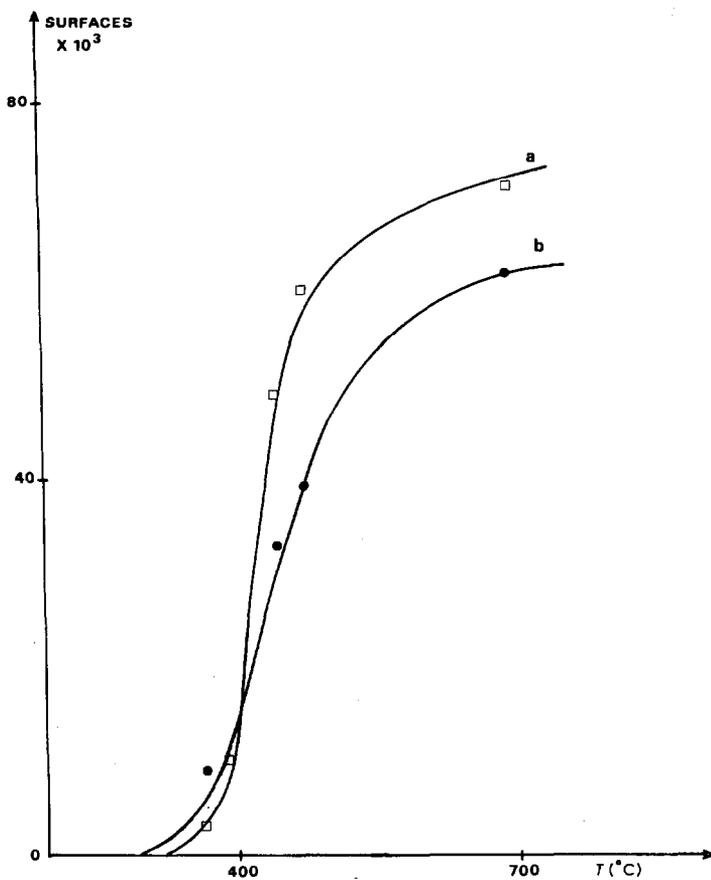
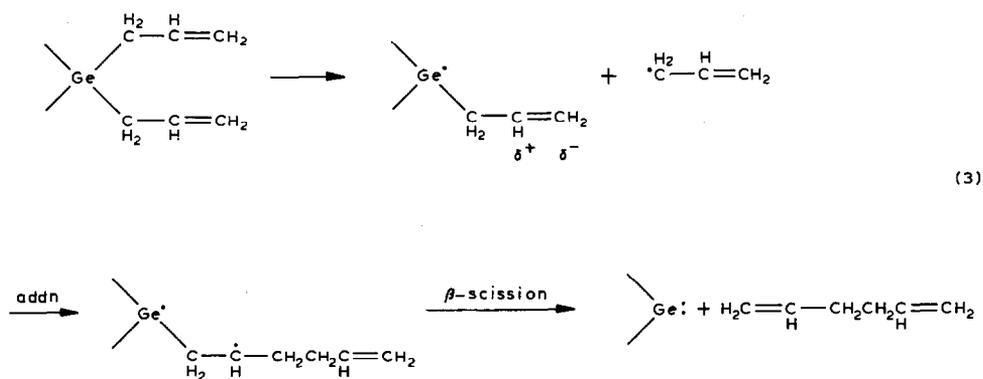
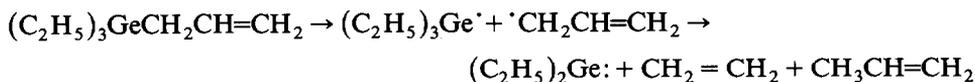


Fig. 7. Evolution de la phase gazeuse de décomposition du diméthyl-2,3-germa-5-spiro[4.4]nonadiène-2,7 (VII). Les courbes (a) et (b) représentent respectivement la variation du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 et du butadiène.

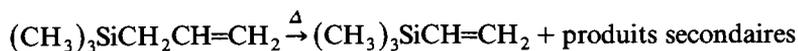


quantité de propène dans la phase gazeuse, ce qui est un argument en faveur d'un processus réactionnel impliquant des radicaux allyle.

La formation d'hexadiène-1,5 est également observée dans le cas du diallylgermacyclopentène (V) et s'explique par un mécanisme analogue mettant en jeu les deux chaînes allyliques de la même molécule. Ce résultat est confirmé par l'absence d'hexadiène-1,5 dans la phase gazeuse qui provient de la thermolyse du triéthylallylgermane (II): par suite de la grande dilution du dérivé organométallique dans le gaz vecteur (10^{-4} moles par litre), le radical allyle formé ne peut, dans ce cas, rencontrer une autre chaîne allyle et l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un groupe éthyle de la même molécule conduit à la formation d'éthylène et de propène:



Nous n'avons pas caractérisé, dans cette thermolyse, la formation de triéthylvinylgermane. Le mécanisme est donc également différent de celui observé en série siliciée isologue [20,21].



Partie expérimentale

Les dérivés allyliques linéaires ont été préparés avec un bon rendement par action d'un excès de bromure d'allylmagnésium sur les dérivés germaniés halogénés convenables R_nGeX_{4-n} ($R = CH_3$ ou C_2H_5 ; $X = Cl$ ou Br) [22]. Le méthyl-3-diallyl-1,1-germacyclopentène-3 (V) a été obtenu en deux étapes (cycloaddition de GeI_2 sur l'isoprène et alkylation) avec un rendement global de 75%. Les deux germa-5-spiro[4.4]nonadiènes-2,7 (VI) or (VII) ont été synthétisés avec un rendement de 40 à 50% en utilisant la méthode de cyclisation sur magnésium actif [23].

Les thermolyses ont été effectuées au moyen du dispositif décrit antérieurement [9]: les vapeurs du dérivé organogermanié, entraînées par barbotage d'un courant d'hélium purifié sont décomposées sur des lames de silice polie ou de silicium monocristallin placées sur une plaque de graphite. Deux procédés de chauffage de cette plaque ont été utilisés:

chauffage de la plaque, uniquement, au moyen d'un générateur à haute fréquence (procédé dit "à mur froid");

chauffage de tout le volume entourant la plaque, au moyen d'un four électrique à résistances entourant le tube en quartz au centre duquel se trouve la plaque de graphite (procédé dit "à mur chaud").

Un thermocouple inséré dans la plaque de graphite permet de mesurer et de réguler la température de thermolyse. Les différentes décompositions ont été réalisées à débit d'hélium constant (40 l/h); la température du barboteur était réglée en fonction de la tension de vapeur du dérivé germanié utilisé, de façon à obtenir une concentration molaire identique dans toutes les expériences, de l'ordre de 10^{-4} mole par litre.

Les gaz résultant de la thermolyse ont été analysés au moyen d'un chromatographe Intersmat 120 FL (colonne 2 m, SE 30 10% sur chromosorb WAW 80-100

Mesh; colonne squalane 2 m, 7% sur alumine 100 Mesh; détecteur à ionisation de flamme).

Bibliographie

- 1 O.S. Heavens, Proc. Phys. Soc. London, 65B (1952) 788.
- 2 A. Morimoto, T. Kataoka, M. Kumeda et T. Shimizu, Phil. Mag. B, 50 (1984) 517.
- 3 M.H. Brodsky, M. Cardona et J.J. Cuomo, Phys. Rev., 16 (1977) 3556.
- 4 D.A. Anderson et W.E. Spear, Phil. Mag., 35 (1976) 1.
- 5 Y. Catherine et G. Turban, Thin Solid Films, 70 (1980) 101.
- 6 H. Aharoni, J. Cryst. Growth, 54 (1981) 600.
- 7 D.D. Allred et J.A. Piontkowski, Proc. 9th Intern. Conf. on CVD, 1984, p. 546.
- 8 Y. Avigal, D. Itzhak et M. Schieber, J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1226.
- 9 J.P. Gérard, R. Morancho, P. Mazerolles et G. Constant, Ann. Chim. Fr., 8 (1983) 163.
- 10 T.A. Sladkova, O.P. Berezhanskaya, B.M. Zolotarev et G.A. Razuvaev, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 6 (1978) 1316.
- 11 I.B. Rabinovich, V.I. Tel'noi, N.V. Karyakin et G.A. Razuvaev, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 149 (1963) 324.
- 12 C. Eaborn, F.M.S. Mahmoud et R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1982) 1313.
- 13 R.L. Geddes et E. Mack, J. Am. Chem. Soc., 52 (1930) 4372.
- 14 F.P. Lossing, K.U. Ingold et I.H.S. Henderson, J. Chem. Phys., 22 (1954) 621.
- 15 D.J. Ruzicka et W.A. Bryce, Canad. J. Chem., 38 (1960) 827.
- 16 P. Mazerolles et F. Grégoire, J. Organomet. Chem., 301 (1986) 153.
- 17 J.P. Gérard, R. Morancho, G. Constant, P. Mazerolles et G. Manuel, J. Anal. and Appl. Pyrol., 4 (1982) 59.
- 18 E. Block et L.K. Reville, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1630.
- 19 N. Auner, I.M.T. Davidson et S. Ijadi-Maghsoodi, Organometallics, 4 (1985) 2210.
- 20 S.M. Neider, G.R. Chambers et M. Jones Jr., Tetrahedron Lett., 40 (1979) 3793.
- 21 T.J. Barton, S.A. Burns, I.M.T. Davidson, S. Ijadi-Maghsoodi et L.T. Wood, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6367.
- 22 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, Organic Compounds of Germanium, Wiley, New-York, 1971.
- 23 P. Mazerolles et F. Grégoire, Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem., 16 (1986) 905.