

Analyse von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen mittels Thermogravimetrie

Prof. Dr. Stephan Schulz, Dr. Andreas Kuczowski, Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie, 45117 Essen und Dr. Dirk Neff Mettler-Toledo GmbH, 35396 Gießen

Wie lassen sich luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen thermogravimetrisch analysieren, ohne dass sie sich zuvor zersetzen? Die Lösung dieses Problems liegt in dem Einbau einer TGA in eine Glovebox. In diesem zeigen wir, wie dies realisiert wurde und geben Anwendungsbeispiele aus unserer aktuellen Forschung.

Einleitung

Ein zentrales Anliegen der im folgenden beschriebenen Forschung liegt in der Synthese geeigneter Vorläufermoleküle, sogenannter Präkursoren, für die Abscheidung dünner Filme oder nanostrukturierter 1D- und 2D-Materialien mittels Gasphasenabscheidung, der sogenannten Metal Organic Chemical Vapor Deposition Process (MOCVD-Prozess).

Dieses Verfahren wurde in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt und im Verlauf der letzten 40 Jahre für die Gewinnung einer Vielzahl möglicher

Materialfilme, angefangen von Metallen über Halbleiter bis hin zu oxidischen und nitridischen Keramiken und Hartstoffen, etabliert.

Wir interessieren uns vorzugsweise für die Gewinnung von binären Halbleitermaterialfilmen (Aluminiumantimonid AlSb , Galliumantimonid GaSb , Zinknitrid Zn_3N_2) und carbidischen und nitridischen Hartstoffen wie Aluminiumnitrid AlN oder Titancarbid TiC .

Für deren Gewinnung verwenden wir spezielle flüssige und feste Präkursoren, in denen die elementare Zusammensetzung des gewünschten Materials bereits auf molekularer Ebene vorgeprägt ist. Der Präkursor enthält also die gewünschten Elemente des abzuscheidenden Materialfilms in einer einzigen Verbindung, wobei sie über eine stabile chemische Bindung miteinander verknüpft sind.

Zudem enthalten diese Verbindungen organische Liganden, die den metallorganischen Präkursor kinetisch stabilisieren. Man spricht in diesem Fall auch von einem Single Molecule oder Single Source Precursor. Der Präkursoren wird beim MOCVD-Prozess zunächst in die Gasphase gebracht, typischerweise im Druckbereich zwischen 10^{-3} –1013 mbar, und dann auf einem geeigneten Substrat thermisch zersetzt.

Eine zentrale Voraussetzung für einen Präkursor ist, dass er sich unzersetzt verdampfen lässt. Hierzu ist die Kenntnis seiner thermochemischen Eigenschaften, also Verdampfungstemperatur, Dampfdruck und Gasphasenstabilität, essenti-

ell. Die thermogravimetrische Analyse (TGA; ggfls. gekoppelt mit DSC), bei der die durch definiertes Aufheizen induzierte Masseänderung einer Probe unter einer definierten (inerten oder reaktiven) Gasatmosphäre gemessen wird, ist daher von großer Bedeutung für die Identifikation geeigneter Präkursoren.

Die von uns verwendeten metallorganischen Präkursoren zeichnen sich typischerweise durch ihre hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aus, was ihre Untersuchung in einer TGA häufig erschwert. Eine besondere Schwierigkeit liegt hierbei in dem Befüllen der Messzelle und deren Einsetzen in die Messzelle unter sauerstoff- und wasserfreien Bedingungen.

TGA/DSC 1 in der Glovebox

Es wurde daher beschlossen, eine geeignete TGA/DSC-Messapparatur in eine Glovebox, in der sich die Präkursoren unter definierten Inertbedingungen (Wasser- und Sauerstoffausschluss) unter Schutzgas handhaben lassen, einzubauen.

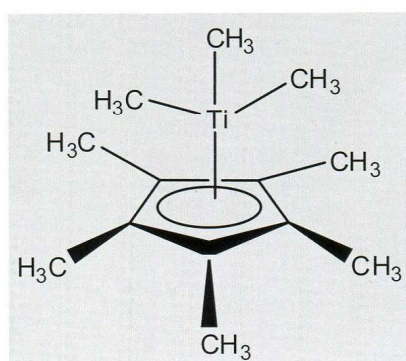
Aufgrund des begrenzten Platzangebots in der Glovebox der Fa. MBraun fiel die Wahl auf die TGA/DSC 1 von METTLER TOLEDO, die durch ihren horizontalen Aufbau nur eine kleine Grundfläche benötigt und zudem die Messzelle auch in der Glovebox gut zugänglich und einfach zu bedienen ist.

Durch die Modulbauweise konnte die Messzelle zudem räumlich getrennt von der Steuerungseinheit aufgebaut werden (Abbildung 1), was ihren Platzbedarf in

Abbildung 1: TGA/DSC 1 in der Glovebox; die Messzelle (innerhalb der Glovebox) und Steuerung- und Kühleinheit (außerhalb der Glovebox) sind räumlich getrennt.



Abbildung 2: Struktur von Cp^*TiMe_3 .



der Glovebox nochmals verringerte. Zur Minimierung von Vibrationen, welche die Mikrowaage stören, wurde die Messzelle auf einer hartgummigelagerten Granitplatte aufgestellt.

Alle Kabel- und Schlauchdurchführungen in die Box wurden gasdicht versiegelt. Proben und Geräte werden über eine evakuierbare Schleuse eingebracht. Als Spülgas wird Argon verwendet, als TGA-Sensor dient der DSC-Sensor (HSS2). Der Ofen kann bis zu 1100 °C geheizt werden.

Thermisches Verhalten von Cp*TiMe₃

In einem aktuellen MOCVD-Forschungsprojekt wird untersucht, ob die kohlenstoffreiche Verbindung Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl (Cp*TiMe₃, Abbildung 2) als Präkursor für die Abscheidung von kristallinen Titancarbidfilmen TiC geeignet ist.

Hierzu wurde zunächst von dem Präkursor eine TGA-Messung im Temperaturbereich von 25 °C bis 1050 °C mit einer Heizrate von 3 K/min durchgeführt (Abbildung 3). Als Spülgas diente Argon (50 mL/min), als Tiegelmateriale Korund (70 µL).

Die bis 500 °C zu beobachtenden Masseverluste weisen auf eine stufenweise thermische Zersetzung des Präkursors hin. In dem ersten Zersetzungsschritt, der bei 200 °C abgeschlossen ist, beträgt der Masseverlust 17,2%. Es folgt eine Phase, in der das gebildete Zersetzungsprodukt thermisch annähernd stabil ist, bevor eine zweite Zersetzung zwischen 340 und 500 °C erfolgt. Hierbei beträgt der Masseverlust 33,0%.

Aussagen über die Zusammensetzung der eliminierten Spezies, was Hinweise auf den Abbaumechanismus geben könnte, könnten mit einem angeschlossenen Massenspektrometer gewonnen werden, was allerdings für diese Untersuchungen nicht zur Verfügung stand. Über die chemische Zusammensetzung der schrittweise gebildeten Zersetzungsprodukte liegen ebenfalls keine Informationen vor.

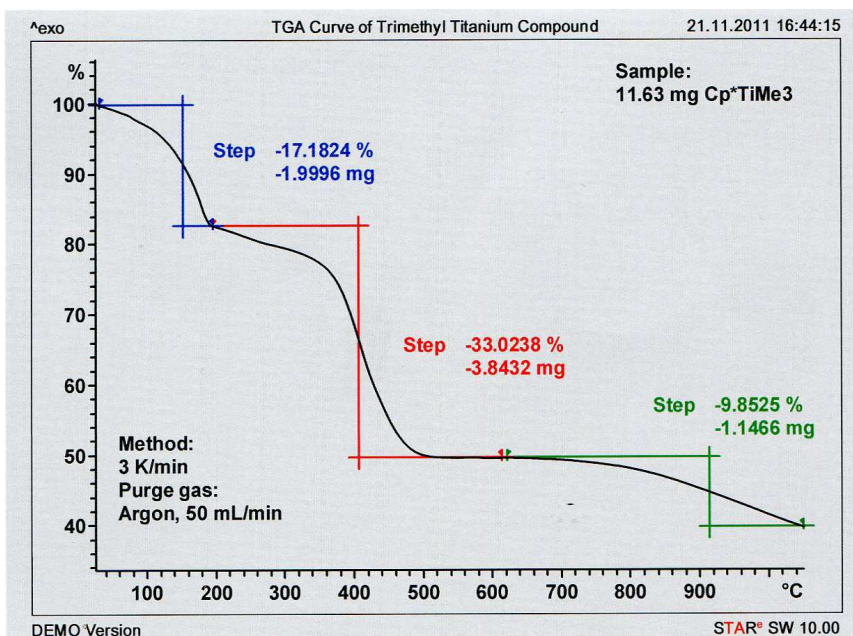


Abbildung 3: TGA-Kurve von Cp*TiMe₃ (M = 228,23 g/mol)

Das thermische Verhalten von Cp*TiMe₃ zeigt jedoch eindeutig, dass dieser Präkursor unter milden Bedingungen, vorzugsweise unterhalb von 50–60 °C verdampft werden muss, da ansonsten bereits thermische Zersetzung einsetzt. Zudem sollte die Abscheidetemperatur (Substrattemperatur) mindestens 600–700 °C betragen.

Thermisches Verhalten eines Zinkamidat-Komplexes

Der in Abbildung 4 gezeigte dreikernige Zinkamidatkomplex erschien als vielver-

sprechender Precursor für Zinkoxynitrid ZnO_xN_y. Die im Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C bei einer Aufheizrate von 5 K/min durchgeführte TGA-Messung (Abbildung 5) mit Argon als Spülgas (50 mL/min) zeigt einen kleinen Massenverlust bis 120 °C, der auf eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle im Kristall zurückzuführen ist.

Die eigentliche thermische Zersetzung des Präkursors beginnt ab 200 °C und ist bei etwa 600 °C abgeschlossen. In diesem Temperaturbereich kommt es zu ei-

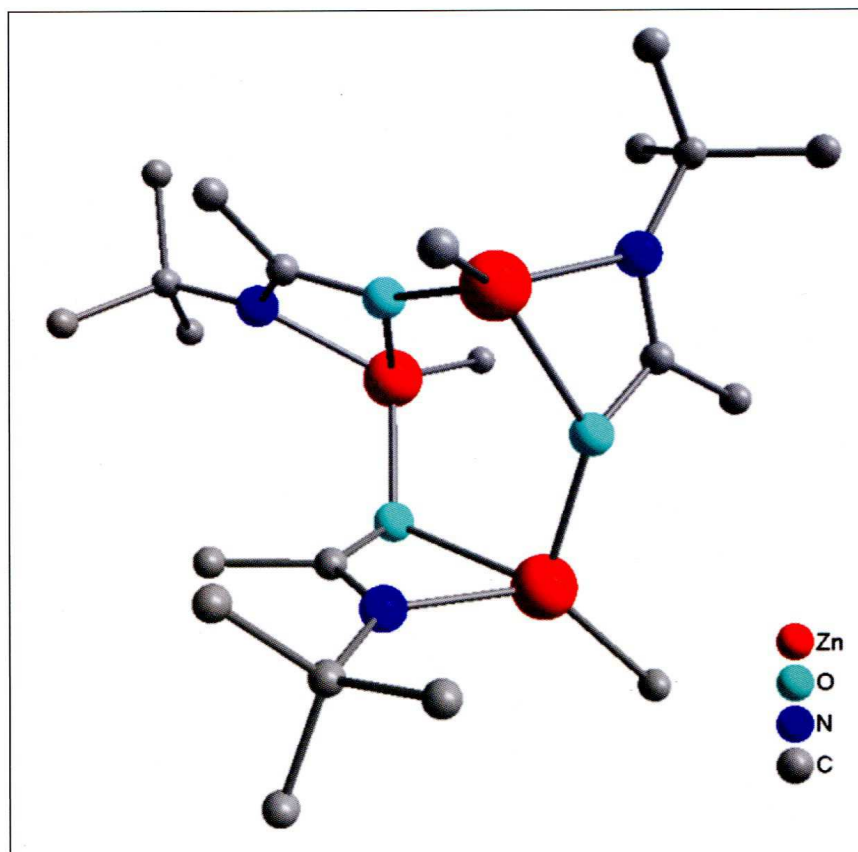


Abbildung 4: Kristallstruktur des untersuchten dreikernigen Zinkamidat-Komplexes [t-BuNC(Me)OZnMe]

nem stetigen Masseverlust bis von mehr als 55%.

Auch in diesem Fall wäre die massenspektrometrische Untersuchung der gebildeten Abspaltprodukte von Interesse

gewesen, um den Abbaumechanismus zu identifizieren.

Als wahrscheinlich erscheint hier ein β -Hydrideliminierungsmechanismus unter Freisetzung von Isobuten. EDX-

Studien an dem verbleibenden Reststoff sprechen für den Abbau des eingesetzten Präkursors zu einem Zinkoxynitrid. MOCVD-Studien im Temperaturbereich zwischen 600 und 700 °C werden gegenwärtig durchgeführt.

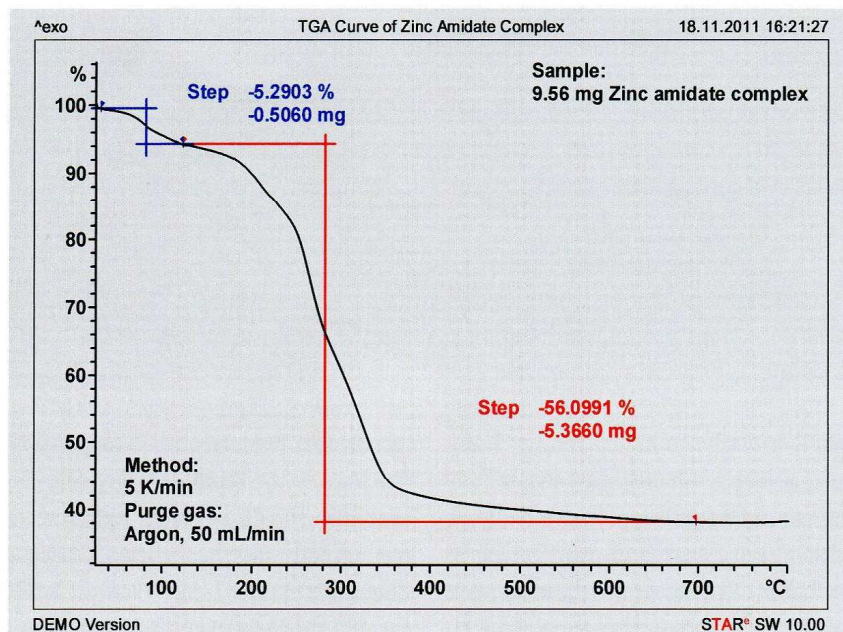


Abbildung 5:
TGA-Kurve des Zinkamidatkomplexes $[\text{i-BuNC}(\text{Me})\text{OZnMe}]_3$ ($M = 583,71 \text{ g/mol}$).

Zusammenfassung

Um erste Informationen über das thermische Verhalten neuer metallorganischer Präkursoren für das MOCVD-Verfahren zu erhalten, ist die thermogravimetrische Analyse ein zentrales analytisches Verfahren. Bedingt durch die Empfindlichkeit der vorgestellten Substanzen, ist es essentiell, die Messungen unter definierten Inertbedingungen und striktem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchzuführen.

Durch die modulare Bauweise der TGA/DSC 1 von METTLER TOLEDO ist dieses Gerät für den Einsatz in einer Glovebox prädestiniert.