



**HAL**  
open science

# Synthèse, Caractérisation et évaluation de nouveaux précurseurs azotés pour dépôt de films d'oxydes métalliques MO<sub>2</sub> (M = Hf, Zr) par MOCVD à injection liquide

Mohamad Eleter

► **To cite this version:**

Mohamad Eleter. Synthèse, Caractérisation et évaluation de nouveaux précurseurs azotés pour dépôt de films d'oxydes métalliques MO<sub>2</sub> (M = Hf, Zr) par MOCVD à injection liquide. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT : . tel-00376276

**HAL Id: tel-00376276**

**<https://theses.hal.science/tel-00376276>**

Submitted on 17 Apr 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le  
9 juillet 2008

par

***EL ETER Mohamad***

---

***Synthèse, Caractérisation et évaluation de nouveaux précurseurs azotés  
pour dépôt de films d'oxydes métalliques  $MO_2$  ( $M = Hf, Zr$ ) par  
MOCVD à injection liquide***

---

JURY :

<b>M. Yves MONTEIL,</b> Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1	<b>Président du jury</b>
<b>M. Michael LAPPERT,</b> Professeur, Université Sussex	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Constantin VAHLAS,</b> Directeur de recherche, Institut National Polytechnique de Toulouse	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Nicolas BLASCO,</b> Ingénieur de recherche, Air Liquide	<b>Invité</b>
<b>M. Stéphane DANIELE,</b> Maître de conférence, Université Claude Bernard Lyon 1	<b>Directeur de thèse</b>

---

Thèse préparée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'environnement de Lyon,  
Université Claude Bernard Lyon 1



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD- LYON1

## Président de l'université

M. Le professeur L. COLLET

Vice-président du conseil scientifique

M. le professeur J.F. MORNEX

Vice-président du conseil d'administration

M. le professeur J. LIETO

Vice-président du conseil des études et de la vie universitaire scientifique

M. le professeur J.SIMON

Secrétaire Général

M. G. Gay

## SECTEUR SANTE

### Composantes

UFR de médecine Lyon R.T.H.Laennec

Directeur : M. le professeur P. COCHAT

UFR de médecine Lyon Grange-Blanche

Directeur : M. le professeur X. MARTIN

UFR de médecine Lyon-Nord

Directeur : M. le professeur J.ETIENNE

UFR de médecine Lyon-Sud

Directeur : M. le professeur F.N.GILLY

UFR d'Odontologie

Directeur : M. O. ROBIN

Institut des sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le professeur P. FARGE

## SECTEUR SCIENCES

### Composantes

UFR de Physique

Directeur : Mme. la professeur S. FLECK

UFR de Biologie

Directeur : M. le professeur H. PINON

UFR de Mécanique

Directeur : M. le professeur H BEN HADID

UFR de Génie Electrique et des procédés

Directeur : M. le professeur G. CLERC

UFR Science de la terre

Directeur : M. le professeur P. ANTZPERGUE

UFR de Mathématiques

Directeur : M. le professeur M. CHAMARIE

UFR d'Informatique

Directeur : M. le professeur S. AKKOUCHE

UFR de Chimie Biochimie

Directeur : Mme. la professeur H. PARROT

UFR STAPS

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. le professeur R. BACON

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Directeur : M. le professeur J. LIETO

IUT A

Directeur : M. le professeur M. C. COULET

IUT B

Directeur : M. le professeur R. LAMARTINE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le professeur J.C.AUGROS



**À ma famille**

**À Imane**

**À la mémoire de Liliane**



## Remerciements

Je profite de cette section pour adresser mes remerciements à l'ensemble des personnes qui m'ont aidé et soutenu au long de cette thèse.

Tout d'abord, j'aimerais remercier monsieur **Thierry des courrières** et monsieur **Michèle Lacroix**, directeurs successifs, pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON).

J'aimerais remercier ensuite mes deux directeurs de thèse madame **Liliane Hubert-Pfalzgraf** et monsieur **Stéphane Daniele** pour la direction attentive de cette thèse. Grâce à leur expérience et à leur patience, j'ai pu mener à bien ce travail. Grand hommage à Liliane et grand merci à Stéphane qui m'a toujours assuré quant aux attentes sur le travail de thèse.

J'exprime ma reconnaissance à messieurs **Michael F. Lappert** et **Constantin VAHLAS**, pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie également monsieur **Yves Monteil** pour la direction du jury et monsieur **Nicolas Blasco** pour sa participation au jury.

Une grande partie des analyses n'aurait pu être effectuée sans collaborations extérieures. Je remercie monsieur **Guillaume Pillet** (Lyon), monsieur **Philippe Richard** (Dijon) et monsieur **Bernard Tinant** (Belgique) pour les études cristallographiques ; madame **Audrey Pinchart** et monsieur **Christophe Lachaud** (Air Liquide) pour les analyses ATG/DSC sous atmosphère inerte; madame **Catherine Debordieu** et madame **Virginie Brizé** pour les dépôts MOCVD à injection liquide.

Je suis très reconnaissant à mes collègues de laboratoire, anciens et présent. Je remercie **Thibaux Cornier** et **Jérôme Le Bris** pour l'enseignement des savoir-faire spécifiques de l'équipe ; **Violaine Mendez** pour l'aide surtout pendant la rédaction ; **Raed RAHAL** mon frère-ami et l'ensemble des membres de laboratoire que je n'ai pas encore cités : **Shashank Mishra**, **Sarah Petit**, **Marieme Ndour**, **William Maudez**, **Nicolas Merle** et **Walid Al Maksoud** pour l'atmosphère de travail agréable, pour leur aide quand j'en avais besoin et pour les discussions fructueuses.



Ensuite, je remercie tous les gens extérieurs au travail, mes amis, qui m'ont supporté pendant ces 3 années. Ils m'ont écouté me plaindre sans rien dire et m'ont apporté un soutien moral très bénéfique.

Je remercie tous les membres de ma grande famille, qui sont toujours disponibles, généreux et qui m'ont souvent rassurée quand le moral n'était pas là. Que dire de plus : je vous adore.

Et puis aussi un grand **MERCI** à mes parents, **Omar** et **Najah** sans qui je n'aurai pas eu ce diplôme. Je tiens à vous dire que je vous aime et que je vous suis très reconnaissante pour tout ce que vous m'avez apporté.

Et enfin je remercie, mais le terme n'est pas assez fort, ma fiancée, **Imane** qui a été toujours là malgré la grande distance qui nous sépare. Elle m'a toujours encouragé surtout dans les moments le plus difficiles. Je finis par lui dire tout simplement B7EBEKKK IMano.

Merci à tous.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>7</b>
-----------------------------------	----------

<b>TABLE DE SYMBOLES ET ABBREVIATIONS.....</b>	<b>11</b>
--	-----------

### CHAPITRE I :

#### PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

<b>I/ SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE PRECURSEURS.....</b>	<b>17</b>
--	-----------

I.1/ Conditions générales de synthèse .....	17
---	----

I.2/ Méthodes de caractérisation.....	19
---------------------------------------	----

I.2.1/ Spectroscopie infrarouge (IR-TF).....	19
--	----

I.2.2/ Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	19
--	----

I.2.3/ Analyse élémentaire.....	19
---------------------------------	----

I.2.4/ L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	19
---	----

I.2.5/ L'analyse thermique différentielle (ATD).....	19
--	----

I.2.6/ Diffraction des rayons X sur monocristal.....	21
--	----

I.3/ Techniques de caractérisation des couches minces d'oxydes.....	23
---	----

I.3.1/ Spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS).....	23
---	----

I.3.2/ Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	24
---	----

I.3.3/ Réflexion Totale Atténuée (ATR).....	24
---	----

I.3.4/ Réflectométrie des Rayons X (XRR).....	25
---	----

<b>II/ REFERENCES.....</b>	<b>27</b>
----------------------------	-----------

### CHAPITRE II :

#### GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Hf)

<b>I/ MOCVD DES COUCHES DIELECTRIQUES.....</b>	<b>31</b>
--	-----------

I.1/ Généralités sur les différentes méthodes de dépôt.....	31
---	----

I.1.1/ Les méthodes physiques.....	31
------------------------------------	----

I.1.2/ Les méthodes chimiques.....	31
------------------------------------	----

I.1.3/ Le procédé ALD.....	32
----------------------------	----

I.2/ Procédé MOCVD.....	34
I.2.1/ Vitesse de dépôt.....	35
I.2.2/ Mécanisme de croissance.....	37
I.2.3/ Procédé MOCVD à injection liquide.....	37
I.3/ Choix des matériaux à haute constante diélectrique.....	43
I.4/ Propriétés de matériaux diélectriques alternatifs.....	45
I.4.1/ Propriétés générales.....	45
I.4.2/ Matériaux utilisés.....	46
<b>II/ PRECURSEURS POUR LA MOCVD.....</b>	<b>49</b>
II.1/ Composés inorganiques ioniques.....	51
II.1.1/ Les halogénures.....	51
II.1.2/ Les nitrates.....	51
II.2/ Composés organométalliques.....	51
II.3/ Composés à liaison M-O.....	52
II.3.1/ Les alcoxydes.....	52
II.3.2/ Les β-dicétonates.....	53
II.3.3/ Les β-dicétonalcoxydes.....	55
II.3.4/ Les β-cétoesterates.....	55
II.3.5/ Les β-cétoamidines.....	56
II.4/ Composés à liaison M-N.....	57
<b>III/ REFERENCES.....</b>	<b>57</b>
<b>CHAPITRE III :</b>	
<b>NOUVEAUX AMIDURES D'HAFNIUM</b>	
<b>I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES AMIDURES D'HAFNIUM..</b>	<b>63</b>
<b>II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>68</b>
<b>III/ PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>70</b>
III.1/ Synthèse de tris (dicyclohexylamido)chlorohafnium $HfCl(NCy_2)_3$ .....	70
III.2/ Synthèse de bis (tétraméthylpiperidino)dibenzylhafnium $Hf(C_6H_5CH_2)_2(TMP)_2$ .....	70
<b>IV/ CONCLUSION.....</b>	<b>71</b>
<b>V/ REFERENCES.....</b>	<b>71</b>

## CHAPITRE IV :

### NOUVEAUX AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

<b>I/ ETAT DE L'ART SUR LES AMIDINATES.....</b>	<b>75</b>
I.1/ Synthèses des amidinates et des amidines.....	76
I.2/ Coordinations des amidinates.....	78
I.3/ Applications des amidinates.....	80
I.4/ Amidinates du groupe IVb.....	82
<b>II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>85</b>
II.1/ Synthèses des ligands amidines.....	86
II.2/ Synthèses des complexes amidinates.....	86
II.2.1/ Synthèse des amidinates à partir de HfCl <sub>4</sub> .....	96
II.2.2/ Synthèse des amidinates à partir de Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	91
II.2.3/ Synthèse des amidinates à partir de Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	93
II.2.4/ Synthèse des amidinates à partir de Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	97
II.2.5/ Synthèse des amidinates à partir de Zr(NEtMe) <sub>4</sub> .....	99
II.3/ Comportement thermique des amidinates.....	100
II.3.1/ Effet de R <sub>2</sub> et R <sub>3</sub> sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates (R = Et).....	101
II.3.2/ Effet de R <sub>2</sub> et R <sub>3</sub> sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidinates (R = Me, n = 2).....	102
II.3.3/ Effet de R sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidinates (R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = iPr, n = 2).....	103
II.3.4/ Effet de n et M sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates (R = Me, R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = iPr).....	104
II.3.5/ Effet de R sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates (R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = iPr).....	105
II.3.6/ Comparaison amidinates et guanidates.....	105
<b>III/ PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>106</b>
III.1/ Synthèses des ligands amidines.....	106
III.2/ Synthèses des amidinates d'hafnium à partir de HfCl <sub>4</sub> .....	107
III.3/ Synthèses des amidinates d'hafnium à partir de Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> et Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	109

III.4/ Synthèses des amidinates de zirconium à partir de $Zr(NMe_2)_4$ et $Zr(NEtMe)_4$ .....	113
<b>IV/ CONCLUSION.....</b>	<b>116</b>
<b>V/ REFERENCES.....</b>	<b>118</b>

## CHAPITRE V :

### NOUVEAUX GUANIDINATES D'HAFNIUM

<b>I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES GUANIDINATES.....</b>	<b>125</b>
I.1/ Synthèse des ligands guanidines.....	127
I.2/ Coordination des guanidines.....	128
I.3/ Guanidines groupe IVa.....	130
<b>II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>138</b>
II.1/ Synthèse des ligands .....	138
II.2/ Synthèse des complexes guanidines.....	139
II.2.1/ Synthèse des guanidines à partir de $HfCl_2[N(TMS)_2]_2$ .....	139
II.2.2/ Synthèse des guanidines à partir de $Hf(NEt_2)_4$ et $Hf(NMe_2)_4$ .....	142
II.3/ Comportement thermique des guanidines.....	150
II.3.1/ Effet de $R_2$ et $R_3$ sur la volatilité et la stabilité thermique de di-guanidines.....	150
II.3.2/ Comparaison di-guanidinate et di-amidinate.....	151
II.3.3/ Effet de $R_2$ et $R_3$ sur la volatilité et la stabilité thermique de mono-guanidines.....	152
II.3.4/ Comparaison mono-guanidines, mono-amidines, di-amidines et di-guanidines.....	152
II.4/ Dépôt et caractérisation des couches d'oxydes d'hafnium .....	153
II.4.1/ Dépôt des films de $HfO_2$ à partir de $Hf(NMe_2)_2(Et-Me_2-tBu-GUA)_2$ .....	155
II.4.2/ Dépôt des films de $HfO_2$ à partir de $Hf(NEt_2)_3(Et-Et_2-tBu-GUA)$ .....	158
II.4.3/ Dépôt des films de $HfO_2$ à partir de $Hf(NEt_2)_3(iPr-Et_2-tBu-GUA)$ .....	159
<b>III/ PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>161</b>
III.1/ Synthèse des ligands.....	161
III.2/ Synthèse des guanidines à partir de $HfCl_2[N(TMS)_2]$ .....	162
III.3/ Synthèse des guanidines à partir de $Hf(NEt_2)_4$ et $Hf(NMe_2)_4$ .....	163

<b>IV/ CONCLUSION.....</b>	<b>167</b>
<b>V/ REFERENCES.....</b>	<b>168</b>
<b>CHAPITRE VI :</b>	
<b>NOUVEAUX <math>\beta</math>-CETOIMINATE DE CALCIUM ET <math>\beta</math>-DIIMINATE</b>	
<b>D'HAFNIUM</b>	
<b>I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES CETOIMINATES ET DES</b>	
<b>DIMINATES.....</b>	<b>173</b>
I.1/ $\beta$ -cétoimines du groupe IIa.....	175
I.2/ $\beta$ -diimines du groupe IVb.....	179
<b>II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>181</b>
<b>III/ PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>186</b>
III.1/ Synthèse de $[\text{CaL}_2]_3$ .....	187
III.2/ Synthèse de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{L}')_2$ .....	187
<b>IV/ CONCLUSION.....</b>	<b>188</b>
<b>V/ REFERENCES.....</b>	<b>188</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE.....</b>	<b>191</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>195</b>



## INTRODUCTION GENERALE

Le problème central dans la science et génie des matériaux est l'obtention des matériaux avec les propriétés désirées. Les propriétés peuvent être contrôlées par le choix des précurseurs, les méthodes d'élaboration, le traitement après fabrication. Parmi les matériaux modernes (*advanced materials*), les oxydes de métaux, surtout de transition, jouent un rôle de plus en plus important du fait de leurs propriétés intrinsèques (électriques, optiques, magnétiques, supraconductrices,...). Les céramiques à base d'oxydes sont utilisées dans de nombreux domaines, sous forme de céramiques massives, mais aussi sous forme de films, fibres etc. Les couches minces possèdent des propriétés uniques à cause de leur grand rapport surface/volume. On peut les utiliser comme couches protectrices, en microélectronique, en catalyse etc.

L'un des domaines qui est en perpétuel croissance est celui de l'informatique. Les ordinateurs et la microélectronique en général sont devenus incontournables. Pour augmenter les performances des ordinateurs on diminue graduellement les dimensions des transistors et des condensateurs dans les circuits intégrés. Cependant, cette diminution est limitée par la faible constante diélectrique ( $\kappa \sim 3.9$ ) de la couche isolante de  $\text{SiO}_2$  et du courant de fuite important qui en résulte (échauffement et destruction du circuit intégré). Pour résoudre ce problème, l'élaboration de couches minces de matériaux ayant une constante diélectrique plus élevée et une inertie par rapport au silicium est étudiée. Les matériaux potentiels pour remplacer  $\text{SiO}_2$  sont  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , YSZ ( $\text{ZrO}_2$  stabilisé par Y) etc.

Comment obtenir les couches minces? Il existe différentes techniques, certaines simples, d'autres sont plus sophistiquées. Les méthodes physiques (dépôt par laser pulsé (PLD), ablation laser) se caractérisent par l'utilisation d'ultraviolette. Les problèmes sont des vitesses de dépôt faible, une non-reproductibilité et la limitation des dimensions du substrat. Les techniques chimiques les plus simples sont le procédé sol-gel et la spray pyrolyse. Le procédé sol-gel permet d'obtenir des couches homogènes grâce à l'homogénéité obtenue en associant des précurseurs appropriés. Cependant, certains matériaux, comme par exemple  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , ne sont accessibles que difficilement par ces techniques. Un autre désavantage du procédé sol-gel est la difficulté de faire croître des couches homogènes dans des cavités profondes. Le meilleur compromis qualité de couches/coût d'exploitation est le dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD).



Nous avons privilégié dans ce travail la MOCVD à injection liquide, technique basée sur : (i) des injections répétées de microdoses de solution de précurseurs moléculaires volatils, (ii) l'évaporation instantanée du solvant, (iii) le transport de la vapeur par un gaz vecteur et (iv) la décomposition sur le substrat chaud donnant la couche d'oxyde. Les avantages de cette technique par rapport à la MOCVD classique sont une meilleure reproductibilité due à l'évaporation instantanée (« flash evaporation ») de microdoses des précurseurs injectés ce qui facilite le contrôle de la composition de la phase vapeur et la vitesse de croissance et l'épaisseur du film. Les descriptions détaillées de ce procédé et des techniques de caractérisation des couches sont données dans les chapitres 1 et 2.

Le principal problème des techniques MOCVD est lié à la disponibilité des précurseurs adaptés <sup>[1-3]</sup>. Différents composés volatils inorganiques (de coordination ou organométalliques) peuvent être utilisés comme précurseurs mais tous possèdent des limitations. Par exemple, les halogénures sont peu volatils, nécessitent des températures de dépôt élevées (~800°C) et peuvent contaminer les films fins <sup>[4]</sup>. Les nitrates anhydres sont hygroscopiques et peuvent oxyder les solvants organiques et des substrats tel que le silicium traditionnellement utilisé en microélectronique <sup>[4]</sup>. Les composés organométalliques sont très réactifs vis-à-vis l'hydrolyse voir pyrophoriques, ce qui rend leur manipulation très délicate. Les composés à liaison M-O volatils tel que les  $\beta$ -dicétonates et les alcoxydes conduisent généralement à des couches avec d'importants résidus carbonés. L'autre problème des  $\beta$ -dicétonates classiques (acétylacétonates, 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dionates = thd) est leur stabilité thermique importante, conduisant à des températures de dépôt élevées et donc à des interactions film-substrat dégradant les propriétés des couches. Les  $\beta$ -dicétonates et les alcoxydes fluorés bien que plus volatils, peuvent contaminer les films par le fluor et dégrader les substrats de silicium [les précurseurs les plus souvent utilisés sont les  $\beta$ -dicétonates (stabilité à l'air, stockage) et les alcoxydes (températures de dépôt plus basses)]. D'autres précurseurs tels que les  $\beta$ -cétoesterates  $M(\text{RCOCHCOOR}')_x$  présentent l'avantage d'une fonctionnalisation aisée du ligand et donc des modifications des propriétés du précurseur <sup>[5]</sup>.

Les  $\beta$ -cétoimines,  $\beta$ -cétoamidates et  $\beta$ -diimines représentent une autre classe de précurseurs facilement fonctionnalisables. Leur stabilité thermique est généralement faible <sup>[6]</sup>, ce qui peut permettre le dépôt d'oxydes à basse température.

Enfin, des ligands à liaison essentiellement M-N tels que les amidates et les guanidates sont de plus en plus utilisés pour le dépôt de films d'oxydes. Ils sont plus stables à l'hydrolyse que les amidures et possèdent une stabilité thermique plus faible que les autres ligands bidentates fonctionnalisés ( $\beta$ -cétoimines,  $\beta$ -cétoamidates et  $\beta$ -diimines) <sup>[7,8]</sup>.

L'objectif principal de ce travail fut la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes moléculaires possédant des ligands azotés et le contrôle de leurs propriétés, dont les plus importants pour l'utilisation en CVD sont : i) une décomposition facile et sélective conduisant à la formation d'une couche désirée peu contaminée en carbone à une température suffisamment basse, ii) une volatilité suffisante sous pression réduite, iii) une stabilité thermique pendant la vaporisation et le transport; iv) une stabilité chimique pendant le stockage à l'état solide et en solution (importants pour les applications industrielles car les précurseurs sont utilisés en quantités élevées pendant des périodes étendues).

Le sujet de ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) à l'université Lyon 1 sous la direction des Dr Stéphane DANIELE et Pr Liliane HUBERT-PFALZGRAF. L'objectif principal de ce travail est de développer de nouveaux précurseurs et les évaluer en tant que précurseurs de films d'oxydes par MOCVD à injection liquide. Notre choix était basé sur l'intérêt de couches d'oxydes fonctionnelles  $MO_2$  ( $M = Hf, Zr$ ) pour diverses applications en microélectronique essentiellement.

La thèse est composée de 6 chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées : synthèse et caractérisation des précurseurs, détermination de leur structure, dépôt de couches et leur caractérisation.

Le deuxième chapitre décrit les généralités sur les techniques de MOCVD des couches d'oxydes. Les principaux problèmes des différents précurseurs et du procédé MOCVD sont analysés et l'état de l'art sur le dépôt des couches d'oxydes diélectriques par MOCVD est présenté.

Le troisième chapitre présente la synthèse de nouveaux amidures d'hafnium plus stable à l'hydrolyse que les amidures conventionnels  $Hf(NMe_2)_4$ ,  $Hf(NEt_2)_4$  et  $Hf(NEtMe)_4$ .

Le quatrième chapitre évoque la synthèse et la caractérisation de nouveaux précurseurs d'amidates d'hafnium et de zirconium. Une étude détaillée sera faite sur l'effet de différents groupements sur la volatilité et la stabilité thermique.

Le cinquième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de nouveaux précurseurs de guanidates d'hafnium et l'effet de différents groupements sur la volatilité et la stabilité thermique des complexes. Leur utilisation pour le dépôt de films d' $HfO_2$  avec des propriétés innovantes est mentionnée.

Le dernier chapitre décrit la synthèse et la caractérisation d'un  $\beta$ -cétoimate fonctionnalisé de calcium et d'un  $\beta$ -diiminate d'hafnium.

## REFERENCES

1. A. C. Jones, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 2576.
2. P. A. Williams, J. L. Roberts, A. C. Jones, P. A. Chalker, N. L. Tobin, J. F. Bickley, H.O. Davies, L. M. Smith, T. J. Leedham, *Chem. Vap. Dep.* 2002, **8**, 163.
3. A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, *Surface and Coatings Technology* 2007, **201**, 9046-9054.
4. R. C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L. Y. Tsung, M. J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 2000, **10**, 105-114.
5. B. C. Kang, D. Y. Jung, R. A. Fischer, J. H. Boo, *J. Phys. Chem. Solids* 2008, **69**, 128–132.
6. L.G. Hubert-Pfalzgraf, H. Guillon, *Appl. Organomet. Chem.* 1998, **12**, 221.
7. A. Milanov, R. Bhakta, A. Baunemann, H-W. Becker, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Winter, A. Devi, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 11008-11018.
8. B. S. Lim, A. Rahtu, R. G. Gordon, *Nature Materials* 2003, **2**, 749-754.

## TABLE DE SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

acac	Pentane-2,4-dionate, acétylacétonate
AFM	Microscopie à Force Atomique
ALD	Atomic Layer Deposition
AMD	Amidinate
Ar	Aryl
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATD (DTA, Differential Thermal Analysis)	Analyse thermique différentielle
ATR	Attenuated Total Reflection
tBu	Tertiobutyle
Bz	Benzyl
CCD (Charge Coupled Device)	Détecteurs à couplage de charge
Cp	Cyclopentadiényl
CVD (Chemical Vapor Deposition)	Dépôt Chimique en Phase Vapeur
Cy	Cyclohexyl
dbm	Dibenzoylméthane
deacam	N,N-diéthylacétoacétamide
dhd	1,1-diméthylhexane-3,5-dionate
dmae	2-diméthylaminoéthanolate
dmap	1-diméthylaminopropan-2-olate
bis-dmap	1,3-bis(diméthylamino)propane-2-olate
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DRAM	Dynamic Random Access Memory
EOT	Equivalent Oxide Thickness
Et	Ethyle
Et <sub>2</sub> O	Ether diéthylique
GUA	Guanidinate
hfac	Hexafluoroacétylacétonate
HTMP	Tetraméthylpiperidine
HL'	4-(isopropylimino)pent-2-ène-2-amine
IR-TF Fourier	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de

J	Constante de couplage
$j_f$	Courant de fuite
$\kappa$	Constante diélectrique
L	Ligand
$L^{iPr}$	4-(2-diisopropylamino-éthylamino)-pent-3-èn-
2-	onate
LI	Liquid injection
LP	Low-pressure
Me	Méthyle
mee	2-méthoxyéthanolate
MET	Microscopie Electronique à Transmission
mhd	6-méthylheptane-3,5-dionate
mmp	1-méthoxy-2-méthyl-2-propanolate
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition
MOD	Metal Organic Deposition
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect
Transistor	
mp	3-méthyl-pentan-3-olate
pta	1,1,1-trifluoro-5,5-diméthyl-hexane-2,4-
dionate	
PE	Plasma-enhanced
Ph	Phényl
PLD	Dépôt par Laser Pulsée
iPr	Isopropyl
P	Pression
PVD	Physical Vapor Deposition
R	Alkyle
RMN	Spectroscopie de Résonance Magnétique
	Nucléaire
RX	Diffraction des Rayons X sur monocristal
T. A.	Température ambiante
tboac	Tert-butylacétoacétate
thd	2,2,6,6-tetraméthylheptane-3,5-dionate

tmod	2,2,7-triméthyl-octane-3,5-dionate
TMS	Triméthylsilyl
T	Température
Tfac	Trifluoroacétylacétonate
tod	2,2,7-triméthyl-3,5-octanedionate
$t_{ox}$	Épaisseur physique d'oxyde
THF	Tétrahydrofurane
DRX (X-Ray Diffraction)	Diffraction de Rayons X sur poudre
XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)	Spectroscopie des Photoélectrons de Rayons
X	
XRR (X-Ray Reflectometry)	Réflectométrie des Rayons X



## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

### CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

<b>I/ SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE PRECURSEURS.....</b>	<b>17</b>
I.1/ Conditions générales de synthèse .....	17
I.2/ Méthodes de caractérisation.....	19
I.2.1/ Spectroscopie infrarouge (IR-TF).....	19
I.2.2/ Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	19
I.2.3/ Analyse élémentaire.....	19
I.2.4/ L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	19
I.2.5/ L'analyse thermique différentielle (ATD).....	19
I.2.6/ Diffraction des rayons X sur monocristal.....	21
I.3/ Techniques de caractérisation des couches minces d'oxydes.....	23
I.3.1/ Spectroscopie de photoémission par rayons X (XPS).....	23
I.3.2/ Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	24
I.3.3/ Réflexion Totale Atténuée (ATR).....	24
I.3.4/ Réflectométrie des Rayons X (XRR).....	25
<b>II/ REFERENCES.....</b>	<b>27</b>



## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

### I/ SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES PRECURSEURS

#### I.1/ Conditions générales de synthèse

La manipulations des produits sensibles à l'air a été effectuée sur double rampe à vide/argon en utilisant de la verrerie spéciale: tubes de Schlenk, canules et frittés hermétiques pour filtration, ampoules scellées pour le stockage des produits (figure 1). Durant la première moitié des travaux, l'argon utilisé était désoxygéné sur catalyseur BTS (C) chauffé à 100°C, puis séché sur tamis moléculaires (3Å) et P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Ensuite, un système de purification de l'argon (cartouches de purification de l'oxygène et de l'humidité « Agilent ») a été utilisé.



**Figure 1 : Rampe à vide et verrerie pour le travail sous atmosphère inerte**

Toute la verrerie utilisée a été séchée et conservée dans une étuve à environ 120°C. Elle est dégazée sous vide préalablement à toute utilisation de façon à ce que l'eau adsorbée à la surface du verre ne soit pas à l'origine d'hydrolyse.

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

Durant la première moitié des travaux, les solvants ont été préséchés puis distillés sur des desséchants appropriés et stockés sous argon à l'abri de la lumière sur tamis moléculaires ou sur miroir de sodium dans les ampoules avec robinets en téflon. Ensuite un système de distillation de solvant MBRAUN a été installé.

Certains produits synthétisés ont été sublimés dans des sublimateurs refroidi à l'eau (figure 2). Le vide a été effectué par une pompe à diffusion d'huile ( $10^{-4}$  torr) connectée à une pompe de vide primaire (pompe à palettes).

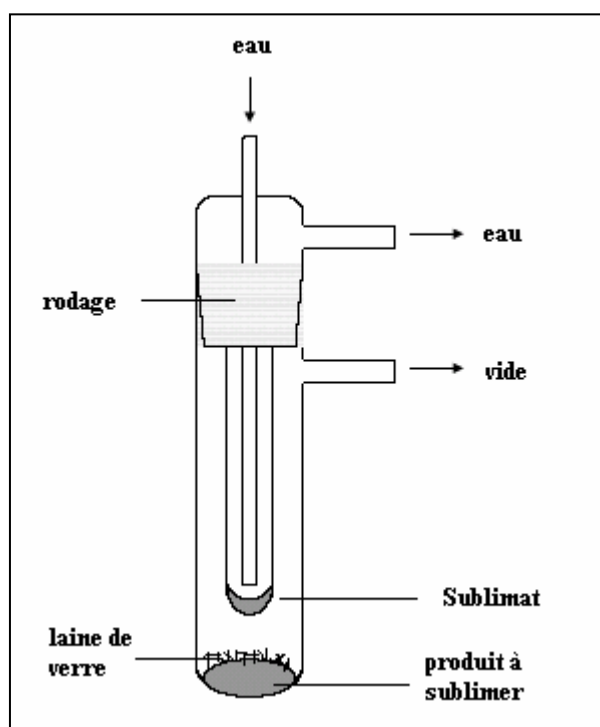


Figure 2 : Schéma de sublimateur

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

### I.2/ Méthodes de caractérisation

**I.2.1/ Spectroscopie infrarouge (IR-TF) :** Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER, Paragon 500 à transformée de Fourier. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone de fréquence 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les produits sensibles à l'air, une suspension de fines particules dans une huile minérale : le Nujol (séché sur fil de sodium) est déposée entre deux pastilles de KBr sous flux d'argon. Les spectres obtenus permettent d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans les composés.

**I.2.2/ Résonance magnétique nucléaire (RMN) :** Les spectres de résonance magnétique nucléaire du solide à transformée de Fourier (RMN) ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RMN Brüker Avance 250 MHz. Les tubes RMN, conservés sous argon, doivent être préparés sous flux d'argon sortant du fait de la sensibilité des produits. Les solvants (deutérés) utilisés sont tous distillés, désoxygénés et stockés sur tamis moléculaire. Les échantillons destinés au tracé des spectres ont été solubilisés dans le solvant deutéré approprié. La sonde est une sonde quadrinoyaux (QNP) et les techniques utilisées sont des acquisitions simples  $^1\text{D}$  en  $^1\text{H}$  et calibrés par le pic du solvant. Les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  sont découplés du proton.

**I.2.3/ Analyse élémentaire :** La détermination du pourcentage massique en éléments des complexes a été effectuée au service central d'analyse du CNRS (Vernaison).

**I.2.4/ L'analyse thermogravimétrique (ATG) :** mesure la masse d'un échantillon à l'aide d'une microbalance de haute sensibilité lorsque cet échantillon est chauffé, sous vide, sous atmosphère oxydante, réductrice ou inerte. Les courbes enregistrées, appelées thermogrammes, ont été obtenues sous argon à pression atmosphérique. Ces thermogrammes procurent des informations sur les réactions de décomposition, et nous ont permis de déterminer la volatilité et la stabilité thermique de différents complexes.

**I.2.5/ L'analyse thermique différentielle (ATD) :** mesure la différence de température entre un échantillon et une référence lorsque les deux sont chauffés sous la même atmosphère. La différence de température  $\Delta T$  entre la référence  $T_r$  et l'échantillon  $T_e$  ( $\Delta T = T_r$

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

–  $T_e$ ) est suivie et tracée en fonction de  $T_e$  sous forme de thermogramme différentiel. Les pics présents dans un thermogramme différentiel résultent des changements physiques et des réactions chimiques induites par chauffage de l'échantillon. Les réactions chimiques peuvent être exothermiques ou endothermiques.

Dans le cadre de ce travail, l'ATG et l'ATD ont été réalisées simultanément sur une thermobalance SETARAM équipée de l'option ATD (figure 3). Les conditions expérimentales et d'enregistrement sont :

- Atmosphère : argon ;
- Creuset d'aluminium ;
- Domaine de température : 35 à 400°C ;
- Vitesse de chauffe :  $\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  ;
- Masse de l'échantillon : 10 à 40 mg ;

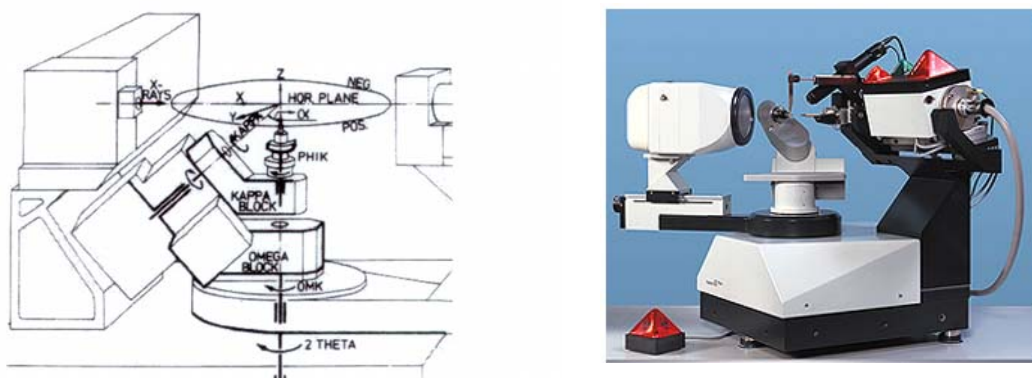


Figure 3 : Photo de thermobalance SETARAM

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

**I.2.6/ Diffraction de rayon X sur monocristal:** Les études de diffraction de rayon X sur monocristal ont été effectuées à l'université de Bourgogne, Dijon (Dr. Philippe Richard), au département de chimie à l'université de Louvain-la-Neuve en Belgique (Pr. Bernard Tinant) et au Centre de Diffraction Louis Chambon de l'Université Lyon 1 (Dr Guillaume Pilet).

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal a été utilisée pour la détermination des paramètres de maille, de la symétrie et du groupe d'espace. A l'université Lyon 1, l'affinement structural ont été réalisés à partir de données collectées par un diffractomètre KappaCCD (CCD : Charge Coupled Device) à détecteur bi-dimensionnel (figure 4).



**Figure 4 : Schéma d'un diffractomètre à rayons X de géométrie Kappa**

Cet appareil de géométrie Kappa est caractérisé par 4 principaux éléments :

- une source de rayons X (anticathode de molybdène) ;
- un monochromateur à lame de graphite, permettant de sélectionner la radiation  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) ;
- le goniomètre permettant la rotation du cristal autour des 3 axes ( $\omega$ ,  $\kappa$  et  $\phi$ ), afin de placer les plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur)
- d'un détecteur bi-dimensionnel de type CCD : la grande sensibilité de ce dernier permet de mesurer la diffraction de cristaux de faible dimension ( $\approx 5.10^{-3} \text{ mm}^3$ ) ou de faible pouvoir diffractant.

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

*Enregistrement des données* <sup>[1]</sup>: Après sélection d'un monocristal de bonne qualité (faible mosaïcité), de taille convenable (quelques dixièmes de millimètres) et de morphologie la plus isotrope possible, les intensités diffractées sont enregistrées à l'aide du diffractomètre KappaCCD.

Une mesure classique sur détecteur bi-dimensionnel se décompose en deux étapes. On effectue tout d'abord une prémesure rapide visant non seulement à déterminer la matrice d'orientation nécessaire à une collecte globale, mais également à obtenir les paramètres de maille, à apprécier la qualité du cristal et à déterminer les conditions optimales de mesures. Cette pré-mesure permet d'ajuster le temps d'exposition de telle manière que les réflexions les plus intenses soient à la limite de saturation du détecteur. Ensuite, différentes conditions d'oscillations ( $\phi$  et/ou  $\omega$ ) et positions du détecteur sont appliquées afin de mesurer un ensemble de réflexions, atteignant idéalement 100 % sur tout l'espace accessible.

Chaque image collectée l'est en fait deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou à des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD. La résultante des deux images ne contient alors que les valeurs qui leurs sont communes.

*Réduction des données et correction d'absorption* : L'ensemble des données collectées a été traité à l'aide du programme COLLECT <sup>[2]</sup>. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK <sup>[2]</sup>. Le programme DENZO <sup>[2]</sup> a été utilisé pour l'indexation ainsi que l'intégration des pics de diffraction. Nous obtenons finalement pour chaque réflexion les indices de Miller (h,k,l), l'intensité ainsi que l'écart-type sur cette valeur, les cosinus directeurs des faisceaux incidents et diffracté par rapport au repère cristallographique.

Lors de l'intégration des réflexions, les facteurs correctifs de Lorentz et polarisation sont appliqués.

*Résolution structurale* : Les structures cristallographiques de nos composés ont été résolues par les méthodes directes à l'aide du programme SIR97 <sup>[3]</sup>. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques (x,y,z), paramètres de déplacements isotropes ( $U_{iso}$ ) ou anisotropes ( $U_{aniso}$ ) des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés sur les F à l'aide du programme CRYSTALS <sup>[4]</sup>.

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

### I.3/ Techniques de caractérisation des couches minces d'oxydes

#### I.3.1/ Spectroscopie de photoémission par RX (XPS)

La spectroscopie XPS est basée sur l'émission des électrons par des atomes de la surface de l'échantillon (quelques dizaines d'Å) sous l'effet des rayons X doux (200-2000 eV) (figure 5). L'énergie cinétique des électrons émis (KE) est reliée à l'énergie de liaison (Binding Energy, BE) selon la formule:  $KE = h\nu - BE$ . L'énergie BE est la caractéristique d'un élément et de l'orbitale; elle est fonction du degré d'oxydation de l'élément et de l'environnement chimique local. La position du pic informe donc sur des éléments présents dans l'échantillon et sur leur état chimique alors que l'intensité des pics est associée à leur concentration, ce qui permet de déterminer la composition de la couche superficielle de l'échantillon. Différents effets doivent être pris en compte, par exemple l'effet de charge (les surfaces non-conductrices deviennent chargées positivement au cours de l'émission des électrons).

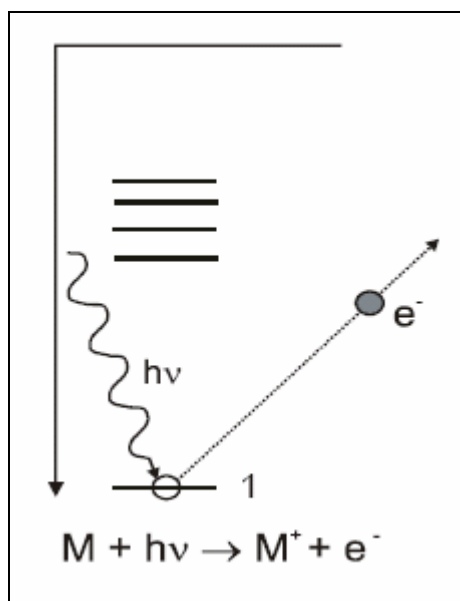


Figure 5 : La photoémission

L'instrument utilisé dans ce travail est un spectromètre KRATOS AXIS Ultra DLD utilisant un analyseur en énergie des électrons hémisphérique et travaillant dans un vide supérieur à  $10^{-9}$  mbar. Il est équipé d'une source X monochromatique Al  $K_{\alpha}$  (1486.6 eV, 150 W).



## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

### I.3.2/ Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux contenant un volume suffisamment important de matière cristallisée sans orientations préférentielles. Les phases cristallisées sont ensuite identifiées par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 70000 composés (fichier J.C.P.D.S.). La diffraction des rayons X ne peut, par contre, être utilisée pour analyser les matières amorphes, ou dont l'arrangement des atomes est désordonné. Elle présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et ne nécessitant pas de gros échantillons.

### I.3.3/ Réflexion Totale Atténuée (ATR)

C'est un outil de caractérisation relativement simple et rapide, qui permet d'analyser en volume et en surface la nature des liaisons chimiques d'un matériau déposé sur un substrat peu absorbant. L'échantillon est soumis à un rayonnement IR soit en transmission soit en réflexion (mode ATR). Les molécules vont être excitées et vont absorber une partie de l'énergie lumineuse. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée dépend de l'environnement chimique et de la nature des liaisons, ainsi que de la masse des atomes constituant le matériau.

L'absorbance est donnée par la relation suivante :

$$A = \log (1/T)$$

Où T est la transmittance, égale à  $I_t/I_0$ , avec  $I_0$  et  $I_t$ , les intensités incidente et transmise. Dans le cas des analyses en transmissions, un spectre de référence sur un substrat vierge est acquis. Ensuite, grâce au rapport des intensités des spectres bruts des échantillons analysés et du spectre de référence, il est possible d'accéder au spectre d'absorption de l'échantillon.

La méthode utilisée pour caractériser les films ultra-minces de  $\text{HfO}_2$  est représentée sur la figure 6. La surface à étudier est plaquée contre la base du prisme. L'espace d'air de quelques nanomètres entre le prisme et l'échantillon amplifie le signal parallèlement au plan d'incidence du faisceau (polarisation p) <sup>[6]</sup>.

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

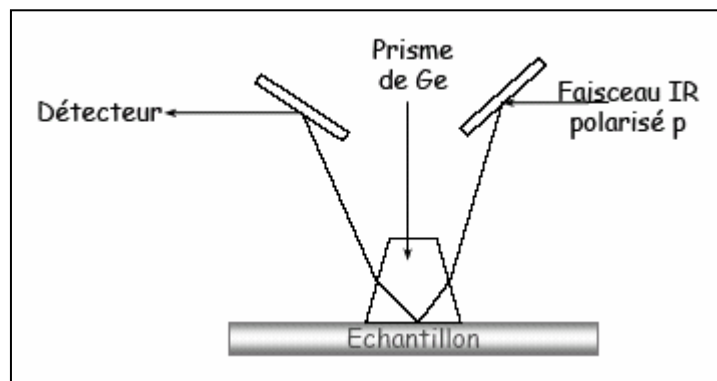


Figure 6 : Montage en mode ATR

Le domaine spectral est limité par la transparence du prisme. Avec le prisme en germanium la région spectrale employée varie entre  $650\text{ cm}^{-1}$  et  $5000\text{ cm}^{-1}$ . Cette méthode permet de caractériser des surfaces de 2-3 nanomètres jusqu'à 50 nm de profondeur.

Le spectromètre utilisé en ATR, est le modèle IFS 55 de Bruker. Le système utilise un interféromètre de Michelson pour moduler les intensités de toutes les longueurs d'onde du spectre IR. Il est équipé d'un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide.

### I.3.4/ Réflectométrie des Rayons X (XRR)

Le principe de la technique XRR repose sur la mesure de la réflectivité spéculaire d'un faisceau parallèle de rayons X mesurée en incidence rasante, dans la gamme de  $0$  à  $5^\circ$  [7]. Lorsqu'un faisceau de rayons X arrive sur la surface de l'échantillon sous un angle  $\alpha_0$  très faible (mesuré entre le plan de l'échantillon et la direction du faisceau), il est entièrement réfléchi. C'est le palier de réflexion totale. A partir d'un angle critique  $\alpha_c$ , le faisceau n'est plus totalement réfléchi. La valeur de cet angle dépend alors de la densité du matériau. Au-delà de cet angle, une partie du faisceau pénètre dans l'échantillon et l'intensité de la réflexion diminue. L'interaction entre les rayons réfléchis par la surface et ceux réfléchis par l'interface substrat/film provoque l'apparition de franges d'interférence lorsque l'angle  $\alpha$  augmente (figure 7).

Les grandeurs évaluées par cette technique sont :

- La densité, donnée par la connaissance de l'angle critique de réflexion totale  $\alpha_c$ .
- L'épaisseur de la couche, estimée par la distance entre deux oscillations, soit la période des franges d'interférence. Ainsi, plus la couche est épaisse, et plus les oscillations sont serrées. De même, plus l'amplitude des oscillations est forte et plus la différence de densité entre la couche et le substrat est importante.

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

- Les rugosités de surface et d'interface (substrat/film et film/air) sont liées à l'amortissement des oscillations.

L'épaisseur, dans le cas d'une simple couche, se détermine en pratique à partir de la quantité :

$$p = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \alpha_c - \cos^2 \alpha_i}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $p$  est l'ordre de réflexion (nombre entier),  $\alpha_c$  est l'angle critique et les  $\alpha_i$  sont les angles correspondant au minimum. L'épaisseur de la couche est alors donnée par la pente de la droite.

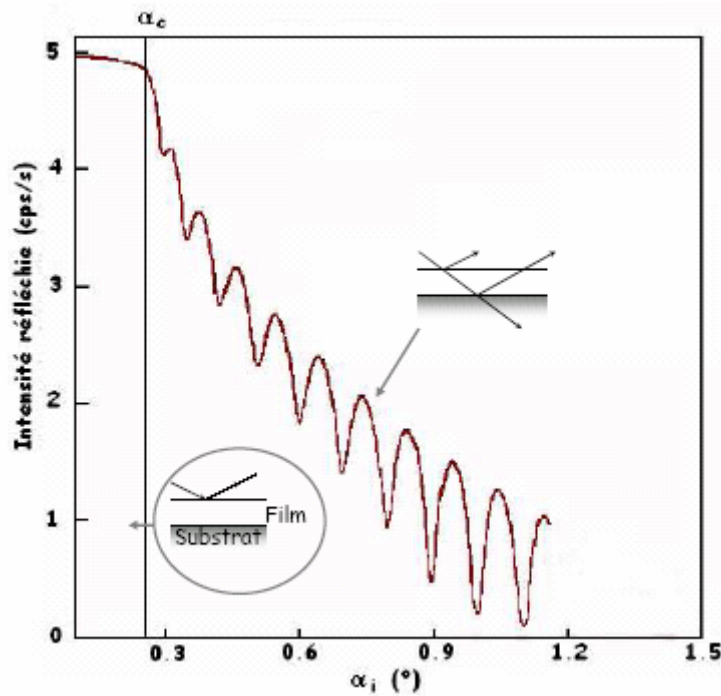


Figure 7 : Exemple de spectre de réflectivité des rayons X

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

### III/ REFERENCE

1. S. Pillet, Thèse d'Université de Nancy I 2001.
2. (a) Z. Otwinowski, W. Minor - « Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode », *Methods in enzymology* 1997, **276**, 30; (b) Nonius. COLLECT, DENZO, SCALEPACK, SORTAVE : *KappaCCD Program Package. Nonius B. V., Delft, The Netherlands* 1999.
3. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. of App. Cryst.* 1999, **32**, 115.
4. D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, R. I. Cooper, *CRYSTALS* Issue **11**, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, UK (1999).
5. J. E. Greene, dans: *Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies*: Eds. O. Auciello, J. Engemann. *NATO ASI Series E: Applied Sciences*, **234**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1993, 39-85.
6. N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud, P. Mur, *J. of App. Phys.* 2002, **91**, 8.
7. A. Van der Lee, *Solid State Sciences* 2000, **2**, 257.

## CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

**CHAPITRE II :**  
**GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub> (M = Ti,**  
**Zr, Hf)**

<b>I/ MOCVD DES COUCHES DIELECTRIQUES.....</b>	<b>31</b>
I.1/ Généralités sur les différentes méthodes de dépôt.....	31
I.1.1/ Les méthodes physiques.....	31
I.1.2/ Les méthodes chimiques.....	31
I.1.3/ Le procédé ALD.....	32
I.2/ Procédé MOCVD.....	34
I.2.1/ Vitesse de dépôt.....	35
I.2.2/ Mécanisme de croissance.....	37
I.2.3/ Procédé MOCVD à injection liquide.....	37
I.3/ Choix des matériaux à haute constante diélectrique.....	43
I.4/ Propriétés de matériaux diélectriques alternatifs.....	45
I.4.1/ Propriétés générales.....	45
I.4.2/ Matériaux utilisés.....	46
<b>II/ PRECURSEURS POUR LA MOCVD.....</b>	<b>49</b>
II.1/ Composés inorganiques ioniques.....	51
II.1.1/ Les halogénures.....	51
II.1.2/ Les nitrates.....	51
II.2/ Composés organométalliques.....	51
II.3/ Composés à liaison M-O.....	52
II.3.1/ Les alcoxydes.....	52
II.3.2/ Les β-dicétonates.....	53
II.3.3/ Les β-dicétonalcoxydes.....	55
II.3.4/ Les β-cétoesterates.....	55
II.3.5/ Les β-cétoamidates.....	56
II.4/ Composés à liaison M-N.....	57
<b>III/ REFERENCES.....</b>	<b>57</b>

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

### I/ MOCVD DES COUCHES DIELECTRIQUES

#### I.1/ Généralités sur les différentes méthodes de dépôt

On distingue deux voies d'obtention des couches minces :

- les méthodes physiques (Physical Vapor Deposition)
- les méthodes chimiques incluant la CVD (Chemical Vapor Deposition), le procédé sol-gel et la MOD (Metal-Organic Deposition).

##### I.1.1/ Les méthodes physiques

La croissance des couches par méthodes physiques résulte de la condensation de jets d'atomes (neutres ou ionisés) ou de clusters d'atomes. Bien que des couches d'oxydes de bonne qualité puissent être obtenues, la majorité des méthodes physiques requiert un ultraviolet et des cibles céramiques ultrapures de composition précise. Ces méthodes se caractérisent par des vitesses de dépôt basses, elles sont onéreuses par rapport aux méthodes CVD, le contrôle de la composition des oxydes multicomposants est problématique et les résultats sont souvent peu reproductibles.

Les méthodes physiques se regroupent en méthodes d'évaporation et méthodes de sputtering.

Les méthodes d'évaporation (par faisceau d'électrons, ablation laser, dépôt laser pulsé, évaporation thermique) utilisent des cibles céramiques évaporées sous ultraviolet ou sous faible pression partielle d'oxygène.

Les méthodes de sputtering utilisent la décharge de plasma d'Ar (ions d'Ar chargés positivement) pour le bombardement et le décapage de la surface des cibles (cathode). Selon le moyen de génération du plasma ces méthodes sont classées en pulvérisation à courant continu (dc sputtering), à courant alternatif (ac sputtering), à haute fréquence (rf sputtering) et pulvérisation à magnétron (le champ magnétique améliore la génération de plasma).

##### I.1.2/ Les méthodes chimiques

La croissance d'une couche par méthodes chimiques est assurée par des réactions chimiques à la surface du substrat à partir d'une phase liquide (procédé sol-gel, MOD, dépôt électrochimique, spray pyrolyse) ou en phase vapeur (CVD, ALD).

Le dépôt électrochimique consiste à la production d'une phase métallique à partir d'une phase liquide. Dans un premier temps, les espèces de la phase liquide sont adsorbées sur la surface



## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

avant leur réduction partielle ou totale. Sur la surface, les espèces adsorbées, appelées adions, peuvent diffuser sur la surface avant de trouver un site d'insertion (croissance) ou créer un nouveau germe (germination). Dans les deux cas, un changement de phase des espèces est observé avec un échange d'électrons (phénomène d'électrocristallisation). Comme à partir d'une phase vapeur, la germination réductive peut s'effectuer au travers de la formation de germes bidimensionnels, tridimensionnels ou par un mécanisme mixte.

Dans les méthodes de pyrolyse (MOD), une solution d'ions métalliques est appliquée uniformément sur le substrat, ensuite on évapore le solvant et on effectue une pyrolyse. Selon le moyen d'application de la solution sur le substrat, on distingue les méthodes de centrifugation (« spin coating »), d'immersion (« dip coating ») et de pulvérisation (« spray pyrolysis »).

La méthode sol-gel est basée sur un procédé d'hydrolyse – polycondensation, éventuellement d'alcoxydes. L'homogénéité des couches est facilitée par la formation d'un gel tridimensionnel.

### I.1.3 Le procédé ALD

En phase vapeur, la méthode ALD (Atomic Layer Deposition) correspond à la croissance du matériau monocouche par monocouche. Dans les procédés de dépôt CVD standard, les réactifs sont introduits simultanément et se décomposent en phase vapeur à la surface du substrat. Pour la technique ALD, les réactifs sont introduits de manière alternative. Il s'agit donc d'enchaîner des réactions de surface et des réactions de décomposition du précurseur, ce qui génère une croissance auto-limitée. En prenant l'exemple de la croissance ALD du matériau HfO<sub>2</sub>, le mécanisme de formation du film se déroule en plusieurs cycles de deux étapes (figure 1) :

- Dans un premier temps (étape 1), les molécules sous forme gazeuse sont adsorbées sur la surface, réagissent avec les groupements hydroxyles et se lient avec la surface du substrat. Dans le même temps, une partie des ligands est dégazée (sous forme HCl pour le précurseur HfCl<sub>4</sub>) grâce à leurs interactions avec les groupements –OH.
- La deuxième étape consiste à faire interagir l'eau avec les espèces de la surface. Cela permet d'oxyder l'hafnium et de créer la monocouche de HfO<sub>2</sub>. En parallèle, les sous-

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

produits (exemple : chlore) sont évacués par la formation de molécules hydrogénées (ex : HCl).

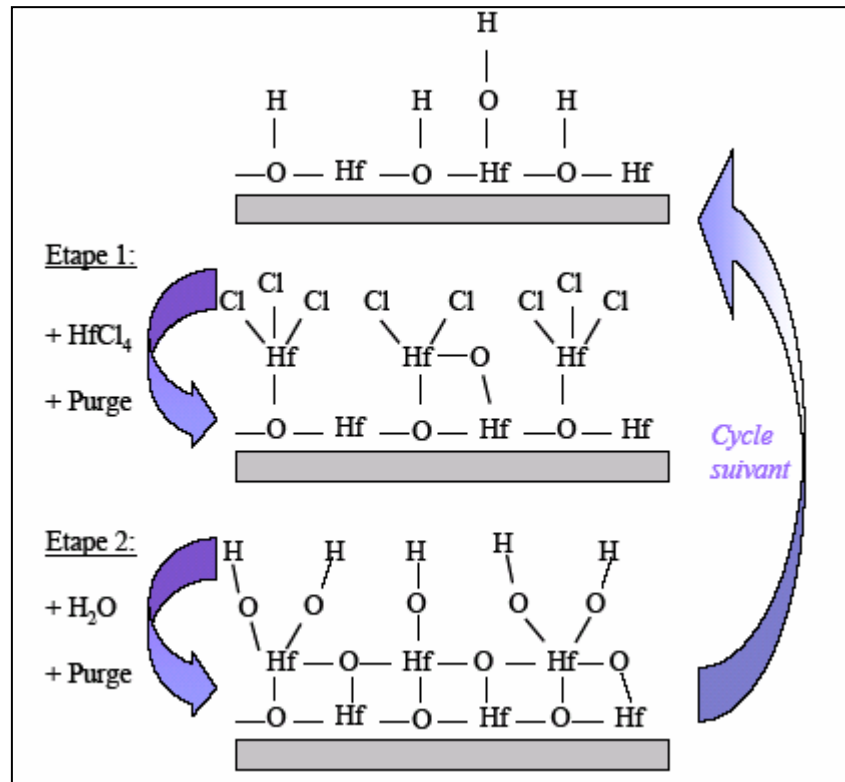


Figure 1 : Schéma de la technique de croissance de HfO<sub>2</sub> par ALD en utilisant HfCl<sub>4</sub> comme précurseur

La croissance dépend de différents paramètres :

- La surface du substrat doit présenter des sites d'adsorption réactifs (liaisons pendantes hydroxyles).
- Les précurseurs utilisés doivent être des composés volatils.
- La durée de la purge par le gaz inerte entre chaque étape doit être suffisante pour éliminer les molécules de précurseur en excès ainsi que les sous-produits de réaction.
- La température de réaction doit favoriser la chimisorption entre le précurseur et les sites réactifs de la surface, sans que les précurseurs ne se décomposent ou ne se condensent.

La technique ALD permet la croissance de films très minces, inférieurs à 10 nm. Cependant la croissance monocouche par monocouche et l'alternance des différents cycles donne lieu à une faible vitesse de croissance. La température de dépôt, aux alentours des 300°C, ainsi que le type de précurseur génèrent une contamination des films (par exemple par le chlore). De plus, l'utilisation de l'eau dans les cycles ALD engendre l'incorporation de molécules d'eau,

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

piégées dans la couche. Elles peuvent se retrouver ultérieurement lors des étapes de recuits, et générer occasionnellement une recroissance de l'interface.

Chaque technique possède des avantages et des inconvénients, et est applicable à l'échelle laboratoire. Pour certaines applications industrielles les méthodes chimiques sont préférées aux techniques PVD.

### I.2/ Le procédé MOCVD

Le dépôt chimique en phase vapeur, souvent appelé CVD (Chemical Vapor Deposition), est un procédé au cours duquel les précurseurs en phase vapeur se décomposent dans un environnement activé (thermiquement, par irradiation (UV), par plasma) avec formation d'un dépôt solide et de co-produits gazeux.

Dans le cas de précurseurs peu volatils, un système d'évaporation est nécessaire. La vapeur de(s) précurseur(s) est transportée par un gaz vecteur vers un substrat chauffé.

D'autres gaz sont souvent ajoutés pour favoriser la réaction: oxydants (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O), réducteurs (H<sub>2</sub>), réactifs auxiliaires (H<sub>2</sub>O). Si les précurseurs volatils sont des complexes « métal-organiques » ou organométalliques, la méthode est appelée MOCVD (Metal- Organic Chemical Vapor Deposition). Selon l'alimentation d'un réacteur par vapeurs de précurseurs on distingue la CVD classique (vaporisation séparée et continue des précurseurs solides ou liquides, mélange des vapeurs et transport par gaz-vecteur) et plusieurs modifications, basés sur l'injection dans un évaporateur d'un mélange des précurseurs, leur évaporation instantanée (flash-evaporation) et le transport des vapeurs dans un réacteur. Parmi ces modifications on distingue l'injection continue ou pulsée d'un mélange de précurseurs solides, liquides ou dissous dans un solvant.

La CVD est un procédé physicochimique complexe composé de différents phénomènes dont les principaux sont:

- l'hydrodynamique des gaz
- la transmission de la chaleur
- les phénomènes de diffusion et d'adsorption-désorption
- la thermodynamique et le cinétique des réactions chimiques

Les propriétés des couches (homogénéité, vitesse de dépôt, pureté, propriétés physiques, etc.) sont influencées par ces paramètres. Pour la description du processus de dépôt, il faut introduire le terme "couche limite". C'est une zone près de la surface du substrat où la

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

convection est nulle, la molécule ne peut la traverser que par diffusion, et où il existe un gradient de concentration.

Le processus de dépôt comprend alors un ensemble d'étapes (figure 2):

- 1) le transport des vapeurs des réactifs par gaz vecteurs vers la couche limite
- 2) la diffusion des vapeurs des précurseurs à travers la couche limite
- 3) l'adsorption des réactifs sur la surface
- 4) a) la réaction chimique (décomposition) sur la surface et la formation d'une couche  
b) la migration des atomes sur la surface, c) la formation des germes, d) l'agrégation, e) la cristallisation.
- 5) la désorption des produits gazeux de décomposition
- 6) la diffusion des sous-produits à travers la couche limite
- 7) l'élimination des sous-produits de la réaction

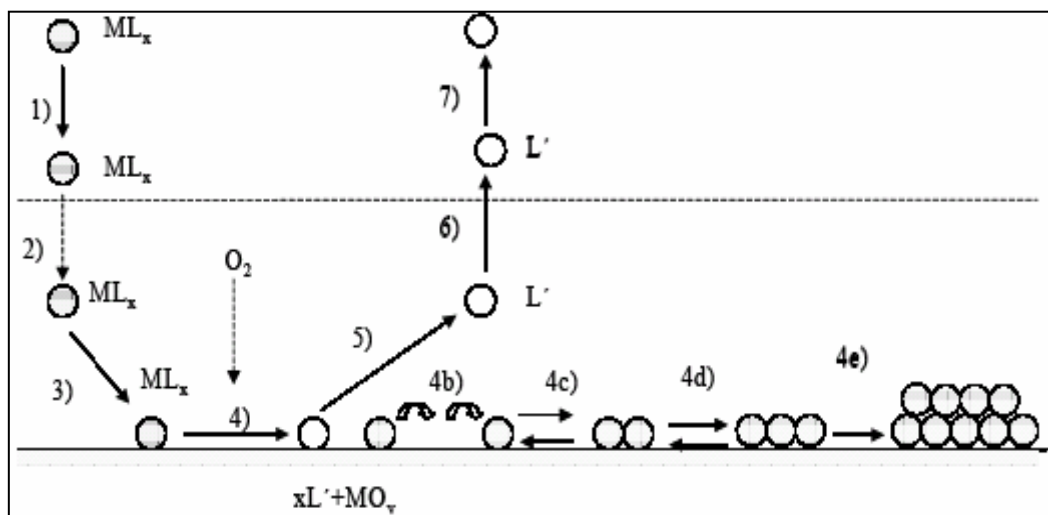


Figure 2 : Différents étapes du processus de dépôt par MOCVD

### I.2.1/ Vitesse de dépôt

La mesure de la vitesse de croissance des dépôts permet d'appréhender l'aspect mécanistique du dépôt. Si l'on considère que la vitesse de croissance des couches augmente exponentiellement avec la température selon la loi d'Arrhenius, on peut écrire :

$$V = A \exp(-E_a/RT)$$

avec A : constante nommée facteur d'Arrhenius

$E_a$  : énergie d'activation en ( $J \cdot mol^{-1}$ ),

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

R : constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ ),

T : température du substrat (K).

La représentation des données sur la vitesse de dépôt en coordonnées d'Arrhenius  $\ln V = f(1/T)$  permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction et de mettre en évidence les différents mécanismes mis en jeu durant la croissance d'un matériau par la méthode MOCVD (figure 3).

A faible température (zone A), le dépôt est limité par les réactions chimiques, c'est-à-dire par la décomposition du précurseur sur le substrat. Ce régime, en exponentiel de  $(-A/T)$ , est contrôlé par la cinétique. La vitesse de croissance dépend exponentiellement de la température et est proportionnelle à la pression partielle du précurseur. Cette dépendance en température nécessite un contrôle très précis de la température du substrat, sur toute sa surface, afin d'assurer une bonne uniformité en épaisseur.

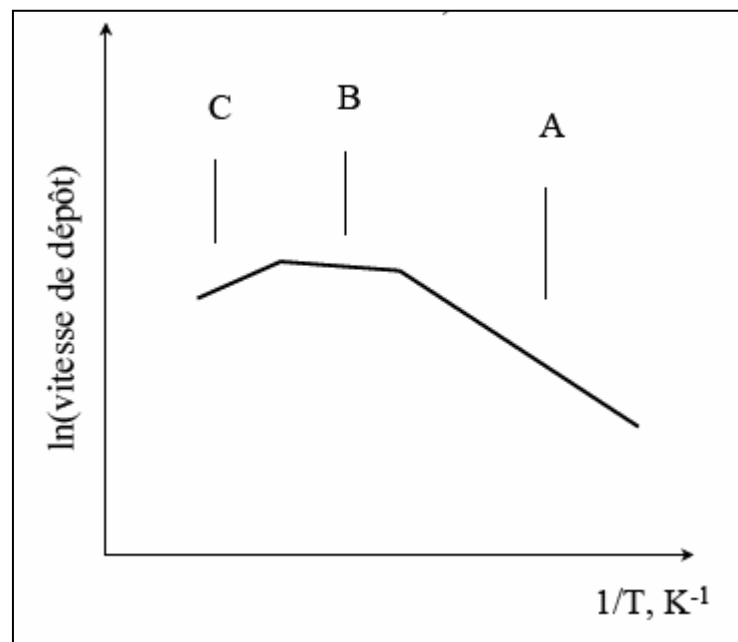


Figure 3 : Schéma du principe de la loi d'Arrhenius

Dans la zone B, pour une température donnée, la vitesse de dépôt n'est plus limitée par les réactions chimiques mais par la diffusion et la quantité des espèces qui arrivent sur le substrat. Dans ce cas, un équilibre thermodynamique est atteint. Le dépôt peut être décrit par la diffusion des espèces sous forme gazeuse sur le substrat.

A très haute température, une diminution de la vitesse de dépôt est souvent observée (zone C). Une telle décroissance peut être attribuée à l'apparition de réactions parasites dans la phase

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

gazeuse du réacteur, ou avec les parois de la chambre de dépôt. Les parois peuvent engendrer des agrégats de molécules ou même des sous-produits de réactions, dans la phase gazeuse, sans contribuer au dépôt. Ce phénomène réduit donc l'efficacité de la croissance.

### I.2.2/ Mécanismes de croissance

On distingue trois mécanismes de croissance de couches : tridimensionnel (croissance d'îles) (island growth), bidimensionnel et intermédiaire (Stranski-Krastanov) (figure 4).

Dans le mode tridimensionnel, les petits clusters sont nucléés directement sur la surface du substrat. Les clusters coalescent en îles qui à leur tour coalescent en film continu. Ce type de croissance se fait quand les atomes du film sont plus liés l'un avec l'autre qu'avec le substrat.

Le mode bidimensionnel est observé quand les atomes de la couche déposée sont liés de manière égale ou moins forte que les atomes de substrat.

Dans la troisième mode de croissance, souvent nommé Stranski-Krastanov, après la formation d'un ou quelques monocouches 2D, la croissance couche sur couche devient défavorable et les îles 3D se forment.

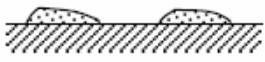

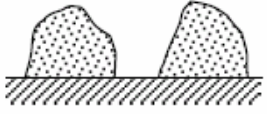
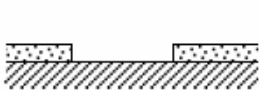
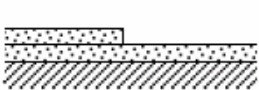
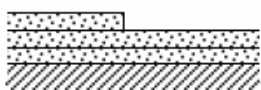


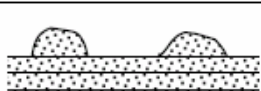
Mécanisme	Recouvrement		
	$\theta < 1$ monocouche	$1 < \theta < 2$	$\theta > 2$ monocouche
tridimensionnelle, croissance d'« îles »			
bidimensionnelle, couche-par-couche			
Stranski-Krastanov			

Figure 4: Mécanismes de croissance de couches ( $\theta$  = surface recouverte)

### I.2.3/ Procédé MOCVD à injection liquide pulsée

#### Principe de la technique

Le procédé utilisé dans ce travail est la MOCVD à injection liquide pulsée (Pulsed Injection MOCVD, PI-MOCVD). La technique MOCVD à injection permet de synthétiser des couches minces de matériaux complexes avec un bon contrôle de la stoechiométrie, de la vitesse de croissance et de la qualité cristalline des films.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

Son principe repose sur l'utilisation d'une micro-vanne à commande électronique qui permet d'introduire des quantités très précises d'une solution composée de précurseurs organométalliques et d'un solvant (ce procédé breveté par le Laboratoire de Matériaux et Génie de Procédés LMGP en 1993 est actuellement exploité industriellement). La figure 5 présente le principe de fonctionnement d'un réacteur de CVD à injection.

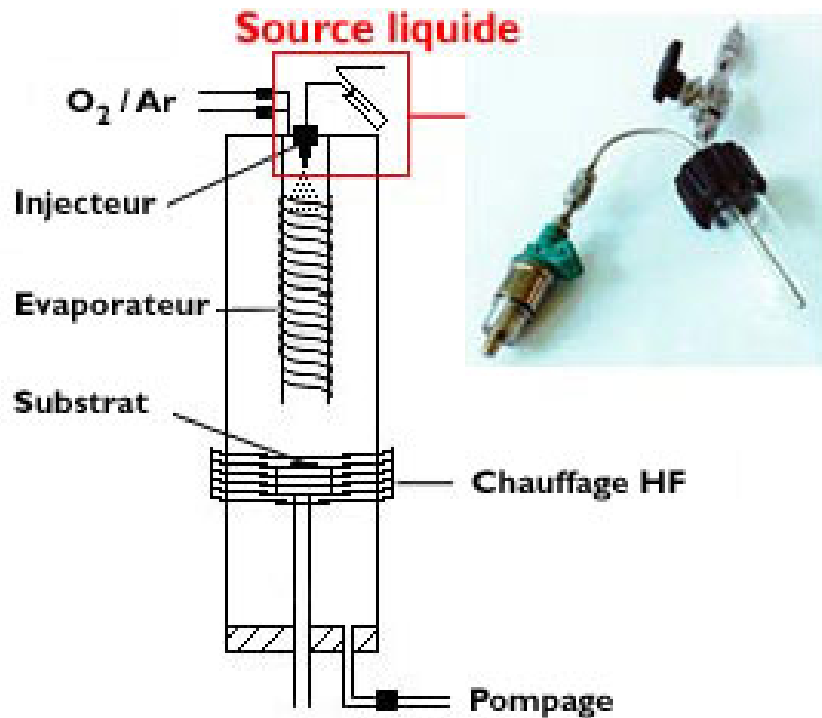


Figure 5 : Schéma d'un réacteur de MOCVD à injection

La solution est contenue dans un flacon pressurisé sous atmosphère inerte et connecté à l'injecteur. Des microgouttelettes sont injectées séquentiellement dans un évaporateur ( $T$  environ  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) où le solvant et les précurseurs sont vaporisés (figure 6). Un flux gazeux transporte les précurseurs dans la zone de réaction où la croissance CVD a lieu sur un substrat chauffé.

La croissance des films est influencée par :

- la nature du précurseur, sa concentration et sa stabilité dans le temps.
- l'injection et l'évaporation.
- la répartition des gaz par la douche sur le substrat qui assure l'homogénéité.
- le flux des gaz vecteurs et réactifs ( $Ar$ ,  $O_2$ ,  $N_2O$ ).
- la pression totale et la pression partielle des gaz utilisés.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

- la température du substrat.
- la géométrie du réacteur, la distance entre l'évaporateur, le substrat et la douche.



Figure 6 : Photo du système d'injection avec le réservoir à gauche et l'injecteur à droite

### *Description de l'équipement MOCVD à injection liquide pulsée*

L'enceinte utilisée pour le dépôt par MOCVD à injection liquide est formée de :

- un réacteur : c'est l'enceinte inox dans laquelle sera déposée la couche mince sur le substrat.
- une sole : c'est sur la sole que l'on vient placer le substrat et c'est elle qui est l'intermédiaire entre le SAS et le réacteur. Cette sole est constituée d'un piston support relié au SAS. Un vérin fixé au pied du piston assure la translation verticale de la sole entre le SAS et le réacteur.
- une SAS : C'est la chambre de préintroduction de l'échantillon. Une porte vitrée en face avant permet le chargement de l'échantillon sur la sole lorsqu'elle est en position basse (figure 7).
- un évaporateur : Le précurseur est injecté sous forme de gouttelettes dans l'évaporateur. Les colonnes d'évaporation sont chauffées à l'aide de cordons chauffants. Le gradient de température de l'évaporateur utilisé pour les précurseurs testés est 160°C – 170°C – 205°C (figure 8).
- un système de chauffage : le chauffage du substrat est assuré par 4 lampes. Un potentiomètre permet de réaliser les rampes de montée et descente en température. Un pyromètre laser calibré et centré sur la porte substrat permet de contrôler la température en temps réel du substrat.



## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

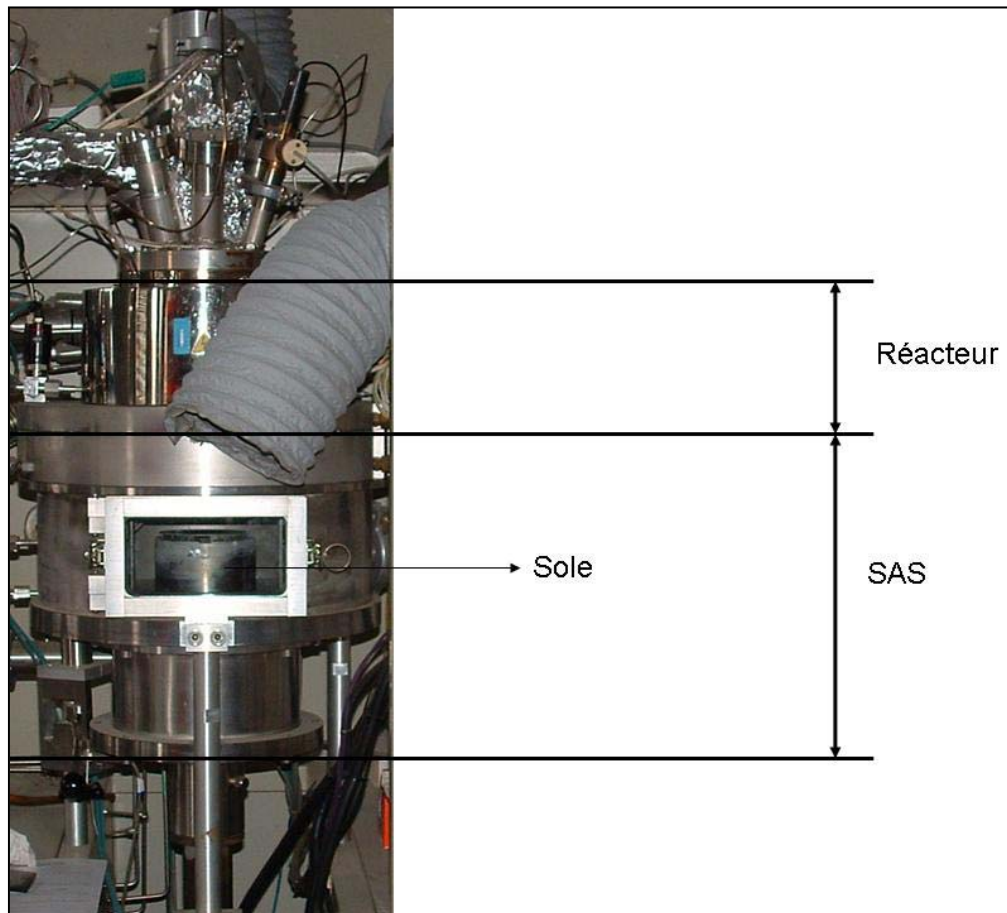


Figure 7 : Schéma d'un réacteur associé à une sole et un SAS

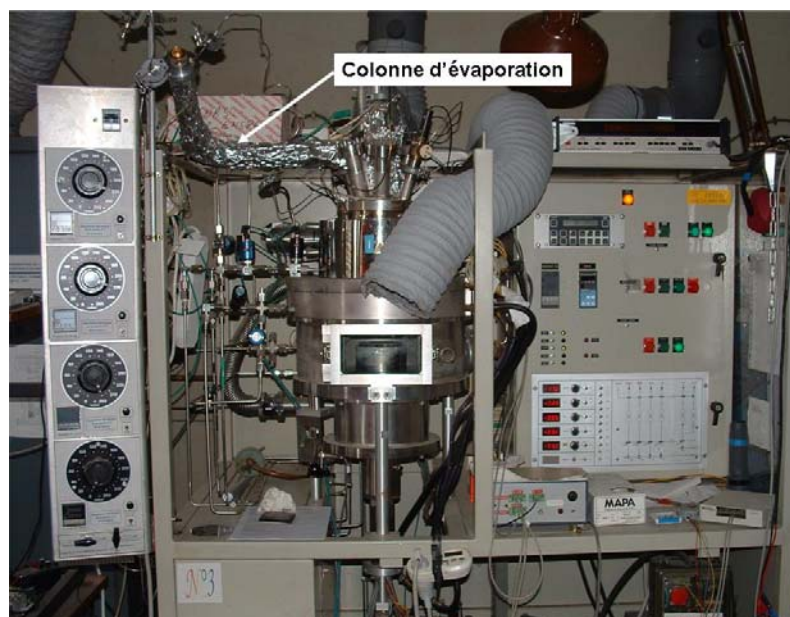


Figure 8 : Localisation de la colonne d'évaporation

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

- un système de contrôle de l'injection : l'injection est contrôlée à l'aide d'un boîtier. Celui-ci permet de contrôler la fréquence d'injection ainsi que le temps d'ouverture de la tête d'injection. Pour les dépôts réalisés avec nos précurseurs, la fréquence a été fixée à 1 Hz et le temps d'ouverture à 1 ms. Grâce à ce boîtier il est aussi possible de contrôler deux injecteurs simultanément.
- un système de contrôle du volume injecté : le volume injecté pour chaque dépôt est contrôlé à l'aide d'un pied à coulisse motorisé muni d'un lecteur laser (faisceau laser + détecteur laser). On réalise le zéro du pied à coulisse lorsque le faisceau laser entre en contact avec le ménisque du liquide dans le réservoir. Ensuite, on descend le niveau du lecteur laser à la hauteur de liquide que l'on souhaite injecter. Au début du dépôt le faisceau laser se trouve donc dans le liquide. En fin de dépôt, le ménisque du niveau du liquide arrive au niveau du laser. A ce moment, le détecteur ne voit plus le laser. Un système de diodes se met à clignoter, nous savons à ce moment précis que nous avons introduit le volume désiré et arrêtons l'injection.
- un système de contrôle de la pression : les gaz introduits sont contrôlés à l'aide de massflow. La pression au cours du dépôt était 1 Torr, la pression partielle d'oxygène était 0,7 Torr. L'argon est utilisé comme gaz porteur.

### *Les avantages de la PI-MOCVD par rapport à la CVD conventionnelle*

1. Une microdose (1-10 mg) de mélange des complexes se vaporise instantanément (« flash evaporation »). Les conséquences sont:

- la composition de la phase vapeur correspond à celle de la solution du mélange de précurseurs même si les températures d'évaporation des précurseurs sont différentes.
- les précurseurs sont chauffés pendant un temps très court (évaporation instantanée et transport des vapeurs rapide), donc des précurseurs thermiquement peu stables peuvent être utilisés (la solution des précurseurs est à température ambiante).
- l'utilisation d'une température d'évaporation élevée peut produire de fortes tensions de vapeur même à partir de précurseurs peu volatils et permet d'obtenir des vitesses de dépôt élevées.

2. La gestion de l'injecteur par un ordinateur permet de contrôler précisément les paramètres principaux de pulse: la durée (le volume des microdoses) et la fréquence d'injection. Tout cela, ainsi que la possibilité de changer la concentration et la composition de la solution, la pression dans le réservoir et le nombre d'injections, permet de contrôler assez précisément la

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

concentration des espèces actives dans le réacteur et donc la vitesse de croissance d'une couche, son épaisseur, sa composition et d'augmenter la reproductibilité de ces propriétés. Le dosage précis (écart par rapport à la valeur moyenne <5%) et la vaporisation instantanée non-sélective des mélanges de précurseur sont les particularités les plus importantes de la PI-MOCVD.

3. Avec un même réacteur on peut déposer in situ des couches de compositions différentes en ne changeant que la composition de la solution et les paramètres de dépôt. En plus, au lieu de solutions de précurseurs on peut utiliser des complexes liquides purs (par exemple, des alcoxydes comme Ti(OiPr)<sub>4</sub>) ou des mélanges de précurseurs liquides ce que permet d'obtenir des vitesses de dépôt très élevées.

4. En utilisant plusieurs injecteurs avec des solutions de précurseurs différents on peut former des structures multicouches.

### *Substrat utilisé*

Le choix de substrat est guidé par les considérations suivantes :

- propriétés physiques convenables pour l'application des couches.
- accord structural des paramètres de maille avec ceux de la couche déposée (si l'épitaxie est nécessaire).
- inertie chimique par rapport à la couche.
- coefficients de dilatation thermique proche pour éviter la fissuration des couches.
- bonne qualité de surface.

Le substrat utilisé dans ce travail est le silicium Si (100). Il possède une maille cubique à faces centrées de type diamant, de paramètre de maille  $a = 5.4173 \text{ \AA}$ . Les substrats de Si sont les plus importants du point de vue technologique. Ce sont les substrats les plus utilisés en microélectronique, ils peuvent être préparés avec des grands diamètres (30 cm). Nous avons utilisé le silicium orienté (100) car cette orientation est préférée par l'industrie [préparation de MOSFETs (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) à base de silicium] due à une meilleure qualité de l'interface Si/oxyde de grille en terme de densité de charges fixes sur l'interface.

### *Solvants pour le dépôt*

Le procédé MOCVD à injection liquide nécessite des solvants (quand les précurseurs sont des solides à température ambiante). Le solvant doit posséder les propriétés suivantes:

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

- solubilité suffisante des précurseurs.
- inertie chimique par rapport aux précurseurs.
- viscosité adaptée à l'injection, donc pas trop élevée afin que la solution puisse être nébulisée pendant l'injection
- température d'ébullition qui ne soit pas : a) trop élevée afin que les gouttes s'évaporent instantanément; b) trop basse afin d'éviter l'ébullition dans le nez de l'injecteur.
- inertie à l'égard des éléments composant le réacteur (joints en Viton ou Parofluor, tubes en plastique).

Dans ce travail le solvant utilisé est l'octane.

### I.3/ Choix des matériaux à haute constante diélectrique

Pourquoi des matériaux à haute constante diélectrique? Pour répondre à cette question, intéressons nous au domaine d'utilisation de ces matériaux.

Considérons le schéma d'un MOSFET typique (MOSFET = Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor) (figure 9). Il est composé des régions de source, drain, canal et grille. La source et le drain sont composés de silicium fortement dopé avec des dopants n ( $n^+$ -Si). La grille est composée de silicium polycristallin fortement dopé qui possède une conductivité très élevée. Le canal est formé dans le silicium monocristallin dopé par un dopant p (par exemple le bore), il devient conducteur ou isolant selon le potentiel appliqué à la grille (effet transistor). Les contacts de source, drain et grille sont métallisés avec un siliciure par exemple  $\text{CoSi}_2$  pour diminuer la résistivité. L'oxyde de grille (« gate dielectric ») est la couche mince d'oxyde de silicium qui sépare la grille et le canal.

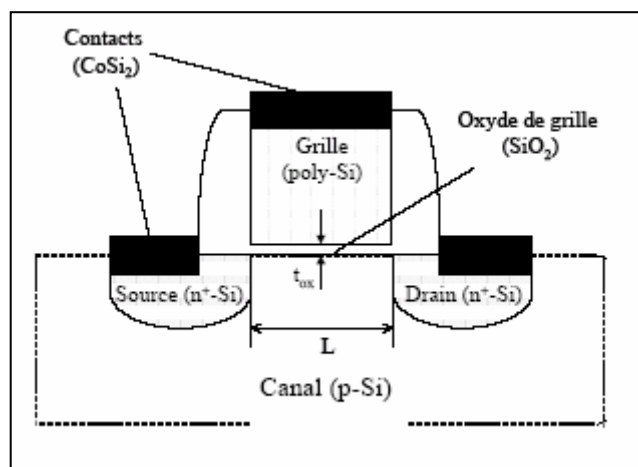


Figure 9 : Schéma d'un MOSFET

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

Pourquoi SiO<sub>2</sub> est-il utilisé comme oxyde de grille? L'oxyde de grille SiO<sub>2</sub> est thermiquement stable et résiste à la diffusion des dopants. Il présente d'excellentes propriétés diélectriques puisqu'il a une permittivité de 3,9 et une largeur de bande interdite de 8,9 eV. Il a l'avantage de former une interface idéale avec le silicium. La silice possède une basse densité d'états d'interface ( $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  pour la silice thermique) et une basse densité volumique de pièges de charges et un champ de claquage élevé (10-13 MV/cm) <sup>[1]</sup>.

Cependant des problèmes apparaissent quand on diminue les dimensions des MOSFETs pour augmenter l'intégration des éléments, la vitesse et réduire la consommation d'énergie. L'idée de réduction des dimensions est de maintenir le champ constant (« constantfield scaling »), donc la diminution des dimensions doit se faire dans les directions verticales et horizontales (diminuer les dimensions de canal, grille et oxyde de grille, ainsi que le voltage de grille et augmenter le dopage par le même facteur).

Le tableau 1 présente les valeurs des paramètres qui doivent être atteints (International Technology Roadmap for Semiconductors 1999) dans un futur proche pour réaliser la miniaturisation des circuits intégrés <sup>[1,2]</sup>.

Année	2001	2002	2003	2004	2005	2008	2011
DRAM ½ Pitch (mémoire)	150	130	120	110	100	70	50
Longueur de grille, nm	90	85	80	70	65	45	30
Epaisseur de drain, nm	30-50	25-43	24-40	20-35	20-33	16-26	11-15
EOT de l'oxyde de grille, nm	1,5-1,9	1,5-1,9	1,5-1,9	1,2-1,5	1,0-1,5	0,8-1,2	0,6-0,8
Voltage minimal, V	1,2-1,5	1,2-1,5	1,2-1,5	0,9-1,2	0,9-1,2	0,7	0,5

Tableau 1 : Paramètres de l'ITRS 1999

Les paramètres marqués en jaune sont difficiles à réaliser, ceux marqués en rouge ne peuvent pas être atteints sans changement de la technologie existante. En particulier, si on diminue les dimensions de l'oxyde de grille en dessous de 2 nm, le courant de fuite devient inacceptable ( $> \sim 1 \text{ A/cm}^2$ ) (figure 10) du fait d'un changement du mécanisme de fuite et de l'augmentation exponentielle avec la diminution d'épaisseur de l'oxyde de grille <sup>[1,3]</sup>. Ce problème peut être résolu si on utilise un matériau à constante diélectrique plus élevée que SiO<sub>2</sub> comme oxyde de grille. On peut alors maintenir une épaisseur physique d'oxyde ( $t_{ox}$ ) suffisante pour éviter un

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

courant de fuite trop important, l'épaisseur effective électrique (EOT) étant suffisamment basse pour permettre la réduction des dimensions des MOSFET. [EOT=  $t_{ox}/(\kappa / 3,9)$  où 3,9 est la constante diélectrique de Si.]

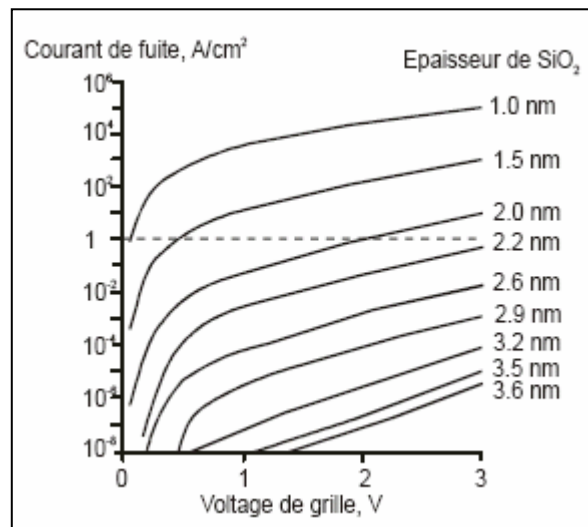


Figure 10 : Courant de fuite vs voltage appliqué

### I.4 / Propriété des matériaux diélectriques alternatifs

#### I.4.1/ Propriétés générales

Les matériaux diélectriques alternatifs, en plus d'une constante diélectrique  $\kappa$  importante ( $>10$ ) doivent posséder certaines propriétés pour être utilisés dans les MOSFETs:

- stabilité thermodynamique sur silicium (pas de formation de silice ou siliciures);
- mobilité élevée des porteurs de charges à l'interface Si\diélectrique (nécessitant une basse densité des pièges d'interface  $\delta$ );
- champ de claquage  $E_b$  élevé;
- fiabilité suffisante;
- faible courant de fuite  $j_f$  et faible puissance (réalisés avec de larges offsets de bande et bandes interdites qui est également inversement dépendant de  $\kappa$ );
- basse vitesse de diffusion d'oxygène;
- des matériaux amorphes ou monocristallins (épitaxiés) sont préférables due à l'uniformité des propriétés de la couche. Les diélectriques polycristallins possèdent une distribution de fuite non-uniforme, plus importante aux joints des grains. Le recuit des couches dans l'ammoniac par exemple et l'incorporation d'azote bloque le courant de fuite aux joints.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

Le premier critère est le plus important car l'interface entre l'oxyde et le silicium influence fortement les caractéristiques du transistor. En cas d'interaction entre l'oxyde et le substrat et la formation d'une couche superficielle à bas  $\kappa$  (SiO<sub>2</sub> ou siliciure), l'EOT de la structure complète augmente et dégrade les propriétés des MOSFETs. La comparaison des propriétés des différents matériaux diélectriques est présentée dans le tableau 2.

### I.4.2/ Matériaux utilisés

La comparaison des propriétés des différents matériaux diélectriques est présentée dans le tableau 2.

Pour les oxydes comme TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> l'interaction avec le silicium est trop importante, de plus TiO<sub>2</sub> possède une bande interdite de 3,5 eV trop faible<sup>[4-7]</sup>.

L'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède des caractéristiques favorables pour son utilisation comme diélectrique de grille (constante diélectrique suffisamment importante 9-11, bande interdite et offset de bande élevés et donc faible courant de fuite) ainsi qu'une faible vitesse de diffusion d'oxygène ( $5 \times 10^{-25}$  cm<sup>2</sup>/s à 950°C,  $2 \times 10^{-14}$  pour SiO<sub>2</sub>). Cependant, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède une charge fixe trop élevée ( $5-10 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>) et donc une mobilité d'électrons réduite<sup>[8]</sup>.

SrTiO<sub>3</sub> possède une constante diélectrique très élevée (45-300), sa bande interdite (4,1 eV) est proche de celle de HfO<sub>2</sub>, par contre la stabilité de la phase amorphe de SrTiO<sub>3</sub> est faible.

Les aluminates d'hafnium et zirconium possèdent une constante diélectrique plus élevée que les silicates (généralement >15) et une basse densité d'états d'interface ( $1-5 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>). Cependant, la charge fixe est élevée (> $5 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>) et la mobilité est réduite par rapport à SiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>.

Les silicates d'hafnium et de zirconium peuvent avoir les caractéristiques d'interface désirées et une charge fixe faible, ils possèdent une stabilité de phase amorphe élevée. En plus, ils peuvent être déposés sur Si sans formation de couche interfaciale<sup>[8]</sup>. Ils sont considérés pour des applications de puissance modérée pour lesquelles une constante diélectrique de 10 est suffisante.

L'oxyde de zirconium possède une constante diélectrique  $\kappa$  élevée (22-25), il est stable thermodynamiquement au contact du Si. Le désavantage de ZrO<sub>2</sub> non-dopés est sa cristallisation relativement facile (<500°C). Un autre désavantage de ZrO<sub>2</sub> est la vitesse de diffusion d'oxygène élevée ( $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s)<sup>[4, 9]</sup>.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

HfO<sub>2</sub> est un matériau largement étudié depuis ces dernières années dans le domaine de la microélectronique. L'intérêt de HfO<sub>2</sub> est dans sa stabilité chimique, sa haute permittivité (environ 25) et sa stabilité thermique avec la silice [10].

HfO<sub>2</sub> possède une énergie de bande interdite théorique de 5,62 eV. Cependant, les valeurs de cette bande interdite diffèrent fortement en fonction de la structure dans laquelle se trouve le matériau. Les valeurs varient de 4,19 eV pour les films amorphes à 5,65 eV pour les films cristallins [11-13].

HfO<sub>2</sub> est un bon candidat pour les applications pour lesquelles des couches diélectriques avec une EOT < 1 nm sont nécessaires (CMOS par exemple). L'oxyde d'hafnium est très fiable, le temps moyen avant défaillance (« mean-time-to-failure ») a été estimé à 10 ans (extrapolation) même pour un potentiel de 2V. Comme dans le cas de ZrO<sub>2</sub>, le désavantage de HfO<sub>2</sub> non-dopés est sa cristallisation relativement facile (< 500°C) ainsi que sa vitesse de diffusion d'oxygène élevée ( $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s) [4, 7, 9, 14].

Les données actuelles montrent que le choix du matériau de grille alternatif n'est pas évident. Cependant, les matériaux les plus prometteurs sont les oxydes, silicates et aluminates d'hafnium (et de zirconium). Dans certains cas, l'incorporation d'azote peut améliorer les propriétés électriques des couches.



## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

Matériau	Constante diélectrique K	Bande interdite (eV)	Bande offset (avec bande de conduction de Si (eV))	Stabilité chimique et thermique sur Si	Stabilité de la phase amorphe	Réduction de courant de fuite par rapport à la silice	E <sub>claquage</sub> (MV/cm)	Densité d'état d'interface N <sub>FB</sub> (cm <sup>-2</sup> ou cm <sup>-2</sup> eV <sup>-1</sup> )	Charge fixe δ (cm <sup>-2</sup> )	Référence
SiO <sub>2</sub>	3,9	8,9	3,2	oui	Haute	-	9-15	2.10 <sup>10</sup>	~2,5.10 <sup>11</sup>	1, 4, 8
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5-7	2,4	5,3		Haute					4
HfO <sub>2</sub>	21-25	4,2-5,7	1,5	≤ 950°C	Moyenne	×10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	2-7	1.10 <sup>11</sup>	1,1.10 <sup>12</sup>	4, 7, 9, 11, 14
Hf <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	~11			oui	Haute		10			1
HfAlO	12-18	5,8-7,2	2,3-2,9		Haute	×10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>				8
HfAlSiO					Haute	> 6				8
TiO <sub>2</sub>	80-100	3,5	1,2	non	Moyenne				5,1.10 <sup>11</sup>	4
Hf <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	33								5.10 <sup>11</sup>	4,6
ZrO <sub>2</sub>	22-25	5,6-8,0	1,4	≤ 900°C	Moyenne	×10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	1,5-5	<1.10 <sup>11</sup>	1.10 <sup>10</sup>	1, 4, 6
Zr <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	10-12	~6	>1		Haute					8
ZrAlO	12-29	5,3-6,2	2,5-2,6		Haute					8
ZrAlSiO					Haute		>6	1.10 <sup>11</sup>	>5.10 <sup>11</sup>	8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-30	5,5-5,6			Moyenne		2			8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9-11	8,7-9,9	2,8-3	≤ 1000°C	Haute	×10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	3-10	0,3-3.10 <sup>11</sup> cm <sup>-1</sup> eV <sup>-1</sup>	5.10 <sup>12</sup>	1, 6, 9
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-15			oui	Moyenne	×10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	4			1, 9
CeO <sub>2</sub>	15-26	5,1			Basse		0,8			1
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25-26	4,5			Moyenne					4, 6
SrTiO <sub>3</sub>	45-300	4,1			Basse					1

Tableau 2 : comparaison des matériaux d'oxydes de grille dans les structures MOS

### II/ PRECURSEURS UTILISES EN MOCVD

Les complexes utilisés comme précurseurs pour la MOCVD doivent posséder un certain nombre de propriétés <sup>[15]</sup> :

- une volatilité importante avec une pression de vapeur constante et à des températures relativement faibles (<300°C),
- une solubilité et une stabilité chimique dans les solvants utilisés en MOCVD à injection liquide,
- une décomposition sélective à la température de dépôt produisant la couche désirée avec le minimum d'impuretés (les impuretés modifient les propriétés des couches formées) et des sous produits (par exemple du HF formé lors de la décomposition de précurseurs fluorés peut avoir un effet de gravure),
- une décomposition et une croissance de la couche à la température la plus basse possible,
- une stabilité chimique via les conditions d'évaporation thermique (absence d'hydrolyse, de décomposition, de polymérisation...),
- dans certains cas demandés, une compatibilité en mélange avec d'autres précurseurs (oxydes multicomposants),
- une stabilité chimique durant le stockage,
- un coût des précurseurs le plus faible possible,
- une facilité de manipulations (stabilité à l'air si c'est possible),
- une facilité de préparation avec des rendements assez élevés.

Le but de ce travail était la synthèse et l'étude comparative de nouveaux précurseurs moléculaires pour établir des filiations « structure – propriétés du matériau final ». Si on examine les données de la littérature pour prévoir les voies de synthèse des précurseurs les plus prometteurs, il existe quelques tendances reconnues qui doivent être prises en considération:

- la volatilité d'un précurseur est en générale augmentée si sa masse moléculaire diminue.
- la saturation de la sphère de coordination du métal diminue la possibilité d'oligomérisation et donc la masse moléculaire du précurseur. Cela diminue également l'accessibilité du métal et donc la susceptibilité à l'hydrolyse. La saturation de la sphère de coordination du métal peut être obtenue par:
  - l'utilisation de ligands multidentates ou/et encombrés.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

- l'utilisation de ligands possédant un groupement R avec des sites donneurs N- et O- (base de Lewis).
- l'utilisation de ligands azotés au lieu de ligands oxygénés. Par exemple, les ligands NR<sub>2</sub> sont plus encombrés que les ligands OR et les complexes formés sont souvent des monomères.

En général, pour les applications MOCVD les précurseurs ne contenant que des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote sont préférés. La figure 11 présente des exemples de classes de précurseurs qui ont été utilisés pour le dépôt d'oxydes en CVD.

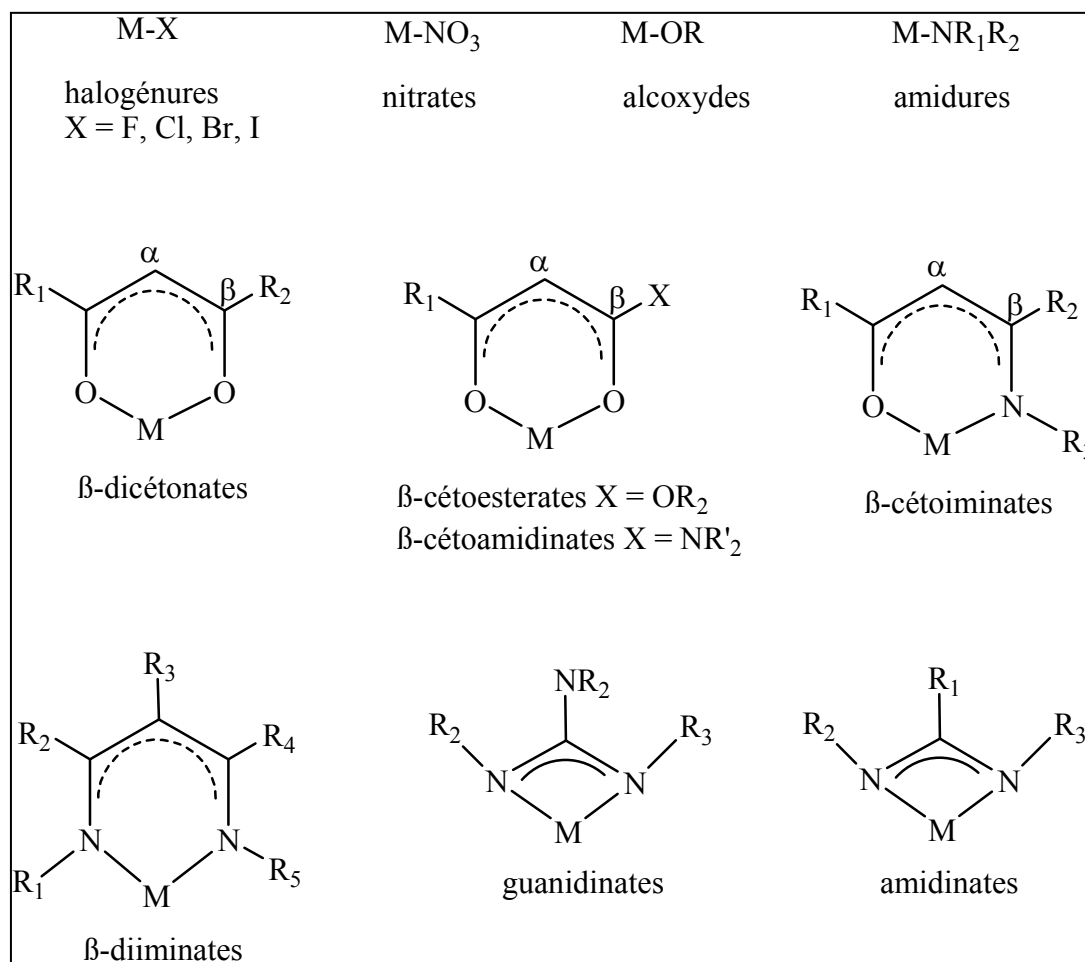


Figure 11: Différents ligands utilisés pour la synthèse des précurseurs d'oxydes par MOCVD

Nous allons développer les avantages et les inconvénients des différentes classes de ligands utilisés dans la synthèse des précurseurs afin de clarifier le choix des ligands utilisés dans cette thèse. Un intérêt tout particulier sera donné sur la synthèse de précurseurs du groupe IVb.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

### II.1/ Composés inorganiques ioniques

#### II.1.1/ Les halogénures

Les chlorures ont été parmi les premiers complexes utilisés en CVD. Les halogénures du groupe IVb sont volatils et les chlorures sont commerciaux. Les couches d'oxyde de métal peuvent être obtenues par deux voies :

- hydrolyse :  $\text{MX}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_2 + 4 \text{HX}$
- "oxydation" :  $\text{MX}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_2 + 2 \text{X}_2$

Cependant, des températures de dépôt élevées (>800°C) sont généralement nécessaires (sauf TiCl<sub>4</sub> qui peut être utilisé pour des dépôts de TiO<sub>2</sub> à 200°C), et l'oxydation des substrats de silicium par un gaz réactionnel peut avoir lieu <sup>[16]</sup>. Les halogénures peuvent également contaminer les couches d'oxydes formés. Le dépôt de MO<sub>2</sub> à partir des iodures d'hafnium et de zirconium se fait à 500°C. Ils sont également utilisés pour le dépôt par ALD à une température de 400 à 500°C <sup>[17,18]</sup>.

#### II.1.2/ Les nitrates

Les nitrates anhydres de métaux tels que Ti, Zr, Hf sont également utilisés comme précurseurs pour CVD. L'absence de carbone dans ce type de complexes est un point positif car les films formés ne contiennent pas d'impuretés carbonées. Les couches d'oxydes peuvent être déposées à basse température (à partir de 180°C). Le problème principal de ce type de complexes est leurs propriétés oxydantes, inacceptables en cas d'utilisation de substrats oxydables, tel que le silicium, (la couche de silice dégrade les propriétés électriques), ainsi que leur stabilité (risque d'explosion en milieu organique par oxydation) <sup>[16,19]</sup>.

### II.2/ Composés organométalliques

Les composés organométalliques sont par définition les composés contenant une liaison métal carbone M-C. Ce type de liaison est un inconvénient pour le dépôt par CVD parce qu'il peut augmenter le pourcentage d'impuretés carbonées dans les couches. Un autre problème de ces complexes est leur grande réactivité à l'air (oxygène et humidité). Les métaux alkyls du groupe IVb possèdent une coordination insaturée et par suite ils possèdent une faible stabilité thermique et une réactivité élevée à l'hydrolyse. Par contre, les complexes de type métallocènes (Cp<sub>2</sub>MR<sub>2</sub>) sont saturés électroniquement, ils sont plus stables à la

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

température et à l'hydrolyse<sup>[20]</sup>. Ils sont utilisés de plus en plus en MOCVD. Les complexes (Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>), [(MeCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>], [(MeCp)<sub>2</sub>Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] et [Me(MeCp)<sub>2</sub>Zr(BH<sub>4</sub>)] ont été ainsi utilisés pour le dépôt de ZrO<sub>2</sub> entre 400 et 550°C<sup>[21]</sup>. Des complexes mixtes alkyl-cyclopentadiényl-alcoxy tel que [(MeCp)<sub>2</sub>HfMe(OiPr)], [(MeCp)<sub>2</sub>HfMe(mmp)] (mmp = OCM<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe), [(MeCp)<sub>2</sub>ZrMe(OMe)] et [(MeCp)<sub>2</sub>ZrMe(OtBu)] ont également été utilisés pour le dépôt de HfO<sub>2</sub> par MOCVD entre 400 et 650°C<sup>[22,23]</sup>.

### II.3/ Composés à liaison M-O

#### II.3.1/ Les alcoxydes

Les alcoxydes de formule générale [M(OR)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> sont parmi les complexes le plus utilisés en MOCVD. Le dépôt peut être effectué à faible température, la contamination avec le carbone est basse. L'inconvénient majeur des alcoxydes est leur réactivité à l'hydrolyse.

La volatilité des complexes alcoxydes est fortement influencée par leur tendance à former des entités oligomériques, cette oligomérisation dépend de la densité électronique du centre métallique ainsi que du degré de saturation du ligand. La possibilité d'oligomérisation peut être supprimée par l'utilisation de ligands encombrés tel que le tert-butoxy OtBu et l'isopropoxy OiPr. Par exemple la volatilité des alcoxydes de zirconium suit l'ordre : Zr(OEt)<sub>4</sub> (trimère ou tétramère en solution) < Zr(OiPr)<sub>4</sub> (dimère) < Zr(OtBu)<sub>4</sub> (monomère)<sup>[20]</sup>. De même Ti(OEt)<sub>4</sub> est un tétramère tandis que Ti(OiPr)<sub>4</sub> est un monomère. Le tetra(terbutoxy) zirconium Zr(OtBu)<sub>4</sub> est utilisé pour le dépôt de ZrO<sub>2</sub> par MOCVD entre 400 et 800°C<sup>[24]</sup>.

L'utilisation d'alcoxydes fonctionnels ayant des sites donneurs de type O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X (X étant une base de Lewis de type dialkylamine ou alcoxy) est une autre façon de réduire l'oligomérisation (figure 12). Hubert-Pfalzgraf et al ont développé une série d'alcoxydes fonctionnalisés par des amines ou des éthers et leur utilisation dans la synthèse de complexes alcoxydes volatiles<sup>[25,26]</sup>. La diminution d'oligomérisation est facilitée par l'utilisation de groupements encombrants en position C $\alpha$ . Par exemple, la substitution par des ligands dmae, dmap ou bis-dmap dans Zr(OR)<sub>4</sub> (R = iPr, tBu) produit des complexes dimériques peu volatiles : [Zr(OiPr)<sub>3</sub>(dmap)]<sub>2</sub><sup>[13]</sup>, [Zr(OiPr)<sub>3</sub>(bis-dmap)]<sub>2</sub><sup>[27]</sup>, et [Zr(OtBu)<sub>3</sub>(dmae)]<sub>2</sub><sup>[28]</sup>. Par contre, le ligand mmp, contenant deux méthyles en C $\alpha$ , favorise la formation de complexes monomériques [M(OtBu)<sub>2</sub>(mmp)<sub>2</sub>] (M = Zr, Hf) volatils<sup>[29,30]</sup>.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

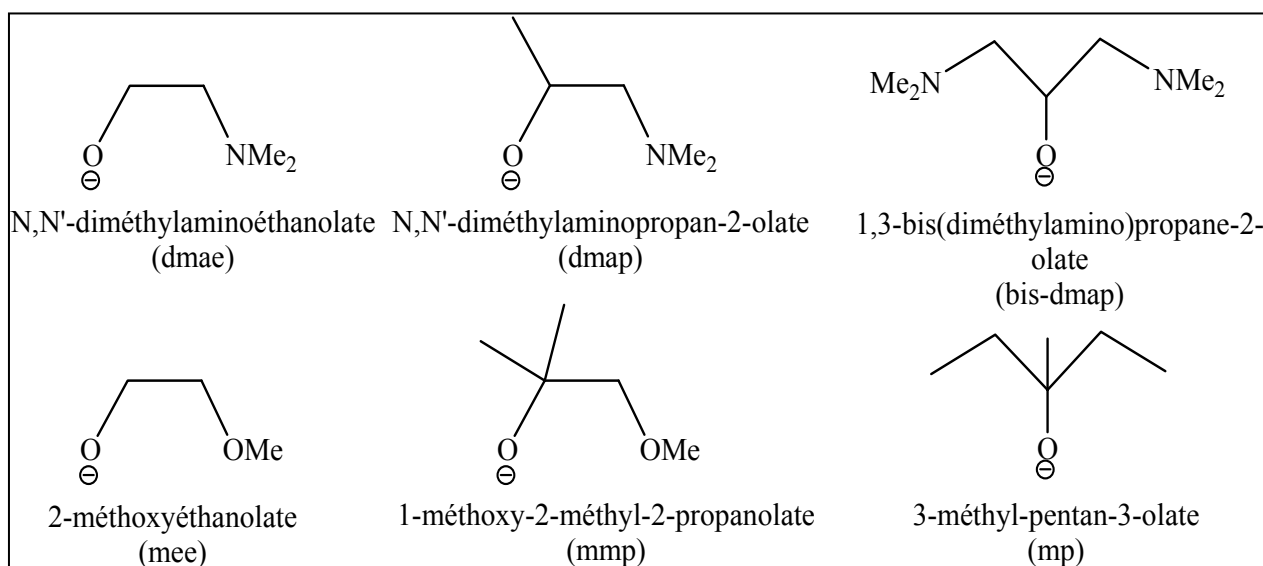


Figure 12 : Différents ligands alcoxydes fonctionnalisés

La combinaison du caractère acide de Lewis des alcoxydes métalliques et la possibilité des ligands alcoxydes d'établir des liaisons pontantes permettent la synthèse de complexes alcoxydes hétérométalliques. Une partie de ces complexes ayant une volatilité importante sont utilisés en MOCVD. Par exemple,  $[\text{LaAl}(\text{OiPr})_6(\text{iPrOH})]_2$  est utilisé comme précurseur pour le dépôt de  $\text{LaAl}_2\text{O}_3$  par MOCVD <sup>[31, 32]</sup>.

### II.3.2/ Les $\beta$ -dicétonates

Les  $\beta$ -dicétonates (figure 13) sont le plus souvent des ligands chélatants ( $\text{O}, \text{O}'-\eta^2$ ). Cette chélation donne des composés en général stables à l'hydrolyse et stables thermiquement. La délocalisation de charge entre deux oxygènes, trois carbones et le métal confère à ces composés un caractère pseudoaromatique qui procure une stabilisation supplémentaire. Les  $\beta$ -dicétonates sont les précurseurs d'oxydes les plus utilisés en MOCVD. Leur stabilité thermique est à la fois un avantage et un désavantage. En MOCVD classique le précurseur solide est chauffé pendant de longues périodes et doit donc être stable pour avoir une tension de vapeur homogène dans le temps (en MOCVD à injection liquide cette demande est peu importante). En contre partie, la stabilité thermique implique des températures de dépôt élevées et augmente la contamination en carbone de façon plus importante qu'avec des alcoxydes par exemple.

Une solution est la synthèse de  $\beta$ -dicétonates dont la décomposition thermique est plus facile, soit par:

- l'utilisation de substituants en position  $\alpha$

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

- l'utilisation de substituents R dont la décomposition est plus facile.

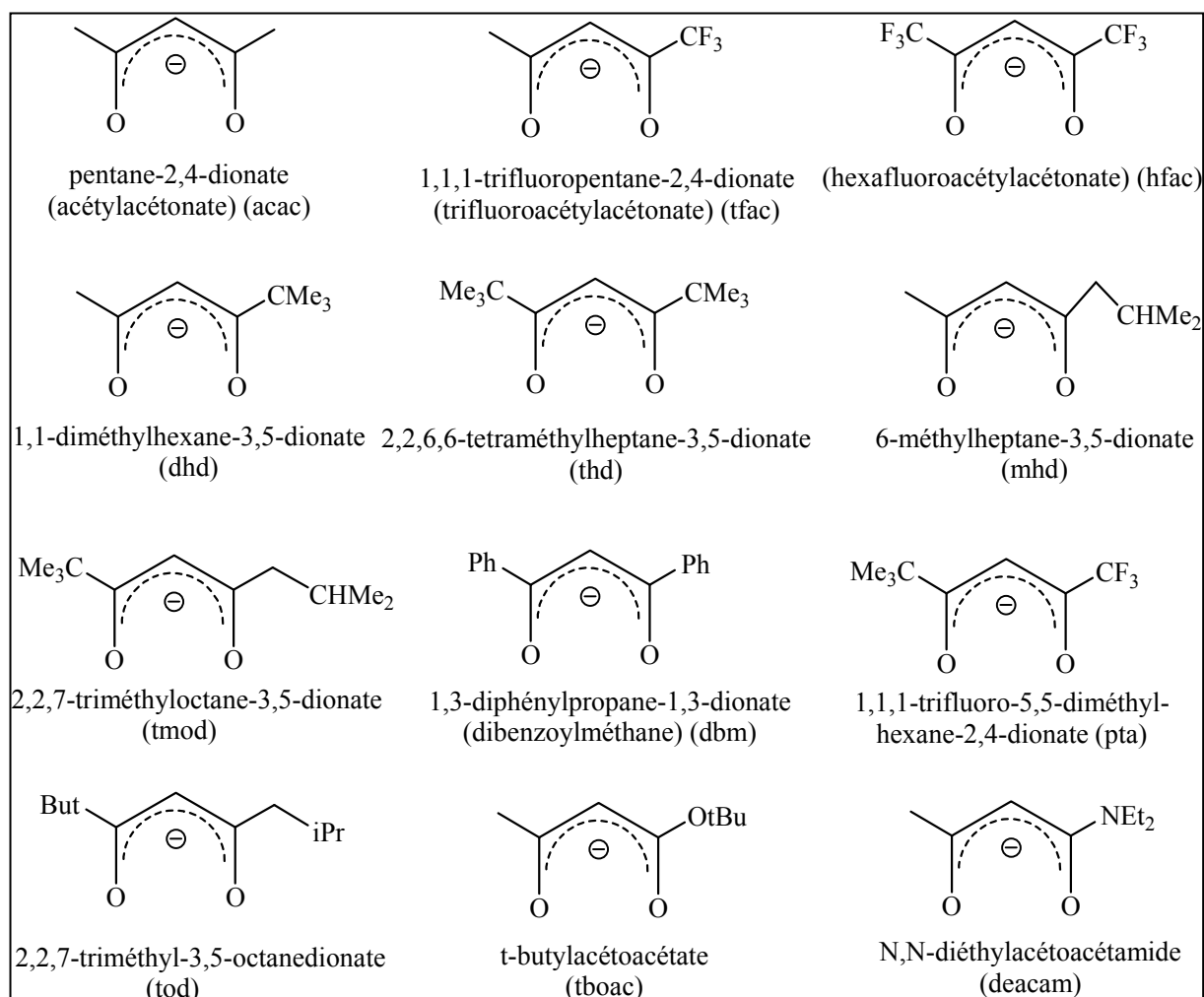


Figure 13 : Différents β-dicétonates et dérivés

Dans le premier cas, les substituents doivent être donneurs d'électrons pour déstabiliser la forme de résonance dans laquelle la charge négative est concentrée sur le carbone, par exemple des alkyles. Malheureusement les substituents alkyles en position α diminuent la volatilité des β-dicétonates.

Dans le second cas, l'utilisation de groupements R volumineux peut améliorer la volatilité. La volatilité des complexes β-dicétonates de plomb évolue selon l'ordre  $\text{Pb}(\text{acac})_2 < \text{Pb}(\text{dhhd})_2 < \text{Pb}(\text{thd})_2$ . Cette augmentation de volatilité est due au caractère plus encombrants des ligands dhhd et thd <sup>[33]</sup>.

La volatilité des complexes  $[\text{M}(\beta\text{-dicétonates})_n]$  peut également être améliorée par l'utilisation de groupements fluorés qui diminuent les interactions intermoléculaires. Par exemple, pour une série de  $[\text{Zr}(\beta\text{-dicétonates})_4]$ , la pression de vapeur à 155°C est respectivement :  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  1,719 Torr;  $\text{Zr}(\text{tfac})_4$  9,710 Torr et  $\text{Zr}(\text{hfac})_4$  24,89 Torr <sup>[34]</sup>.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

Cependant, les complexes fluorés peuvent engendrer une contamination des couches formées après décomposition.

La troisième voie utilisée pour augmenter la volatilité des complexes est l'utilisation d'adduits avec des bases de Lewis N ou O-donneurs pour saturer la sphère de coordination du métal. Par exemple, Les β-dicétonates du groupe IIA sont généralement oligomériques, [Sr(thd)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> est un trimère<sup>[35]</sup> tandis que [Ba(thd)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> est un tétramère<sup>[36]</sup>. L'addition d'un polyéther tel que le triglyme ou le tetraglyme permet la formation d'un complexe monomérique [Sr(thd)<sub>2</sub>(polyéther)]<sup>[37]</sup>. L'addition d'une polyamine telle que le pentaméthyl-diéthylène-triamine (pmdeta) conduit également à un complexe monomérique [Sr(thd)<sub>2</sub>(pmdeta)]<sup>[38]</sup>.

### II.3.3/ Les β-dicétonatoalcoxydes

Les β-dicétonatoalcoxydes présentent à la fois les propriétés des alcoxydes (dépôt à basse température, pureté des couches) ainsi que celles des β-dicétonates (volatilité, stabilité à l'hydrolyse). Par exemple, la réaction entre [Zr(OiPr)<sub>4</sub>,HOiPr]<sub>2</sub> et deux équivalents de thdH permet d'isoler le complexe [Zr<sub>2</sub>(OiPr)<sub>6</sub>(thd)<sub>2</sub>] (figure 14). Celui-ci est plus stable à l'hydrolyse que [Zr(OiPr)<sub>4</sub>,HOiPr]<sub>2</sub> et permet le dépôt à des températures plus faibles (250-600°C) que dans le cas de Zr(thd)<sub>4</sub><sup>[39]</sup>.

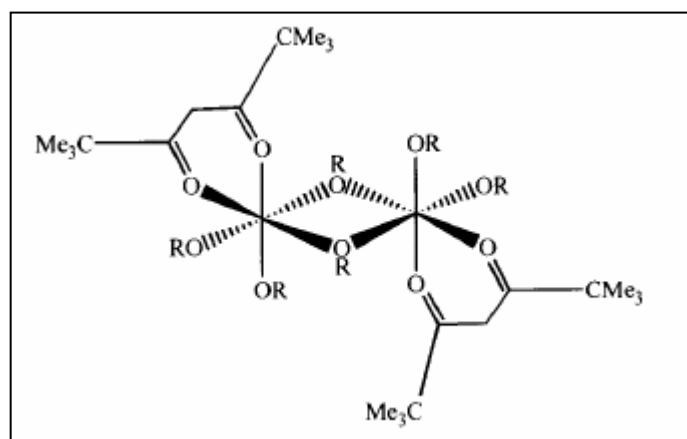


Figure 14 : Structure de [Zr<sub>2</sub>(OiPr)<sub>6</sub>(thd)<sub>2</sub>]

### II.3.4/ Les β-cétoestérates

Les β-cétoestérates peuvent être considérés comme les analogues des β-dicétonates avec R = alcoxy. La stabilité de la forme énolique et la facilité de déprotonation des cétoestérates sont diminuées, ce qui les rend plus réactifs à l'hydrolyse que les β-dicétonates. D'autre part, leur stabilité thermique est inférieure à celle des β-dicétonates (le substituant alcoxy peut faciliter la décomposition du ligand ou être un oxydant interne). Ils peuvent donc



## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

à priori permettre le dépôt de couches d'oxydes à basse température [[Zr(OPri)<sub>2</sub>(tbaoac)<sub>2</sub>] (figure 15) pour déposer ZrO<sub>2</sub> par exemple <sup>[40]</sup>. Souvent des couches peu contaminées en carbone peuvent être obtenues. [M(OiPr)<sub>2</sub>(tbaoac)<sub>2</sub>] (tbaoac = tertiarybutyl-acétoacetate, M = Ti, Zr) ont récemment été utilisés pour les dépôts de TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> par MOCVD à des températures relativement faibles (300-500°C) <sup>[41]</sup>.

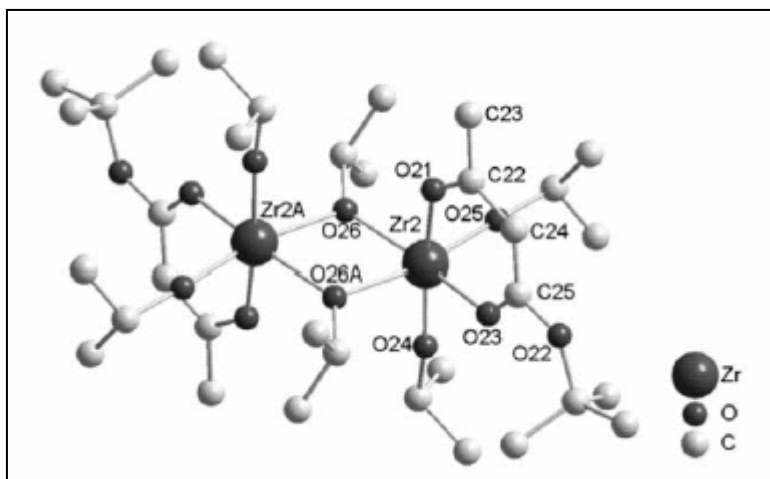


Figure 15 : Structure de [Zr(OiPr)<sub>2</sub>(tbaoac)<sub>2</sub>]

### II.3.5/ Les β-cétoamidinates

Le groupe dialkylamino peut, comme le groupe alcoxy dans les cétoesterates, être un point de rupture ciblé. Les couches d'oxydes peuvent donc être obtenues à plus basse température qu'avec les β-dicétonates. Des précurseurs contenant des ligands β-cétoamidinates tel que [Zr(OPri)<sub>2</sub>(deacam)<sub>2</sub>] (figure 16) sont très prometteurs pour être utilisés en MOCVD <sup>[40]</sup>.

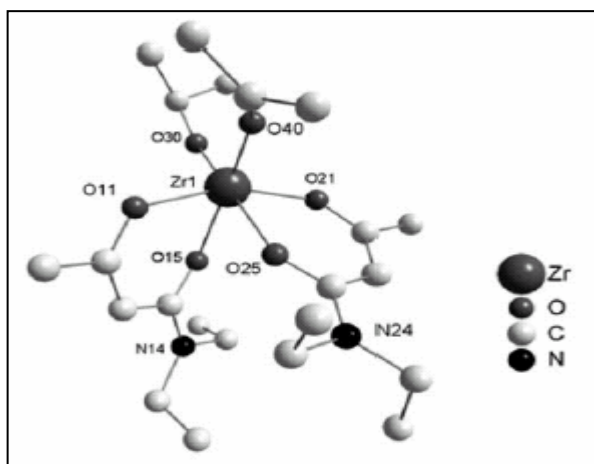


Figure 16 : Structure de [Zr(OiPr)<sub>2</sub>(deacam)<sub>2</sub>]

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

### II.4/ Composés à liaison M-N

Les composés à liaison M-N sont de plus en plus utilisés comme précurseur pour le dépôt par MOCVD. La possibilité de l'atome d'azote d'avoir deux substituants par rapport à un seul pour l'atome d'oxygène permet de *désigner* ces complexes et d'améliorer les propriétés recommandées pour le dépôt par MOCVD.

Les différents ligands utilisés sont : les amidures, les amidinates, les guanidines, les  $\beta$ -cétolimantes et les  $\beta$ -diiminates. Une étude bibliographique détaillée sur la synthèse et l'utilisation des complexes à travers de ces ligands sera développée dans les chapitres III, IV, V et VI.

### III/ REFERENCE

1. S. Mantl, dans: Neue Materialien für die Informationstechnik: Alternative Gate Dielectrics for FET Devices, D1, p.1-20, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2001.
2. accessible sur <http://public.itrs.net>.
3. S. H. Lo, D. A. Buchanan, Y. Taur, W. Wang, *IEEE Electron Device Letters*, 1997, p.209.
4. Q. Fang, J. Y. Zhang, Z. M. Wang, G. He, J. Yu, I. W. Boyd, *Microelectr. Eng.*, 2003, **66**, 621.
5. S.-K. Kang, D.-H. Ko, E.-H. Kima, M. H. Cho, C. N. Whang, *Thin Solid Films* 1999, **353**, 8-11.
6. D. O. Lee, P. Roman, C. T. Wu, W. Mahoney, M. Horn, P. Mumbauer, M. Brubaker, R. Grant, J. Ruzyllo, *Microelectr. Eng.*, 2001, **59**, 405.
7. T. Maekawa, K. Kurosaki, T. Tanaka, S. Yamanaka, *Surface and Coatings Technology* 2008, **202**, 3067-3071.
8. L. Manchanda, M. D. Morris, M. L. Green, R. B. van Dover, F. Klemens, T. W. Sorsch, P. J. Silverman, G. Wilk, B. Busch, S. Aravamudhan, *Microelectr. Eng.*, 2001, **59**, 351.
9. E. P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, *Microelectr. Eng.* 2001, **59**, 341.
10. G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* 2001, **89**, 5243.
11. Y. J. Cho, N. V. Nguyen, C. A. Richter, J. R. Ehrstein, B. H. Lee, J. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 2002, **80**, 1249.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

12. J. M. Leger, J. Hains, B. Blanzat, *J. Mater. Sci. Lett.* 1994, **13**, 1688.
13. J. Wang, H. P. Li, R. Stevens, *J. Mater. Sci.* 1992, **27**, 5397.
14. J. F. Conley, Jr. Y. Ono, D. J. Tweet, W. Zhuang, R. Solanki, *J. Appl. Phys.* 2003, **93**, 712.
15. A. C. Jones, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 2576-2590.
16. R. C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L. Y. Tsung, M. J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 2000, **10**, 105-114.
17. K. Forsgren, A. Harsta, J. Aarik, A. Aidla, J. Westlinder, J. Olssonb, *J. Electrochem. Soc.* 2002, **149**, F139-F144.
18. K. Forsgren, A. Harsta, *J. Phys. IV* 1999, **9**, 1049.
19. D. C. Gilmer, D. G. Colombo, C. J. Taylor, J. Roberts, G. Haugstad, S. A. Campbell, H-S. Kim, G. D. Wilk, M. A. Gribelyuk, W. L. Gladfelter, *Chem. Vap. Dep.* 1998, **4**, 9.
20. A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, *Surface and Coatings Technology* 2007, **201**, 9046-9054.
21. S. Codato, G. Carta, G. Rossetto, G.A. Rizzi, P. Zanella, P. Scardi, M. Leoni, *Chem. Vap. Dep.* 1999, **5**, 159.
22. R. O'Kane, J. Gaskell, A. C. Jones, P. R. Chalker, K. Black, M. Werner, P. Taechakumput, S. Taylor, P. N. Heys, R. Odedra, *Chem. Vap. Dep.* 2007, **13**, 609-617.
23. J. M. Gaskell, A. C. Jones, K. Black, P. R. Chalker, T. Leese, A. Kingsley, R. Odedra, P. N. Heys, *Surface and Coatings Technology* 2007, **201**, 9095-9098.
24. T. M. Grehk, J. Engkvist, U. Bexell, J.H. Richter, P. G. Karlsson, A. Sandell, *Thin Solid Films* 2008, **516**, 875-879.
25. L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Coord. Chem. Rev.* 1998, **178-180**, 967.
26. L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Inorg. Chem. Commun.* 2003, **6**, 102.
27. K. A. Fleeting, P. O'Brien, A. C. Jones, D.J. Otway, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 2853.
28. R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä, A. C. Jones, P. A. Williams, J. F. Bickley, A. Steiner, T. J. Leedham, H. O. Davies, *J. Non-Cryst. Solids* 2002, **303**, 24.
29. P. A. Williams, A. C. Jones, P. R. Chalker, N. L. Tobin, J. F. Bickley, H. O. Davies, T. J. Leedham, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 165.
30. P. A. Williams, J. L. Roberts, A. C. Jones, P. R. Chalker, N. L. Tobin, J. F. Bickley, H. O. Davies, L. M. Smith, T. J. Leedham, *Chem. Vap. Dep.* 2002, **8**, 163.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

31. T. D. Manning, Y. F. Loo, A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, J. F. Bickley, L. M. Smith, G. W. Critchlow, *J. Mater. Chem.* 2005, **15**, 3384.
32. J. M. Gaskell, A. C. Jones, H. C. Aspinall, S. Przybylak, P. R. Chalker, K. Black, H. O. Davies, P. Taechakumput, S. Taylor, G. W. Critchlow, *J. Mater. Chem.* 2006, **16**, 3854.
33. G. K. Schweitzer, B. P. Pullen, Y.H. Fang, *Anal. Chim. Acta* 1968, **43**, 332.
34. B. D. Fahlman, A. R. Barron, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 2000, **10**, 223.
35. J. Brooks, H. O. Davies, T. J. Leedham, A. C. Jones, A. Steiner, *Chem. Vap. Dep.* 2000, **6**, 66.
36. S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, D. J. Otway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 2883.
37. K. Timmer, C. I. M. A. Spee, A. Mackor, H. A. Meinema, A. L. Spek, P. van Sluis, *Inorg. Chim. Acta* 1991, **190**, 109.
38. J. F. Roeder, T. H. Baum, S. M. Bilodeau, G. T. Stauf, C. Ragaglia, M. W. Russel, P. C. van Buskirk, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 2000, **10**, 145.
39. A. C. Jones, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, D. J. Williams, H. O. Davies, K. A. Fleeting, P. O'Brien, M. E. Pemble, *Materials Science in Semiconductor Processing* 1999, **2**, 165-171.
40. U. Patil, M. Winter, H.-W. Becker, A. Devi, *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 2177-2184.
41. B. C. Kang, D. Y. Jung, R. A. Fischer, J. H. Boo, *J. Phys. Chem. Solids* 2008, **69**, 128–132.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LA MOCVD D'OXYDES MO<sub>2</sub>

**CHAPITRE III :  
NOUVEAUX AMIDURES D'HAFNIUM**

<b>I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES AMIDURES D'HAFNIUM...</b>	<b>63</b>
<b>II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>68</b>
<b>III/ PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>70</b>
III.1/ Synthèse de tris (dicyclohexylamido)chlorohafnium $\text{HfCl}(\text{NCy}_2)_3$ .....	70
III.2/ Synthèse de bis (tétraméthylpiperidino)dibenzylhafnium $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2(\text{TMP})_2$ .....	70
<b>IV/ CONCLUSION.....</b>	<b>71</b>
<b>V/ REFERENCES.....</b>	<b>71</b>

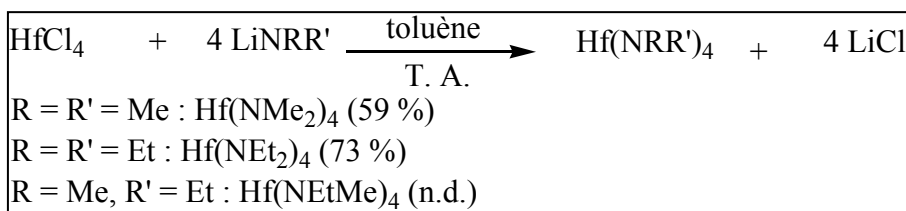
## CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

## CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

Les amidures d'hafnium ont été récemment utilisés pour la CVD et l'ALD de couches de  $\text{HfO}_2$  [1,2]. Le problème général des amidures d'hafnium est leur grande réactivité à l'hydrolyse. Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse de nouveaux amidures d'hafnium plus stables à l'hydrolyse que les amidures conventionnels  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ ,  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  et  $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ .

### I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES AMIDURES D'HAFNIUM

Les amidures d'hafnium sont synthétisés par réaction de métathèse. La réaction entre  $\text{HfCl}_4$  et quatre équivalents de dialkylamido lithium  $\text{LiNRR}'$  permet de synthétiser le tétrakis(dialkylamido)hafnium  $\text{Hf}(\text{NRR}')_4$  avec formation de chlorure de lithium (équation 1) [3,4].  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (solide blanc) est isolé par sublimation à  $48^\circ\text{C}$  sous 0,1 torr tandis que  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  et  $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$  (liquides jaunâtres) sont isolés par distillation respectivement à  $110^\circ\text{C}$  et à  $83^\circ\text{C}$  sous 0,1 torr [5].



Équation 1 : Synthèse de  $\text{Hf}(\text{NRR}')_4$

Les amidures d'hafnium sont généralement utilisés pour remplacer les halogénures d'hafnium dans les applications de dépôt par CVD. La liaison Hf-N est plus labile que la liaison Hf-X (X = F, Cl, Br, I), ils sont donc plus réactifs vis-à-vis du substrat utilisé en CVD tel que la silice et permettent le dépôt à des températures plus faibles. Les amidures d'hafnium sont stables thermiquement et possèdent la volatilité nécessaire pour être utilisés dans les techniques de dépôt en phase vapeur.

Le tétrakis(diméthylamido)hafnium  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  est solide à température ambiante, il est utilisé comme précurseur de dépôt de  $\text{HfO}_2$  par ALD. Le spectre DRX de films déposés d'épaisseur 100 nm montre que l'intensité des pics obtenus correspondant à la phase cristalline monoclinique est fonction de la température (figure 1) [6].



### CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

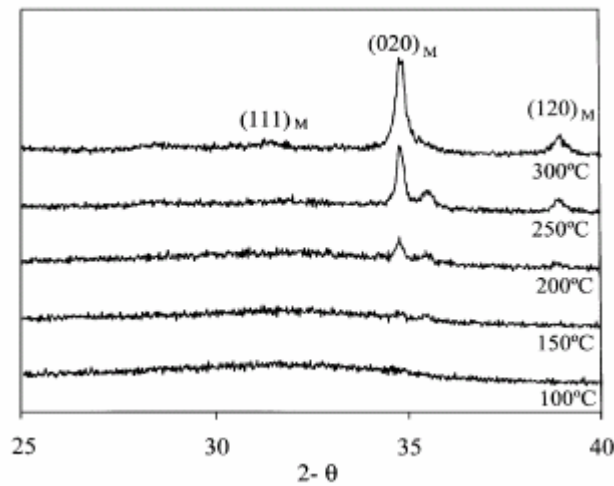


Figure 1 : Spectre DRX de HfO<sub>2</sub> (100 nm)

La microscopie électronique en transmission (MET) de couche de HfO<sub>2</sub> d'épaisseur inférieure à 50 nm déposés sur carbone à partir de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> indique de nombreuses régions cristallisées facilement observables aux températures de dépôt élevées. La cristallinité de la couche s'améliore avec l'augmentation de la température de dépôt. Les cristallites sont sphériques et également distribuées en taille (diamètre) et en intensité (épaisseur) (figure 2).

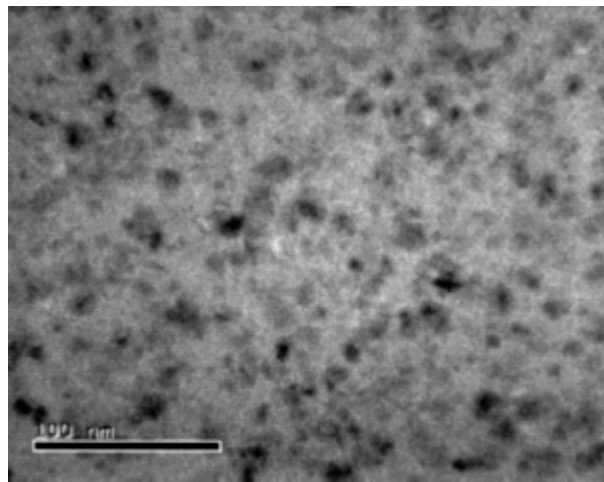


Figure 2 : MET de couche de HfO<sub>2</sub> (50 nm)

La microscopie à force atomique AFM montre que la rugosité est de 1% pour les couches déposés à faible température, elle atteint 5% pour les couches déposés à haute température. Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> est également utilisé pour le dépôt de HfO<sub>2</sub> par MOCVD [7]. Il conduit à un pourcentage d'impureté plus important que Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. L'étude de Hino et al montre que l'utilisation de l'eau comme agent oxydant permet de réduire le pourcentage d'impureté carboné résiduelle dans le film HfO<sub>2</sub> quand la température de dépôt est inférieure à 280°C.

### CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

L'autre défaut de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  est sa capacité à produire des dérivés polymériques, ce qui augmente la masse moléculaire et diminue la volatilité [8].

Le tétrakis(éthylméthylamido)hafnium  $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$  est utilisé pour le dépôt de  $\text{HfO}_2$  par ALD en présence d'ozone ( $\text{O}_3$ ). Le film obtenu possède la bonne stoechiométrie : 1 hafnium pour 2,04 oxygène. La comparaison du mécanisme de dépôt en présence de  $\text{H}_2\text{O}$  ou de  $\text{O}_3$  comme source d'oxygène est montrée dans la figure 3.  $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$  réagit avec des groupements OH chimisorbés avec élimination de deux alkylamines. Dans le cas de  $\text{H}_2\text{O}$  comme source oxydante : l'eau réagit en éliminant les deux autres groupements alkylamines et une surface hydroxylée est formée pour le cycle suivant de la réaction. Dans le cas de  $\text{O}_3$  comme source oxydante : L'ozone réagit avec la molécule de  $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$  chimisorbée avec élimination de deux radicaux alkylamines,  $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$  réagit avec l'entité formée en éliminant deux autres radicaux alkylamines [9].

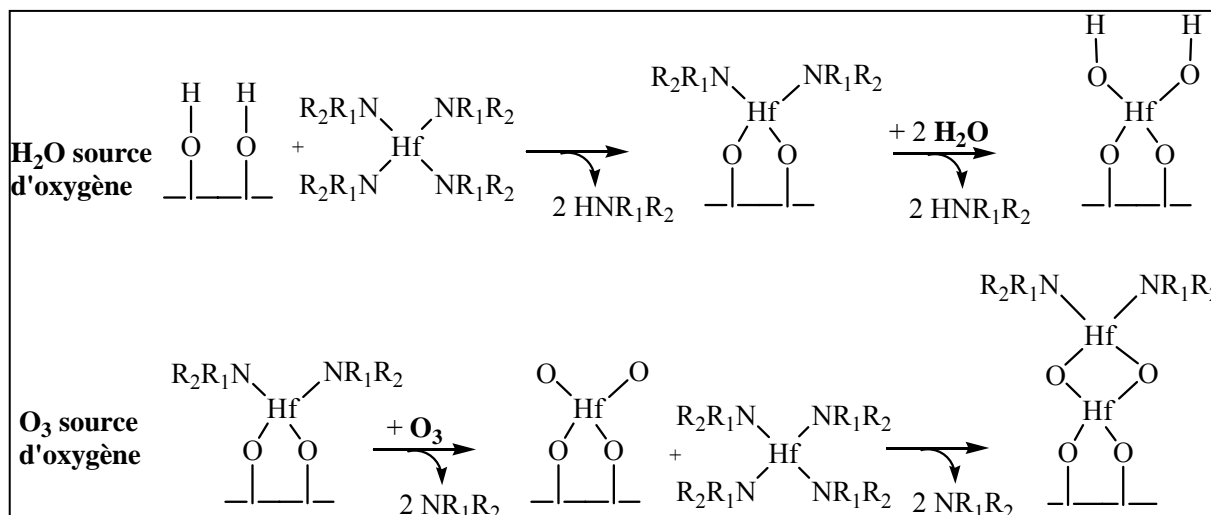


Figure 3 : Comparaison mécanisme en fonction de source d'oxygène ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_3$ )

Gordon et al ont étudié une série de six complexes d'amidures d'hafnium et de zirconium pour déposer des films de  $\text{HfO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$  par ALD. La température nécessaire pour produire la dose de saturation pour une surface de  $944 \text{ cm}^2$  ainsi que la température limite de décomposition en ALD pour les six complexes sont résumés dans la figure 4 [11].

## CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

precursor	precursor temperature (°C)	maximum ALD temperature (°C)
Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	75 ± 1	250
Zr(NEtMe) <sub>4</sub>	110 ± 1	300
Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	110 ± 1	350
Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	75 ± 1	350
Hf(NEtMe) <sub>4</sub>	115 ± 1	400
Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	130 ± 1	450

Figure 4

Le dépôt des complexes à des températures relativement élevées entraîne des impuretés de carbone et d'azote dans les films. L'augmentation du temps de purge permet de rendre ces taux d'impuretés acceptables (1% carbone et 0,25% azote). Le mécanisme de dépôt proposé est similaire à celui décrit dans la figure 3.

Le tetrakis(diéthylamido)hafnium Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> est le plus utilisé pour le dépôt de HfO<sub>2</sub>. Ohshita et all ont étudié les différentes caractéristiques de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ainsi que l'utilisation de ce complexe pour le dépôt de HfO<sub>2</sub> et Hf<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> par LPCVD et par MOCVD [10-13]. Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> possède une pression de vapeur de 0,1 torr à 80°C. Il n'est pas pyrophorique mais il réagit violemment avec l'eau. Le mécanisme de dissociation supposé pour Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> est détaillée dans la figure 5.

	$\Delta H$ [atomic units]
Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> → Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> + NEt <sub>2</sub>	0.142
Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> → Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + NEt <sub>2</sub>	0.129
Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> → Hf(NEt <sub>2</sub> ) + NEt <sub>2</sub>	0.146
Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> → Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NEt + Et	0.116
Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> → Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + (NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.214
Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> → Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHEt + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.026

Figure 5 : Energie de réaction de dissociation de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Les films obtenus sont polycristallins, la quantité de carbone résiduel dans les films de HfO<sub>2</sub> diminue quand le débit de l'oxygène augmente. Par contre, l'azote résiduel reste intact. Ce résultat indique que la liaison Hf-N ne peut pas être cassé par réaction avec l'oxygène. Il a été remarqué que la quantité des impuretés résiduelles (C et N) diminue quand la température de dépôt augmente. En particulier le dépôt à 350°C permet d'obtenir la bonne stoechiométrie HfO<sub>2</sub> avec le minimum d'impuretés.

Le dépôt de Hf<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> se fait en ajoutant une source de silicium tel que le tris(diéthylamino)silane (NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiH, le tétraéthoxysilane Si(OEt)<sub>4</sub> et le tétraisocyanatosilane

## CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

$\text{Si}(\text{NCO})_4$ .  $(\text{NEt}_2)_3\text{SiH}$  a été sélectionné parce qu'il possède le même ligand que  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ . La quantité de carbone résiduel dans les films de  $\text{HfO}_2$  dépend fortement de type de précurseur de Si. Elle est la plus faible dans le cas de  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Le film de  $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  déposé à  $350^\circ\text{C}$  possède une structure amorphe [5, 10-13].

$\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  est également utilisé pour le dépôt de  $\text{HfO}_2$  par MOCVD. La température de dépôt varie entre  $190$  et  $450^\circ\text{C}$ . Le film obtenu à  $400^\circ\text{C}$  est amorphe (figure 6a), ce qui rend faible la rugosité ( $0,09$  nm) calculée par microscopie à force atomique AFM (figure 6b). La spectroscopie XPS ne montre aucune contamination par le carbone ou l'azote [14].

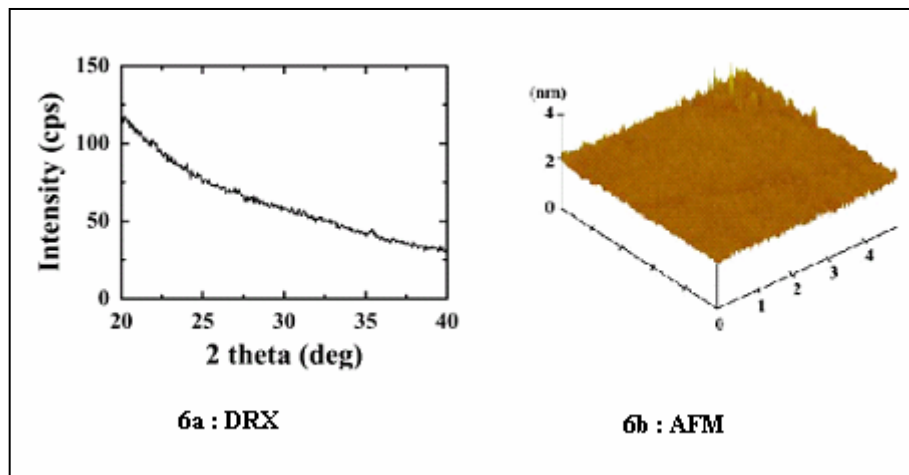


Figure 6 : DRX et AFM de film de  $\text{HfO}_2$  déposé à  $400^\circ\text{C}$

Des travaux montrent que le taux du résidu de l'azote dans les couches de  $\text{HfO}_2$  (formé par MOCVD à partir de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ ) augmente de 4 à 11% en passant de l' $\text{O}_2$  à  $\text{NO}$  comme oxydant [15]. D'autres travaux montrent que le dépôt à faible température ( $300^\circ\text{C}$ ) mène à des couches plus minces que le dépôt à des températures plus élevées ( $485$  et  $600^\circ\text{C}$ ) et que les propriétés physiques des couches de  $\text{HfO}_2$  obtenues sont fonction de la température de dépôt, de l'épaisseur du film et de la surface utilisée [16, 17].

Les amidures d'hafnium et de zirconium sont également utilisés pour le dépôt de nitrures d'hafnium et de zirconium  $\text{M}_3\text{N}_4$ . Les dépôts se font par décomposition des amidures en présence d'ammoniac à des températures relativement faibles ( $150$ - $250^\circ\text{C}$ ).  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  et  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  conduisent à des films sans aucune contamination par l'oxygène par rapport à  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ ,  $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$  et  $\text{Zr}(\text{NEtMe})_4$  [18].

En conclusion les amidures d'hafnium sont largement utilisés comme précurseur pour le dépôt de films divers par CVD. Leur inconvénient est leur grande réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse engendrant des problèmes de manipulation de stockage et de transport. Dans ce

## CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouvelles amidures d'hafnium plus stables que les amidures conventionnels déjà cités. Pour cela, nous avons décidé d'élaborer des amidures d'hafnium originaux possédant un encombrement stérique en position C $\alpha$ . Deux ligands nous ont particulièrement intéressés : le HTMP et le HNCy<sub>2</sub> (figure 7).

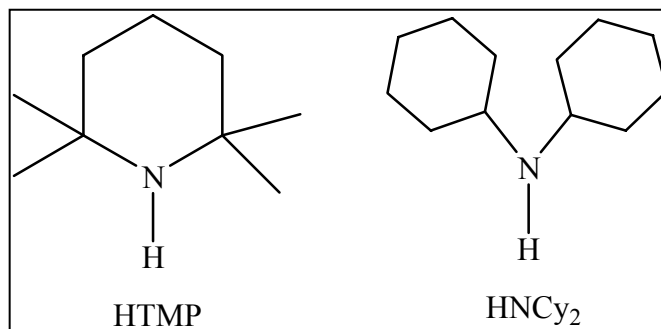
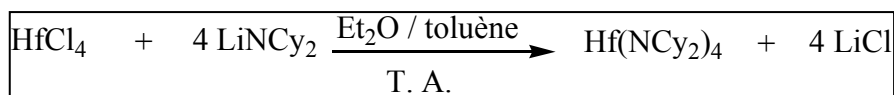


Figure 7 : Structures développées de HTMP et HNCy<sub>2</sub>

## II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS

La première voie fut la synthèse du tétrakis(dicyclohexylamido) hafnium Hf(NCy<sub>2</sub>)<sub>4</sub> en faisant réagir le tétrachlorure d'hafnium HfCl<sub>4</sub> avec quatre équivalent de dicyclohexylamido lithium LiNCy<sub>2</sub> (équation 2).



Équation 2 : synthèse de Hf(NCy<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

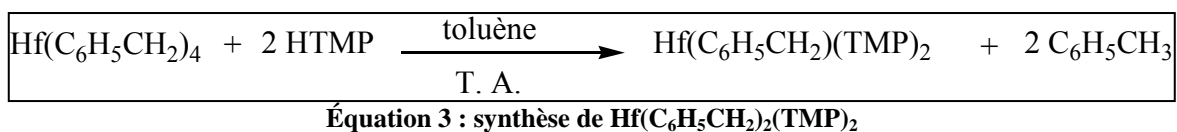
Le solide blanc isolé a été caractérisé par IR-TF et par RMN du proton. Le spectre IR-TF montre les pics caractéristiques de la liaison C-C et C-N dans NCy<sub>2</sub> (entre 1248 et 778 cm<sup>-1</sup>) ainsi que les pics de la liaison Hf-N (entre 585 et 447 cm<sup>-1</sup>). Le spectre RMN du proton montre plusieurs jeux de pics qui se recouvrent et est difficile à traiter et peu informatif. Le test du chlore est positif (précipité blanc de AgCl après ajout de HNO<sub>3</sub> + AgNO<sub>3</sub>) et l'analyse élémentaire montre que le produit final a la formule HfCl(NCy<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**1**). Le même produit est obtenu en faisant réagir HfCl<sub>4</sub> avec 3 équivalents de LiNCy<sub>2</sub>. **1** est volatil et sublimable à 155° C sous 5.10<sup>-4</sup> torr.

### CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

La difficulté de substituer les quatre chlores par quatre groupements dicyclohexylamido peut être expliquée par le fait que le groupement cyclohexyl est plus volumineux que les groupements éthyl et méthyl.

L'autre voie fut d'essayer la synthèse à partir d'un autre produit de départ tel que le tétrabenzyl hafnium  $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$  vis-à-vis de HTMP et de  $\text{HNCy}_2$ .

Le traitement de  $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$  avec deux équivalents de tétraméthylpipéridine HTMP permet d'isoler le complexe  $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2(\text{TMP})_2$  (**2**) avec un rendement de 25 % (équation 3).



Le produit isolé a été caractérisé par IR-TF et RMN du proton. Le spectre IR-TF montre la présence de pic caractéristique de liaison C=C aromatique ( $1592 \text{ cm}^{-1}$ ) et des pics Hf-N et Hf-C (entre  $517$  et  $442 \text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre RMN du proton montre la présence de deux ligands benzyles pour deux ligands TMP. **2** n'est pas volatile (test sublimation négatif), il se dégrade vers  $180^\circ\text{C}$  sous  $5.10^{-4}$  torr.

Nous avons essayé de substituer deux ligands benzyles par d'autres ligands amido monodentate tels que :  $\text{NCy}_2$ ,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ . Les résultats obtenus montrent un mélange de produits [ $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ , monosubstitué et di-substitué] indiquant la faible réactivité de  $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$  (figure 8).

Le tétrabenzyl hafnium ne semble pas un bon produit de départ pour la synthèse de nouveaux amidures d'hafnium vu sa faible réactivité et son manque de volatilité.

Des essais de synthèses de complexes hétéroleptiques d'amidures d'hafnium ont également échoué. Ainsi, la réaction de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  avec deux équivalents de dicyclohexylamine  $\text{HNCy}_2$  ou de tétraméthylpipéridine HTMP ne montre aucune évolution même en chauffant à reflux dans le toluène (figure 8).

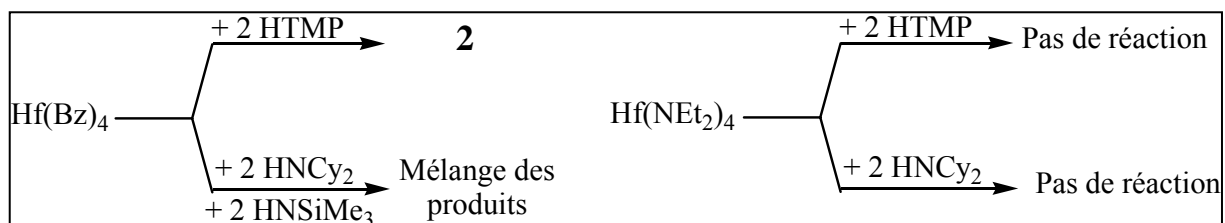


Figure 8 : Schéma représentatif de différentes réactions à partir de  $\text{Hf}(\text{Bz})_4$  et  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$

## CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

### III/ PARTIE EXPERIMENTALE

#### III.1/ Synthèse de tris(dicyclohexylamido)chlorohafnium $\text{HfCl}(\text{NCy}_2)_3$ (1)

$\text{LiNCy}_2$  est préparée par addition de BuLi (6.9 ml, 1.6 M, 11 mmol) à une solution de  $\text{HNCy}_2$  (2 g, 11 mmol, 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ ) à  $-50^\circ\text{C}$ , la réaction est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 6 heures.  $\text{HfCl}_4$  (1.2 g, 3.7 mmol) est ajouté à la solution de  $\text{LiNCy}_2$ . La réaction est maintenue sous agitation pendant 19 heures. LiCl est isolé par filtration et la solution est concentrée et mise à  $-18^\circ\text{C}$ . Un précipité blanc jaunâtre est isolé ( $m = 1.6$  g). Rendement : 60%. Le produit isolé est soluble dans le toluène, le diéthyléther et l'hexane.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1248 F, 1140 F, 1112 F, 1027 F, 889 F, 778 m [ $\nu(\text{C-C})$ ,  $\nu(\text{C-N})$ ] ; 585 m, 505 m, 474 f, 447 f [ $\nu(\text{Hf-N})$ ,  $\nu(\text{Hf-Cl})$ ].

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta_{\text{H}}$  1-2 {60H, doubles chevauchés,  $\text{CH}_2(\text{NCy}_2)$ }, 3,21 {6H, triplet,  $\text{CH}(\text{NCy}_2)$ }.

Analyse élémentaire calculée pour  $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{ClHfN}_3$  : C 57.30, H 8.80, N 5.57%.

Analyse élémentaire expérimentale : C 55.58, H 8.98, N 5.23%.

#### III.2/ Synthèse de bis(tétraméthylpiperidino)dibenzylhafnium :

#### $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2(\text{TMP})_2$ (2)

Le tétraméthylpiperidine TMPH (0,53 ml,  $d = 0,83$ , 3,1 mmol) est ajouté goutte à goutte à une solution de  $\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$  (834 mg, 1,53 mmol, 15 ml toluène). La réaction est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Après l'évaporation du solvant et l'ajout de 3 ml d'hexane, un précipité blanc est isolé ( $m = 319$  mg). Rendement : 25%. Le produit isolé est soluble dans le toluène et le diéthyléther, il est peu soluble dans l'hexane.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1592 m [ $\nu(\text{C=C})$ ] ; 1233 m, 1208 m, 1122 m, 1014 m, 731 m [ $\nu(\text{C-C})$ ,  $\nu(\text{C-N})$ ] ; 517 f, 468 f, 442 f [ $\nu(\text{Hf-N})$ ,  $\nu(\text{Hf-C})$ ].

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta_{\text{H}}$  1.17 [24H, singulet,  $\text{CH}_3(\text{TMP})$ ]; 1.35 [8H, multiplet,  $\text{CH}_2\text{-C-N}(\text{TMP})$ ]; 1.64 [4H, multiplet,  $\text{C-CH}_2\text{-C}(\text{TMP})$ ]; 2.21 [4H, singulet,  $\text{CH}_2(\text{Bz})$ ]; 7.26 [10H, singulet,  $\text{CH}(\text{Bz})$ ].

## CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

### IV/ CONCLUSION

La synthèse de nouvelles amidures d'hafnium en tant que précurseur pour le dépôt de HfO<sub>2</sub> par MOCVD a été limitée de part la difficulté de substitution des atomes de chlore par quatre groupements amidures encombrants stériquement tel que TMP et NCy<sub>2</sub> et d'autre part par la faible réactivité de tétrabenzylhafnium comme produit de départ.

Dans les chapitres suivants, nous nous sommes intéressés à la synthèse de précurseurs azotés stables en utilisant des ligands bidentates tel que les amidinates, les guanidines, les β-diiminates et les β-cétoiminates.

### V/ REFERENCES

1. D. M. Hausmann, E. Kim, J. Becker, R. G. Gordon, *Chem. Mater.* 2002, **14**, 4350-4358.
2. Y. Ohshita, A. Ogura, A. Hoshino, S. Hiroyuki, T. Suzuki, H. Machida, *Thin Solid Films* 2006, **406**, 215-218.
3. D. S. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* 1960, 3857-3861.
4. Gary M. Diamond and Richard F. Jordan, Jeffrey L. Petersen, *Organometallics* 1996, **15**, 4030-4037.
5. Y. Ohshita, A. Ogura, M. Ishikawa, T. Kada, A. Hoshino, T. Suzuki, H. Machida, K. Soai, *Chem. Vap. Deposition* 2006, **12**, 130-135.
6. D. M. Hausmann, R. G. Gordon, *Journal of Crystal Growth* 2003, **249**, 251-261.
7. S. Hino, M. Nakayama, K. Takahashi, H. Funakubo, E. Tokumitsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003, **42**, 6015-6018.
8. D. S. Bradley, M. H. Gitlitz, *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 980-984.
9. X. Liu, S. Ramanathan, A. Longdergan, A. Srivastava, E. Lee, T. E. Seidel, J. T. Barton, D. Pang, Roy G. Gordon, *J. Electrochem. Soc.* 2005, **152**, G213-G219.
10. Y. Ohshita, A. Ogura, A. Hoshino, S. Hiroyuki, T. Suzuki, H. Machida, *Thin Solid Films* 2002, **406**, 215-218.
11. Y. Ohshita, A. Ogura, M. Ishikawa, A. Hoshino, S. Hiroyuki, T. Suzuki, H. Machida, *Thin Solid Films* 2002, **416**, 208-211.
12. Y. Ohshita, A. Ogura, A. Hoshino, S. Hiroyuki, H. Machida, *Journal of Crystal Growth* 2001, **233**, 292-297.



### CHAPITRE III : AMIDURES D'HAFNIUM

13. H. Machida, A. Hoshino, T. Suzuki, A. Ogura, Y. Ohshita, *Journal of Crystal Growth* 2002, **237-239**, 586-590.
14. K. Takahashi, M. Nakayama, S. Yokoyama, T. Kimura, E. Tokumitsu, H. Funakubo, *Applied Surface Science* 2003, **216**, 296-301.
15. M. Lee, Z.-H. Lu, W.-T. Ng, D. Landheer, X. Wu, S. Moisa, *Appl. Phys. Lett.* 2003, **83**, 2638-2640.
16. S. V. Elshocht, M. Baklanov, B. Brijs, R. Carter, M. Caymax, L. Carbonell, M. Claes, T. Conard, V. Cosnier, L. Daté, S. De Gendt, J. Kluth, D. Pique, O. Richard, D. Vanhaeren, G. Vereecke, T. Witters, C. Zhao, M. Heynsa, *J. Electrochem. Soc.* 2004, **151**, F228-F234.
17. S. V. Elshocht, M. Caymax, S. De Gendt, T. Conard, J. Pétry, L. Daté, D. Pique, M. M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.* 2004, **151**, F77-F80.
18. J. S. Becker, E. Kim, R. G. Gordon, *Chem. Mater.* 2004, **16**, 3497-3501.

CHAPITRE IV :  
NOUVEAUX AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

<b>I/ ETAT DE L'ART SUR LES AMIDINATES.....</b>	<b>75</b>
I.1/ Synthèses des amidinates et des amidines.....	76
I.2/ Coordinations des amidinates.....	78
I.3/ Applications des amidinates.....	80
I.4/ Amidinates du groupe IVb.....	82
<b>II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>85</b>
II.1/ Synthèses des ligands amidines.....	86
II.2/ Synthèses des complexes amidinates.....	86
II.2.1/ Synthèse des amidinates à partir de HfCl <sub>4</sub> .....	96
II.2.2/ Synthèse des amidinates à partir de Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	91
II.2.3/ Synthèse des amidinates à partir de Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	93
II.2.4/ Synthèse des amidinates à partir de Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	97
II.2.5/ Synthèse des amidinates à partir de Zr(NEtMe) <sub>4</sub> .....	99
II.3/ Comportement thermique des amidinates.....	100
II.3.1/ Effet de R <sub>2</sub> et R <sub>3</sub> sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates (R = Et).....	101
II.3.2/ Effet de R <sub>2</sub> et R <sub>3</sub> sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidinates (R = Me, n = 2).....	102
II.3.3/ Effet de R sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidinates (R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = iPr, n = 2).....	103
II.3.4/ Effet de n et M sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates (R = Me, R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = iPr).....	104
II.3.5/ Effet de R sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates (R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = iPr).....	105
II.3.6/ Comparaison amidinates et guanidates.....	105
<b>III/ PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>106</b>
III.1/ Synthèses des ligands amidines.....	106
III.2/ Synthèses des amidinates d'hafnium à partir de HfCl <sub>4</sub> .....	107

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

III.3/ Synthèses des amidinates d'hafnium à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ et $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ .....	109
III.4/ Synthèses des amidinates de zirconium à partir de $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ et $\text{Zr}(\text{NEtMe})_4$ .....	113
<b>IV/ CONCLUSION.....</b>	<b>116</b>
<b>V/ REFERENCES.....</b>	<b>118</b>

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

Comme nous l'avons vu précédemment, les précurseurs utilisés en MOCVD doivent posséder un certain nombre de critères dont l'un des plus importants est leur stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse <sup>[1]</sup>. Comme on l'a déjà mentionné dans le chapitre précédent, les amidures des métaux du groupe IVb sont très réactifs à l'air. Une solution possible dans l'utilisation de ligands qui stabilisent ou saturent la sphère de coordination du métal tels que des ligands bidentates. Notre choix s'est porté sur l'utilisation des amidinates comme ligand pour synthétiser des précurseurs moléculaires d'oxydes par MOCVD.

### I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES AMIDINATES

Les amidines (amidinates sous forme anionique) sont des analogues azotés des acides carboxyliques (figure 1). Donneurs de 4 électrons (6 électrons dans de rares cas) <sup>[2,3]</sup>, ils contribuent à la stabilisation de la sphère de coordination du métal. La différence entre les amidines et les acides carboxyliques est la présence de substituants supplémentaires R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> portés par les atomes d'azote.

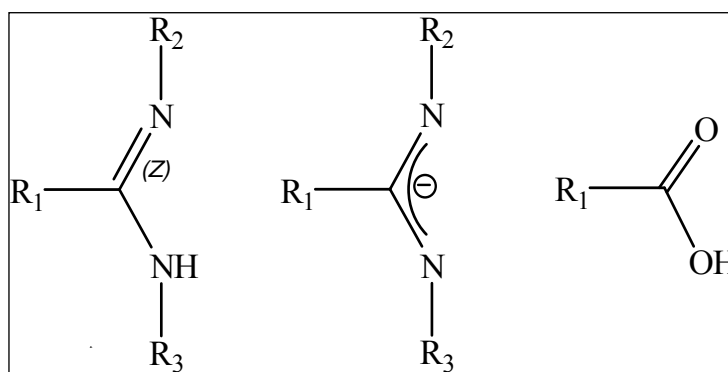


Figure 1 : Structures d'amidine, amidinate et acide carboxyliques

Selon les positions de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et H, les amidines peuvent s'écrire sous forme de 4 isomères <sup>[4]</sup> (figure 2) : les isomères E et Z sont nommés par rapport à la position des groupements vis-à-vis de la double liaison C=N et les isomères syn et anti par rapport à la position des groupements vis-à-vis de la liaison C-N.

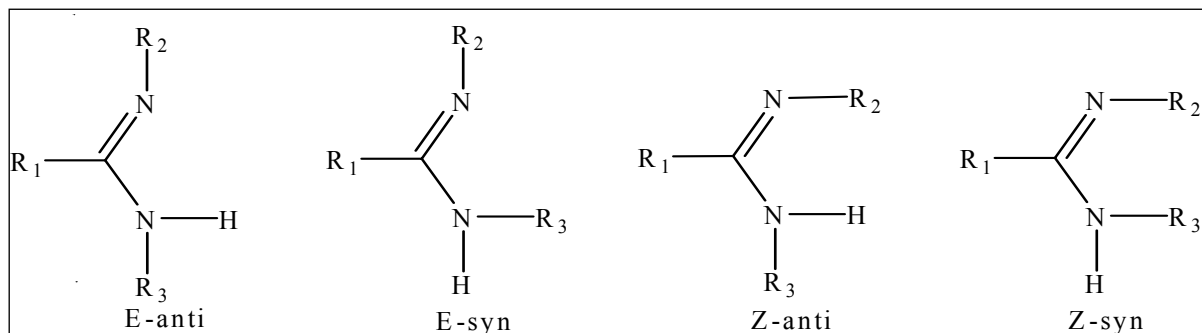


Figure 2: Isomères des amidines

Dans la chimie des amidinates, les substituants  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  affectent les propriétés stériques et électroniques du ligand. La possibilité d'utiliser des substituants  $R_2$  et  $R_3$  encombrants permet de limiter le nombre de coordination possible sur les centres métalliques. Par exemple, dans le cas d'un centre métallique avec un déficit électronique, il est important d'utiliser des ligands amidinates avec  $R_2$  et  $R_3$  de type électro-donneurs (volumineux) pour le stabiliser. Cependant, les propriétés électronique du ligand peuvent être contrôlées par la nature du substituant  $R_1$  sur l'atome de carbone central. Ainsi, le centre métallique peut être rendu plus électrophile avec des substituants  $R_1$  électro-attracteurs d'électrons par effet inductif tel que  $C_6F_5$  [5].

### I.1/ Synthèse des amidinates (et des amidines)

Il existe une large variété de méthodes de synthèse des amidinates (et des amidines) (figure 3), en fonction des propriétés stériques et électroniques du ligand recherchées. Une des premières méthodes employées fut l'addition d'un lithien N-silyle sur un nitrile pour obtenir un N-silyl-amidinate (A) [6,7,8]. Cette méthode est limitée aux nitriles sans H en  $\alpha$  ( $R_2 = TMS$ ). La méthode la plus utilisée est la réaction d'insertion d'un carbodiimide dans la liaison C-Li d'un alkyllithien (B) [9,10,11]. Cette méthode est celle utilisée dans les travaux de cette thèse. Les autres voies de synthèse des amidinates passent par l'amidine. La condensation d'un acide carboxylique ou d'une amide avec d'une amine à  $160^\circ C$  en présence de PPSE (Polyphosphoric Acid Trimethylsilyl Ester) comme agent déshydratant permet d'isoler l'amidine symétrique ou dissymétrique (C) [12]. Une autre voie de synthèse dans des conditions similaires permet d'obtenir l'amidine et ensuite l'amidinate dissymétrique selon la réaction (D) [13].

Il est important de noter que pour des applications catalytiques, les méthodes de synthèse déjà citées ont été utilisées avec des groupements R, R' et R'' aromatiques.

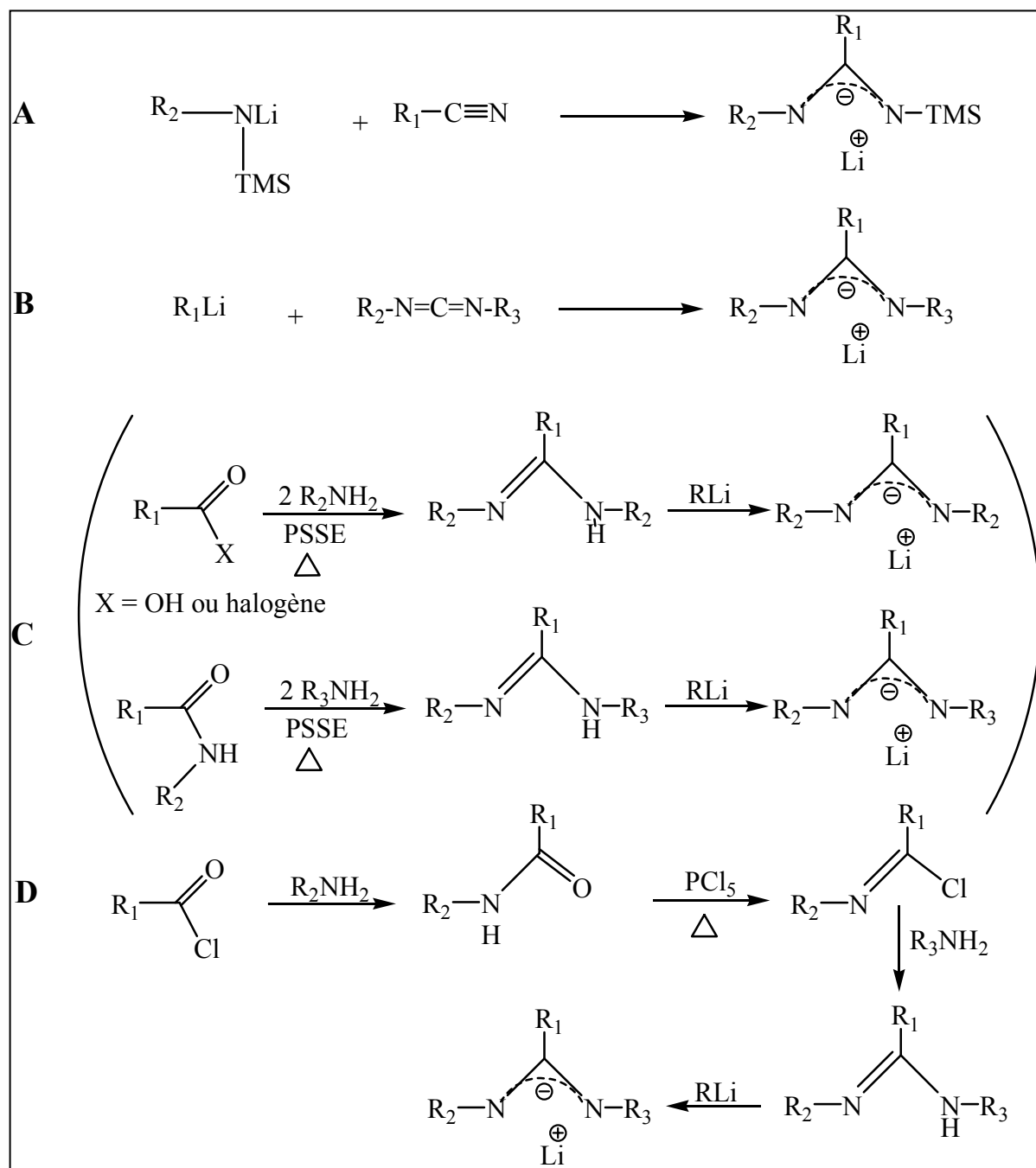


Figure 3: Voies de synthèse générale des amidinates

Zhang et al ont établi en 2004 une méthode de synthèse des amidines avec  $R_1 = H$  en deux étapes <sup>[14]</sup>: addition de  $HSiEt_3$  catalysée par  $PdCl_2$  suivie d'une hydrolyse par  $MeOH$  (figure 4). Le rendement global de la réaction est de 40%.

Une autre méthode permet de synthétiser une large variété d'amidines selon une réaction catalysée par  $SmI_2$  (figure 5, chauffage entre 50 et 85°C,  $R_1 = n-C_3H_7, n-C_4H_9$ ;  $R_2 = Me, Ph, 4-Py, PhCH_2$ ) <sup>[15]</sup>. Il est important de noter que selon les auteurs, l'amidine avec  $R_2 = iPr$  n'a pas pu être isolée.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

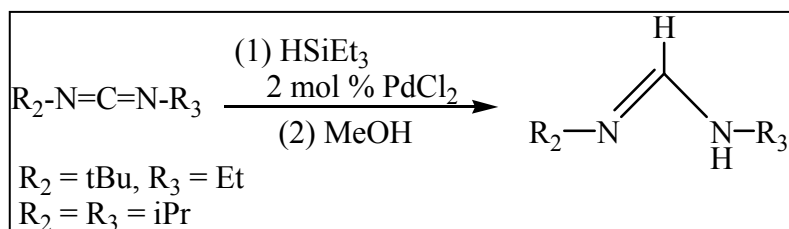


Figure 4: Synthèse de H-amidine catalysée par PdCl<sub>2</sub>

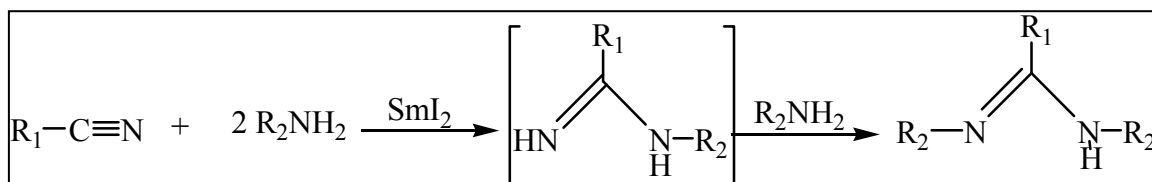


Figure 5: Synthèse d'amidines catalysé par SmI<sub>2</sub>

### I.2/ Coordination des amidinates

Comme cela a déjà été mentionné au début de ce chapitre, les substituants R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> affectent les aspects stériques et électroniques du ligand. Si R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont encombrés, les doublets électroniques de l'azote convergent vers le métal (les angles RNM diminuent et l'angle CNR croît) pour aboutir à un ligand chélatant du centre métallique. Dans le cas de ligand peu volumineux, le mode pontant ou monodentate sera favorisé (figure 6) <sup>[16-26]</sup>. Donc les substituants du carbone central et de deux azotes coordinants ont un effet primordial sur la mode de coordination du ligand envers le centre métallique.

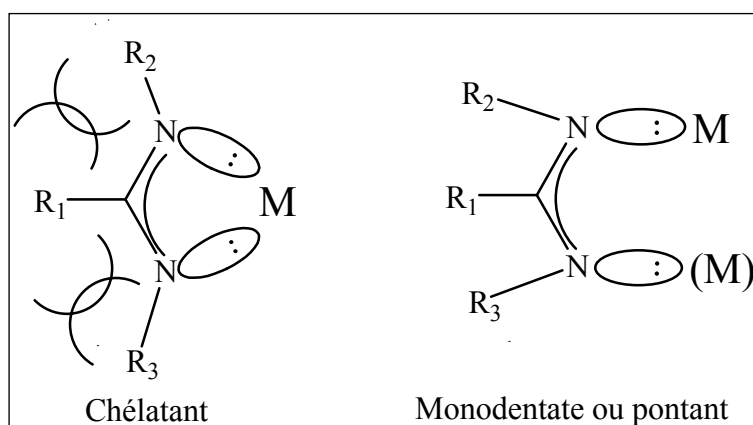


Figure 6 : Effet stérique des substituants sur le mode de coordination des amidinates

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

Donc, selon les effets stériques et électroniques de ligand et la densité électronique du métal, les amidinates peuvent se coordonner théoriquement au métal selon plusieurs modes (figure 7) :

- monodentate de type (a) : le ligand est lié par un seul azote au métal suivant une liaison  $\sigma$ . Ce type de coordination est obtenu dans le cas où  $R_1 = H$  ou lorsque les exigences stériques poussent à une coordination monodentate comme montre la structure moléculaire de  $Ge[CyN-C(Me)-NCy]_2$  (figure 8) <sup>[27-32]</sup>.
- bidentate chelatant délocalisé de type (b) : le ligand est lié au métal par les deux atomes azotes suivant une liaison  $\sigma, \sigma$  symétrique. Ce type de coordination est le plus courant pour les complexes amidinates <sup>[33-37]</sup>.
- bidentate chelatant localisé de type (c) : le ligand est lié au métal par 1 atome d'azote suivant une liaison  $\sigma$  et par l'autre atome d'azote par une liaison dative du doublet non liant <sup>[38]</sup>.
- type (d) : ce type de coordination n'a jamais été décrit dans la littérature.
- pontant chelatant de type (e) (f) (g) (h) : ces types existent dans les cas où les doublets électroniques du ligand ne sont pas en situation favorable pour une chélation simple ( $R_1, R_2$  ou  $R_3$  peu volumineux) <sup>[16-21, 39-48]</sup>.

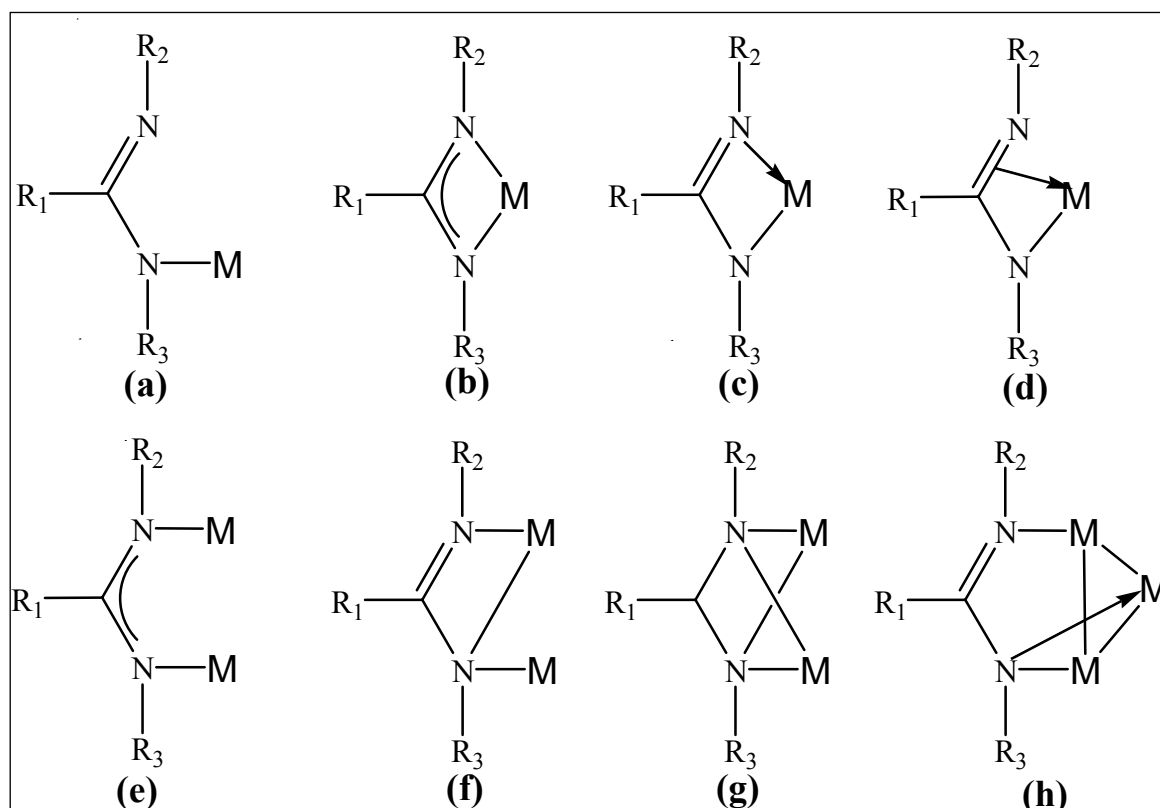


Figure 7: Différents modes de coordination des amidinates



## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

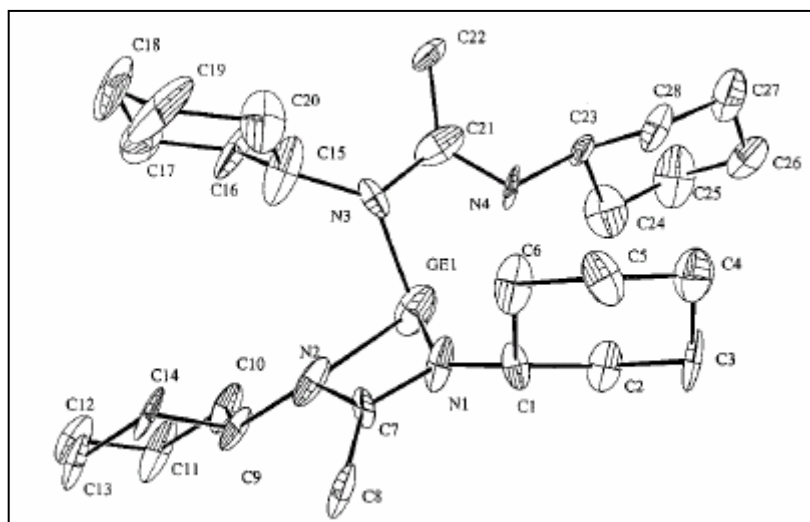


Figure 8 : Structure moléculaire de  $\text{Ge}[\text{CyN-C(Me)-NCy}]_2$

### I.3/ Application des amidinates

La possibilité de moduler les caractéristiques stériques et électroniques des amidinates (partie I.2) peut expliquer leur popularité dans la chimie de coordination appliquée aux sciences des matériaux et en catalyse.

Les amidinates ont été souvent utilisés comme catalyseurs dans différentes réactions. Les amidinates de cuivre (I) et cuivre (II) catalysent la polymérisation des carbodiimides pour former des macromolécules de polycarbodiimide <sup>[49]</sup>. Les amidinates d'yttrium (III) et de fer (III) sont utilisés dans la polymérisation des esters cycliques <sup>[50, 51]</sup>. Les amidinates d'yttrium (III) sont également utilisés dans la dimérisation catalytique des alcynes <sup>[52]</sup>. Les dérivés d'étain (II ou IV) et de germanium (IV) catalysent la cyclodimérisation et la cyclotrimérisation des isocyanates <sup>[53]</sup>. L'oligomérisation d'éthylène peut être catalysée par des amidinates de tantale <sup>[54]</sup>. Des complexes du groupe IVb associant des ligands cyclopentadiényl et amidinate sont utilisés comme catalyseurs de polymérisation Ziegler-Natta des éthylènes, des  $\alpha$ -oléfinés et des diènes non conjugués <sup>[55-68]</sup>.

L'autre application des amidinates se situe en science des matériaux. Vu leur faible masse moléculaire ainsi que la possibilité de « designer » les propriétés des complexes résultants (en jouant sur les différents substituants), les amidinates apparaissent de plus en plus intéressants pour des applications dans l'élaboration de matériaux. Les amidinates monomériques et dimériques de Mg sont de bons précurseurs pour le dépôt de MgN par CVD <sup>[69]</sup>. GaN a été obtenu après décomposition thermique d'amidinates de gallium (III) <sup>[70]</sup>. D'autres amidinates

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

de Ga, Al, La et Ce sont très importants comme précurseurs pour le dépôt de nitrures des métaux correspondant par MOCVD [71].

Les travaux les plus importants dans ce domaine sont ceux du groupe de Gordon qui a publié une série d'amidates comme précurseurs pour des dépôts en phase gazeuse :

- des amidates de Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Ag stables thermiquement et volatiles se sont avérés des bons précurseurs pour le dépôt des oxydes de métaux par ALD [72] (figure 9).
- des amidates symétriques et dissymétriques de Cu ont permis le dépôt de  $\text{Cu}_3\text{N}$  par ALD à des températures beaucoup plus faibles que dans le cas des halogénures et des  $\beta$ -dicétonates de cuivre [73-75].

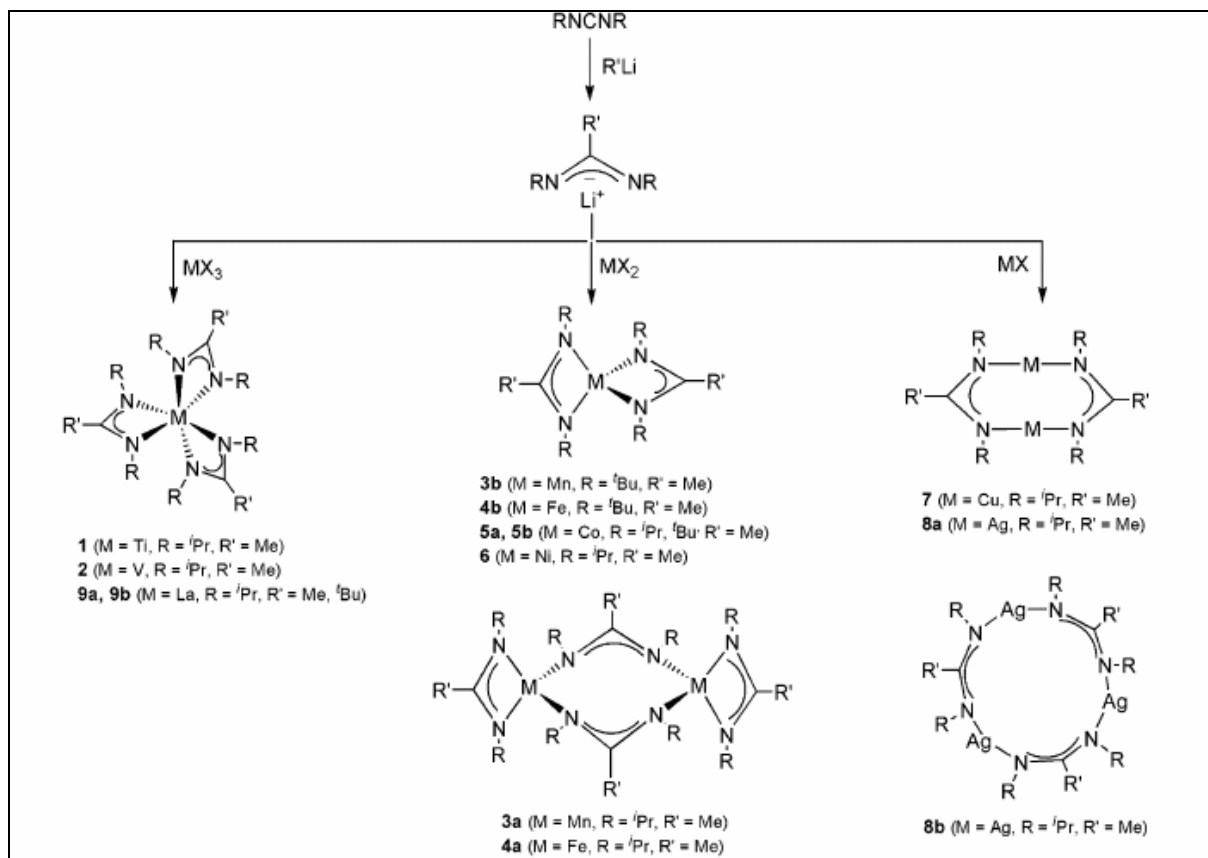


Figure 9: Synthèse des amidates pour ALD

- le bis (N,N'-di-tert-butylacétamidinato)dicarbonylruthenium (II) est utilisé pour le dépôt de films de Ru (0) métallique par ALD et MOCVD [76].
- des films de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ont été déposés à partir de tris (N,N'-diisopropylacétamidinate) d'yttrium et de l'eau comme source d'oxygène. Cet amidinate d'yttrium est stable thermiquement, volatile et réactif avec l'eau.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  est polycristallin de structure cubique [77].

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

- des films de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  ont été déposés à partir de tris (N,N'-diisopropylacétamidinate) de scandium et de l'eau. Les films sont cristallisés dans une gamme de température de 290-450°C, la cristallinité augmente avec la température [78].
- le remplacement des atomes d'hydrogènes par des groupes méthyliques (sur le N directement lié au métal) dans le complexe  $\text{Ni}(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  stabilise considérablement le précurseur par rapport à une  $\beta$ -H migration et donc il devient plus stable thermiquement lors de dépôt par ALD [79].

Gordon et al ont publié dans Nature Materials une étude détaillée sur des films d'oxydes métalliques obtenus par ALD à partir d'amidinates de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag et La (tableau 1) [80].

Métal (M)	Groupe alkyl (R)	Degré d'oligomérisation	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Pression de vapeur (°C, Torr)
Mn(II)	tBu	1	80	100	55; 0,06
Fe(II)	tBu	1	77	107	55; 0,06
Co(II)	iPr	1	77	84	40; 0,05
Ni(II)	iPr	1	70	69	35; 0,07
Cu(I)	iPr	2	83	147	70; 0,05
Ag(I)	iPr	2 et 3	90	95	80; 0,04
La(III)	iPr	1	77	-	80; 0,04

Tableau 1 : Propriétés des amidinates synthétisés  $[\text{M}(\text{RNC}(\text{Me})\text{NR})_x]_y$

En résumé, les amidinates apparaissent parmi les meilleurs ligands utilisés pour la synthèse de précurseurs pour le dépôt de matériaux par technologies CVD.

### I.4/ Amidinates du groupe IVb

Les amidinates du groupe IVb sont essentiellement utilisés dans le domaine de la catalyse, il n'existe à l'heure actuelle qu'un seul exemple d'application dans l'élaboration de matériaux concernant Ti(III) (figure 9). Par la suite nous nous intéressons seulement à la partie synthèse des complexes.

Richeson et al ont pu isoler et caractériser des alkyl-amidinates de zirconium par réactions de métathèse en deux étapes (figure 10) [58]. La première étape consiste à substituer deux atomes de chlore par deux ligands amidinates comportant des groupements cyclohexyl et la deuxième à substituer les deux autres atomes de chlore par deux groupements méthyles. Dans le cas du titane et de l'hafnium, seuls les composés chlorés ont été décrits par les auteurs.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

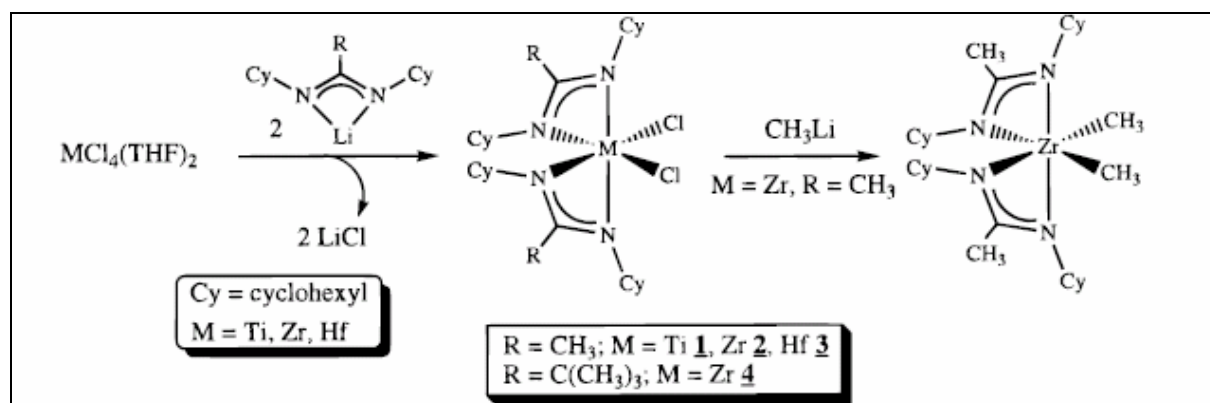


Figure 10: Synthèse de composés amidinates de Ti, Zr et Hf

Le bis(2-butyl-N,N'-diisopropyl-amidinato)dichlorohafnium a été synthétisé selon le même protocole opératoire (figure 11) <sup>[81]</sup>.

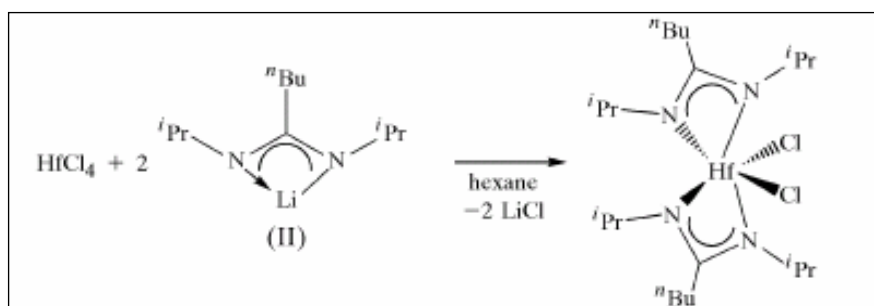


Figure 11 : Synthèse de HfCl<sub>2</sub>(iPr-tBu-iPr-AMD)<sub>2</sub>

Sita et al ont montré dans plusieurs publications la synthèse de complexes cyclopentadiényl-amidinate de Ti, Zr et Hf, et leurs applications en catalyse <sup>[55-57,59, 61, 64]</sup>. L'intérêt de ce travail est dans l'utilisation d'amidinates dissymétriques. Deux méthodes de synthèse ont été utilisées : soit par insertion ou soit par métathèse. La figure 12 résume ces deux méthodes de synthèse :

- La voie (a) consiste en une réaction de substitution des atomes de chlore par des groupements Me puis une insertion du carbodiimide dans une liaison M-C pour aboutir à l'amidinate correspondant.
- La voie (b) consiste en une réaction de métathèse d'un atome de Chlore par un amidinate de lithium suivi d'une substitution de deux atomes de Chlore par des groupements iso-butyl.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

La structure moléculaire de deux complexes isolés a été confirmée par diffraction de rayon X sur monocristal. On notera que les rendements des réactions sont relativement faibles (58 et 54 %).

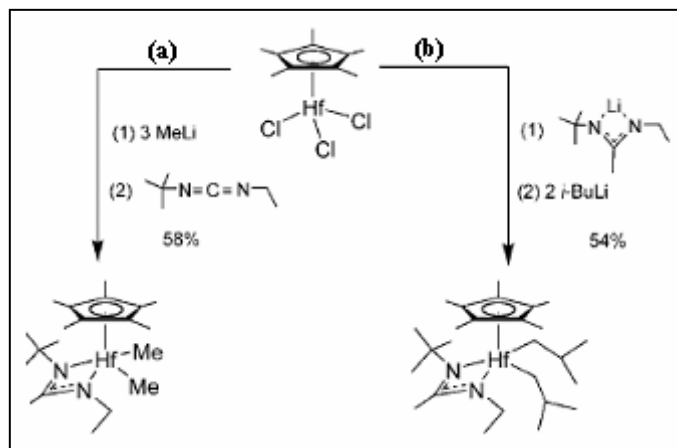


Figure 12: Synthèses de composés Cp-amidinates d'hafnium

Des dérivés N,N' bis(triméthylsilyl) benzamidinato de zirconium ont été synthétisés par différents réactions de substitutions (figure 13) [62].

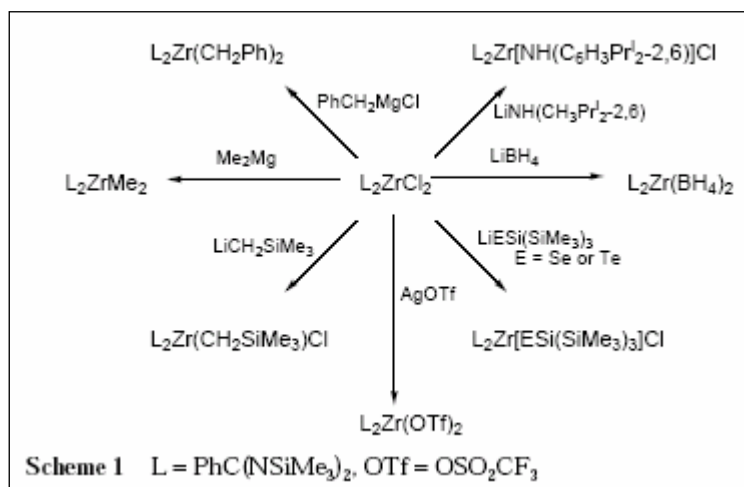


Figure 13 : Synthèses de dérivés de N,N' bis(triméthylsilyl) benzamidinato de zirconium

Gomez et al ont détaillé la synthèse de composés cyclopentadiényl-benzamidinate M (M = Ti, Zr, Hf) par des réactions de substitution avec l'amidinate de lithium correspondant. Les rendements des réactions varient entre 50 et 80 % [66].

Enfin, des dérivés N,N' bis(triméthylsilyl) benzamidinato de zirconium ont été synthétisés mais avec des rendements relativement faibles. On notera l'obtention d'un composé tris-amidinate (produit 3 figure 14) [67].

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

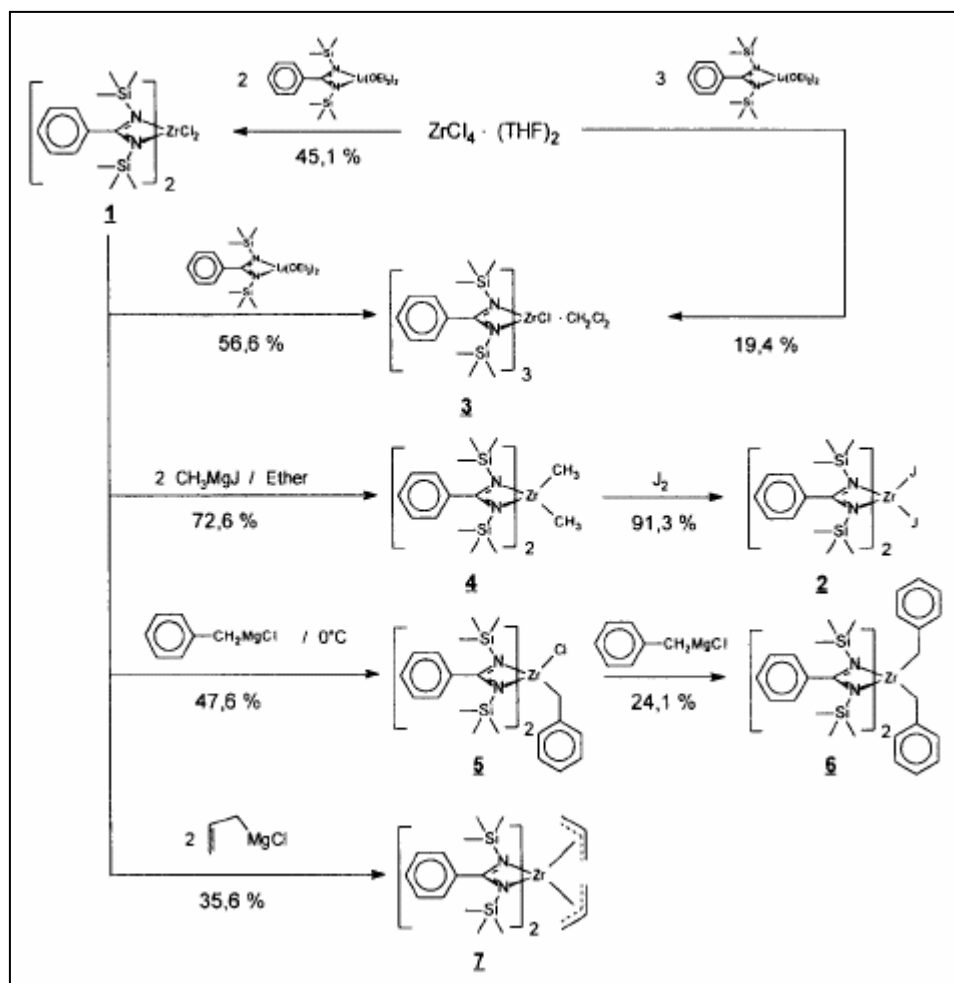


Figure 14 : synthèses de bis- et tris-benzamidinate de zirconium

En conclusion, on remarque que la plupart des amidinates du groupe IVb ont été synthétisés par des réactions de métathèse avec le lithien correspondant. Ces réactions ont des rendements faibles du fait d'une étape de purification pour éliminer le sel formé. De plus, au vue de leur application en catalyse, les amidinates synthétisés sont généralement peu volatils du fait de part la présence de groupements aromatiques.

Enfin, la plupart des complexes publiés dans la littérature sont à base de zirconium. A notre connaissance, aucun amidinate d'hafnium sans atome de chlore et avec seulement des liaisons M-N n'a été décrit dans la littérature.

## II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS

Notre intérêt s'est donc porté sur la synthèse et la caractérisation d'amidinates de zirconium et d'hafnium possédant le cahier des charges suivant :

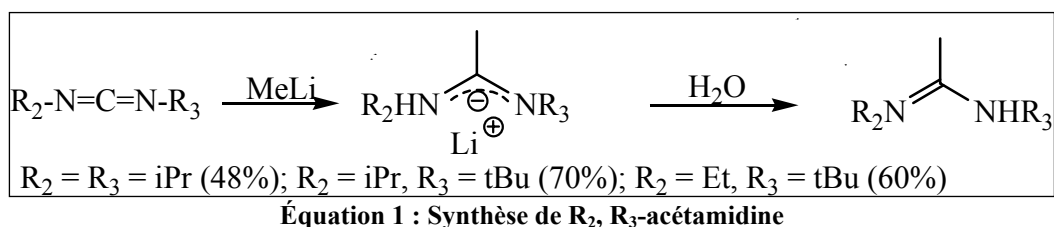
## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

- non halogénés
- comportant seulement des liaisons M-N
- volatils
- stables thermiquement

Pour cela, nous avons décidé d'explorer l'utilisation de ligands amidinates symétriques et dissymétriques pour établir des filiations structure du précurseur–volatilité/stabilité thermique.

### II.1/ Synthèse des ligands amidines

Nos travaux ont porté sur l'optimisation d'une voie de synthèse des amidines à partir des carbodiimides. La synthèse se fait en deux étapes : la première étape consiste en une réaction d'addition nucléophile de MeLi sur le carbodiimide pour former l'amidinate de lithium (la synthèse de différents carbodiimides sera discutée dans le chapitre suivant). La deuxième étape consiste en une hydrolyse de l'amidinate de lithium pour former l'amidine (équation 1). Les rendements globaux obtenus s'échelonnent entre 48 et 70%. Des tentatives de synthèse du ligand avec  $R_2 = \text{Et}$  et  $R_3 = \text{iPr}$  ont échoués.



Les ligands isolés sont des liquides incolores. Ils sont obtenus après élimination de l'excès d'eau par du  $\text{MgSO}_4$  anhydre, élimination du solvant par distillation et récupération du ligand par distillation sous vide dynamique avec un léger chauffage à  $50^\circ\text{C}$ . La caractérisation RMN du proton montre une grande pureté des ligands ainsi obtenus.

### II.2/ Synthèse des complexes amidinates

#### II.2.1/ Synthèse des amidinates à partir de $\text{HfCl}_4$

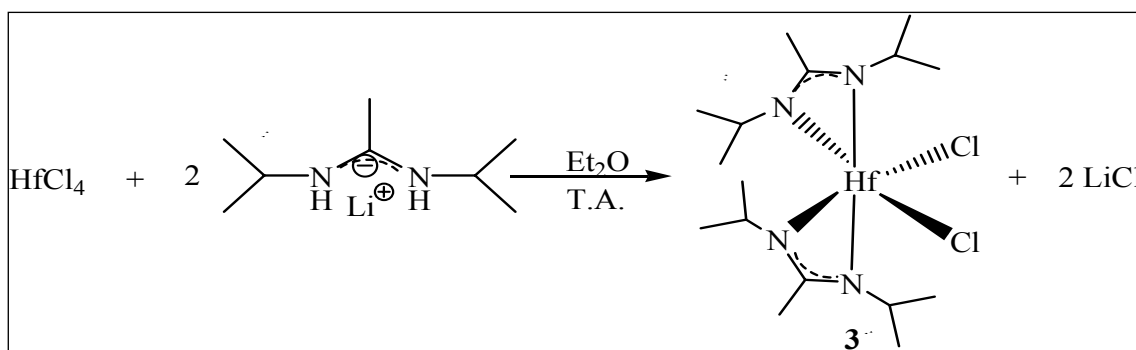
Le but principal de notre travail était d'arriver à synthétiser des complexes Hf avec seulement des ligands azotés en tant que précurseurs de  $\text{HfO}_2$  par MOCVD à injection liquide et ALD.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

La première voie fut d'essayer d'aboutir à ces complexes à partir de  $\text{HfCl}_4$  par des réactions de substitution avec des amidinates de lithium (synthétisé selon l'étape 1 de l'équation 1).

La réaction entre  $\text{HfCl}_4$  et deux ou trois équivalents de N,N'-diisopropyl-acétamidinato de lithium donne le bis (N,N'-diisopropyl-acétamidinato)dichlorohafnium  $\text{HfCl}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (**3**) (équation 2).

*N.B. : les ligands amidinates seront représentés de la façon suivante :  $R_2\text{-}R_1\text{-}R_3\text{-AMD}$  où  $R_2$  et  $R_3$  sont les groupements alkyls des atomes d'azote directement liés au métal et  $R_1$  le groupement alkyl lié au carbone quaternaire ( $R_1 = \text{Me}$  dans toutes les amidinates synthétisés).*



Équation 2 : Synthèse de  $\text{HfCl}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (**3**)

**3** a été isolé avec un rendement de 85% et caractérisé par RMN du proton, IR-TF et analyse élémentaire. Il est sublimable à  $130^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-4}$  torr.

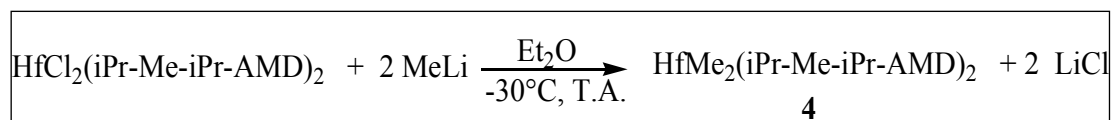
Les complexes chlorés sont de mauvais candidats pour la MOCVD d'où l'importance d'éliminer les atomes de chlores en essayant de les substituer par autres groupements. L'un des choix fut de substituer les Cl par des groupements de petite taille tel que le méthyle (en utilisant le MeLi) ou la diéthylamine (en utilisant  $\text{LiNEt}_2$ ).

La substitution des 2 Cl par 2 Me se fait par addition lente à  $0^\circ\text{C}$  de deux équivalents de MeLi à une solution  $\text{HfCl}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  selon l'équation 3.

$\text{HfMe}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (**4**) a été isolé avec un rendement relativement faible (50%), c'est un produit très réactif à l'hydrolyse (par rapport à  $\text{HfCl}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$ ). Il a été caractérisé par RMN du proton et IR-TF. Le test de sublimation montre que le complexe **4** se dégrade à  $150^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-4}$  torr.

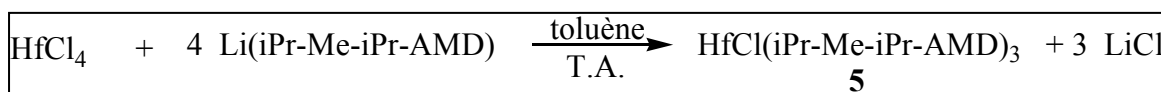


## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM



Équation 3 : Synthèse de  $\text{HfMe}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (4)

L'autre voie fut d'essayer de substituer les quatre atomes de chlore par réaction directe entre  $\text{HfCl}_4$  et 4 équivalents d'amidinates de lithium (équation 4).  $\text{HfCl}_4$  est ajoutée sur la solution de  $\text{Li}(\text{iPr-Me-iPr-AMD})$  pour défavoriser la formation du di-amidinates d'hafnium.



Équation 4 : Synthèse de  $\text{HfCl}(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_3$  (5)

Le produit a été isolé sous forme d'un solide jaune et a été caractérisé par IR-TF, RMN du proton et analyse élémentaire. Le spectre RMN du proton montre plusieurs pics difficiles à attribuer. Le test du Cl réalisé est positif et l'analyse élémentaire montre que le produit a la formule  $[\text{HfCl}(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_3]_m$  (5). Le chauffage à reflux dans le toluène donne le même produit.

5 est un produit réactif à l'hydrolyse, il est sublimable à  $140^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-4}$  torr.

Pour tenter d'éliminer le dernier Cl, une autre stratégie a été adoptée : partir d'un autre produit de départ synthétisé au laboratoire  $\text{Hf}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2\text{Cl}_2$ <sup>[82]</sup>.

Notre but était de vérifier s'il était possible d'éliminer les atomes de chlore restants par substitution avec des ligands amidinates.

La réaction de  $\text{Hf}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2\text{Cl}_2$  avec deux équivalents de N,N'-diisopropyl-acétamidinato de lithium permet d'isoler des cristaux blancs. Le RMN du proton démontre que le produit isolé est  $\text{HfCl}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2[\text{iPr-Me-iPr-AMD}]$  (6).

La structure moléculaire de 6 a été établie par diffraction rayon X sur monocristal. Les détails des conditions d'enregistrement et des résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 2. Une sélection des longueurs de liaison, distances inter-atomiques et angles de liaison sont résumés dans le tableau 3.

Le système cristallin est monoclinique ( $a = 9.484$  (3),  $b = 20.638$  (8),  $c = 16.295$  (7) ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 96,53^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ). La structure complète de ce complexe est donc construite à partir de deux ligands silyl-amido  $L_1$ , un ligands amidinato  $L_2$  et un ligand de chlore  $L_3$ . La formule affinée est  $[\text{Hf}(L_1)_2(L_2)_2]$  (figure 21; pour la clarté de la figure, les atomes d'hydrogènes ont été omis).

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

Le cation Hf se trouve dès lors dans un environnement pyramidal déformé, la base carrée de cette pyramide étant composée de quatre atomes d'azote (deux atomes provenant du ligand silyl-amido et deux atomes provenant du ligand amidinato). Le sommet de la pyramide est occupé par l'atome de chlore (figure 15).

Les longueurs de liaison Hf-N varient de 2,045 (3) Å à 2,213 (3) Å avec une distance plus courte pour la longueur de liaison Hf-N (amido) (2,068 Å en moyenne) que celle observée pour Hf-N (amidinato) (2,203 Å en moyenne). La longueur de liaison Hf-Cl est égale à 2,660 (1) Å.

Cette structure est la première connue pour un complexe silylamido-amidinato-chloro d'hafnium.

Formule affinée	C <sub>20</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>1</sub> Hf <sub>1</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	676,97
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P 21/n
Température (K)	100
Z	4
Paramètre de maille	-
a (Å)	9,484 (3)
b (Å)	20,638 (8)
c (Å)	16,295 (5)
β (deg)	96,530 (4)
V (Å <sup>3</sup> )	3169 (2)
Nombre de réflexions indépendantes	7012
R <sub>int</sub>	0,03611
Couleur de cristal	incolore
Forme de cristal	cubique
Dimensions de cristal (mm <sup>3</sup> )	0,32 × 0,28 × 0,24
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1,419
μ (mm <sup>-1</sup> )	3,542
R / R <sub>w</sub> (with I/σ(I) > 3)	0,0273 / 0,0775
S	1,096
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub> (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	1,066 / -0,962
Nombre de réflexions utilisées	125005
Nombre de paramètres affinés	272

Tableau 2 : Conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure du complexe 6

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

Longueurs de liaison ( Å )		Angles ( ° )	
Hf-N(1)	2.045 (3)	N(1)-Hf-N(10)	114.28 (12)
Hf-N(10)	2.091 (3)	N(1)-Hf-N(19)	110.55 (12)
Hf-N(19)	2.193 (3)	N(10)-Hf-N(19)	95.29 (12)
Hf-N(21)	2.213 (3)	N(1)-Hf-N(21)	106.50 (12)
Hf-Cl	2.427 (11)	N(10)-Hf-N(21)	138.01 (12)
Hf-C(20)	2.660 (4)	N(19)-Hf-N(21)	60.09 (12)
Hf-Si(11)	3.2177 (14)	N(1)-Hf-Cl	99.21 (9)
		N(10)-Hf-Cl	96.90 (9)
		N(19)-Hf-Cl	139.45 (9)
		N(21)-Hf-Cl	85.85 (9)

Tableau 3 : Principaux distances interatomiques (Å) et angles (°) de la structure du complexe 6

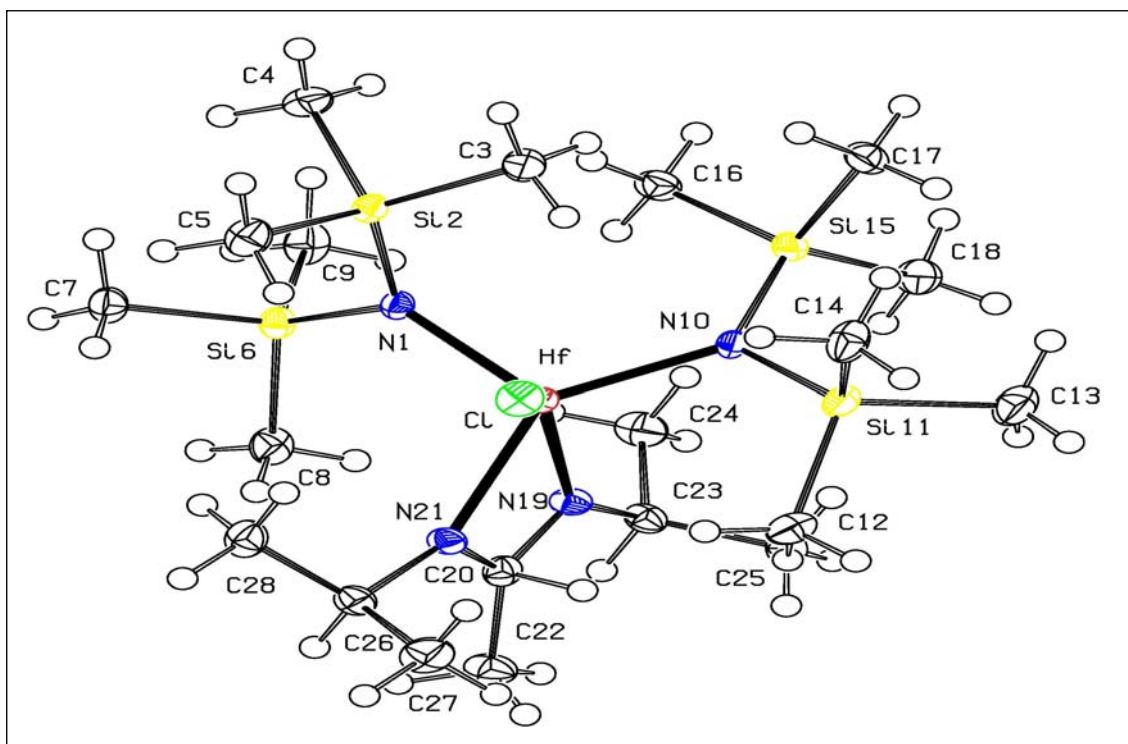


Figure 15 : Structure moléculaire de  $\text{HfCl}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2[\text{iPr-Me-iPr-AMD}]$  (6)

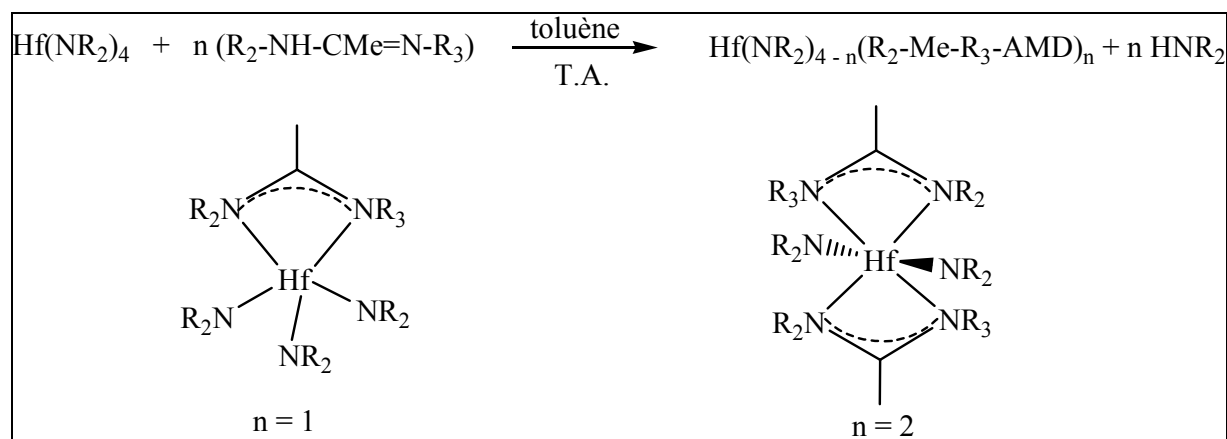
Des essais de substitution du dernier Cl en faisant réagir une solution de  $\text{HfCl}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2[\text{iPr-Me-iPr-AMD}]$  avec un équivalent de MeLi ou de  $\text{LiNMe}_2$  à température ambiante ont échoué. Le produit de départ a été isolé confirmant que le dernier Cl n'est pas assez labile pour être substitué.

Les complexes synthétisés à partir de  $\text{HfCl}_4$  comme produit de départ ne peuvent pas être utilisés comme précurseurs pour MOCVD. L'autre idée était de partir des complexes sans Cl tels que  $\text{Hf}(\text{NR}_2)_4$  (R = Me, Et).

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

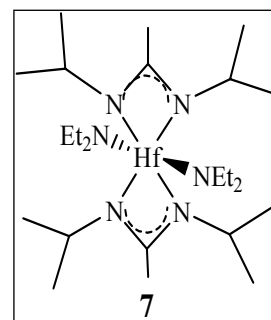
### II.2.2/ Synthèses des amidinates à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$

La réactivité des complexes  $\text{Hf}(\text{NR}_2)_4$  avec un ou deux équivalents de  $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{R}_3$ -acétamidine (synthétisé selon l'équation 1) conduit à une nouvelle famille de complexes amidinato-amido d'hafnium. La réaction de substitution des ligands se fait dans des conditions douces (température ambiante) et conduit à des produits de grande pureté, le coproduit  $\text{HNR}_2$  est volatile sous vide (équation 5).



Le premier complexe synthétisé fut  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (**7**) ( $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{iPr}$ ,  $n = 2$ ). Le produit, isolé sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 94%, a été caractérisé par RMN du proton et IR, il est sublimable à  $80^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-4}$  torr. Le spectre IR montre une bande caractéristique des liaisons C-N dans le ligand amidinate à  $1655 \text{ cm}^{-1}$ .

Le complexe isolé est plus stable à l'air que les amidures d'hafnium  $\text{Hf}(\text{NR}_2)_4$ . La volatilité de ce complexe, sa solubilité dans différents solvants (pentane, toluène, octane, diéthyléther) ainsi que l'absence de Cl font de lui un bon précurseur pour les dépôts pas MOCVD à injection liquide.



Les résultats obtenus avec  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  nous ont amené à synthétiser une série de complexes analogues pour moduler leur volatilité, stabilité thermique et stabilité à l'hydrolyse en jouant sur  $\text{R}$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $n$ .

Le bis( $\text{N,N}'$ -éthyl-tert-butyl-acétamidinato)-bis(diéthylamido) d'hafnium  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{Et-Me-tBu-AMD})_2$  a été synthétisé par réaction entre deux équivalents de  $\text{N,N}'$ -éthyl-tert-

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

butylacétamidine ( $R_2 = \text{Et}$ ,  $R_3 = \text{tBu}$ ) et un équivalent de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  à température ambiante.  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{Et-Me-tBu-AMD})_2$  (**8**) a été isolé sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%. **8** est soluble dans le pentane, l'hexane et le toluène et a été caractérisé par RMN du proton (figure 16), du carbone 13 et par IR.

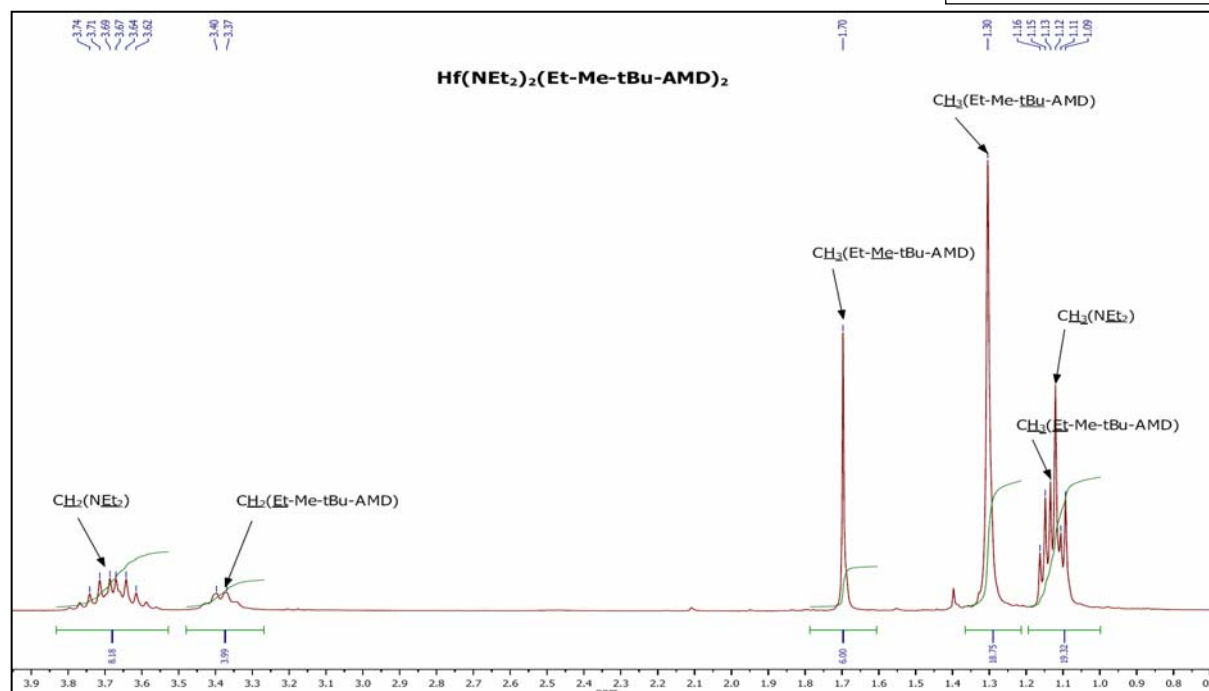
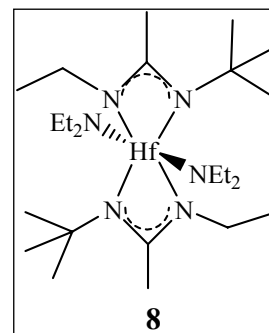
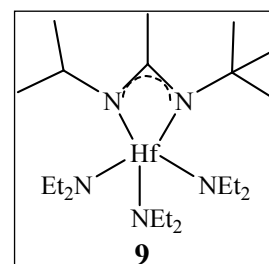


Figure 16: RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{Et-Me-tBu-AMD})_2$  (**8**)

La même procédure que précédemment entre  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  et deux équivalents de N,N'-isopropyl-tert-butyl-acétamidine ( $R_2 = \text{iPr}$ ,  $R_3 = \text{tBu}$ ) permet d'isoler un solide blanc caractérisé par RMN de proton et IR. Le produit isolé est soluble dans la plupart des solvants organiques (pentane, hexane, toluène).

L'étude des intégrations (figure 17) montre que l'on a 1 ligand amidinato pour 3 ligands amido d'où un complexe isolé de formule  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Me-tBu-AMD})$  (**9**) avec un rendement de 90%. Ce résultat est expliqué par la difficulté de substitution de deux ligands  $\text{NEt}_2$  par le ligand N,N'-isopropyl-tert-butyl-acétamidine du fait de l'augmentation de l'encombrement stérique des groupements  $R_2 = \text{iPr}$  et  $R_3 = \text{tBu}$ .



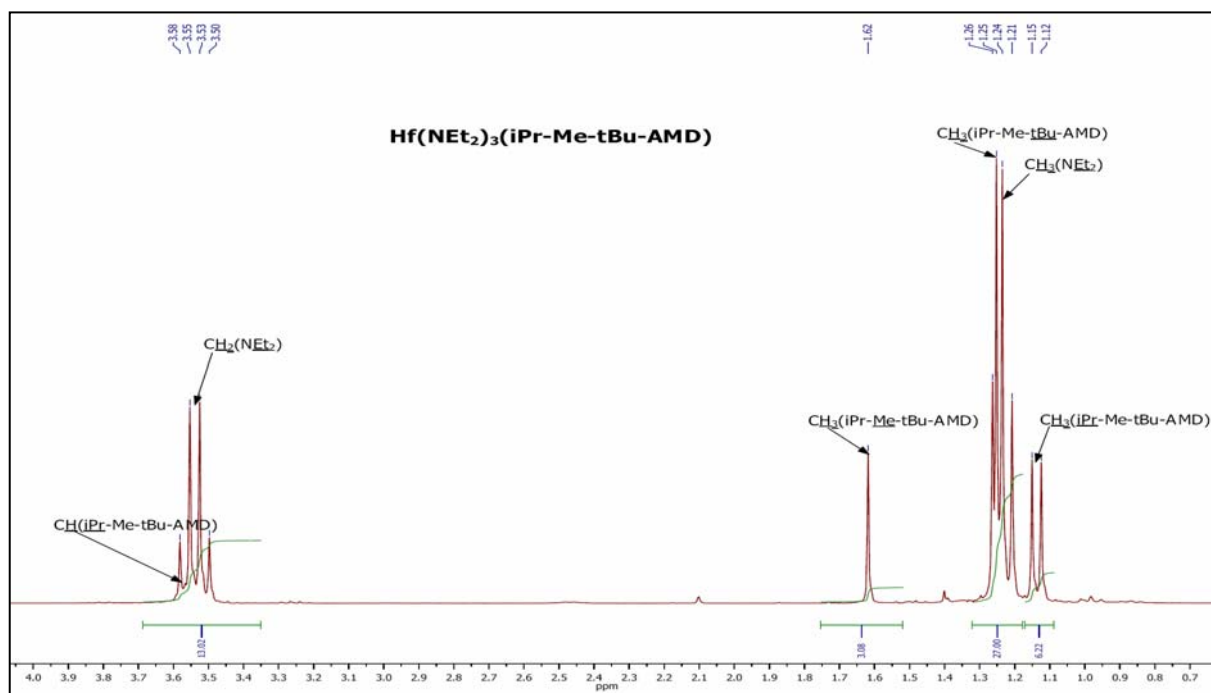
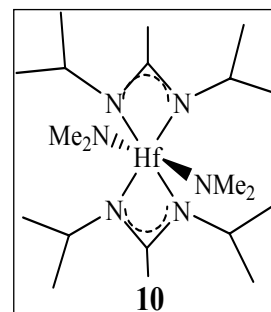


Figure 17: RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Me-tBu-AMD})$  (9)

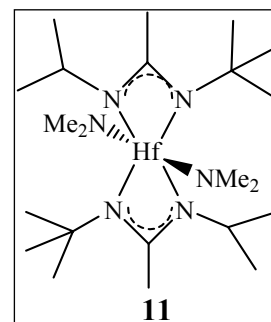
### II.2.3/ Synthèse des amidinates à partir de $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$

Après avoir étudié l'effet de  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  dans les complexes de formule générale  $\text{Hf}(\text{NR}_2)_4 \cdot n(\text{R}_2\text{-Me-R}_3\text{-AMD})_n$ , une étude a été faite sur la nature de R par rapport à la stabilité et la volatilité des précurseurs.

En partant de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  comme produit de départ,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (**10**) a été synthétisé par réaction entre 2 équivalents de N,N'-diisopropyl-acétamidine et 1 équivalent de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ . Un solide blanc a été isolé avec un bon rendement de 96%. Il est soluble dans le toluène, l'hexane et le pentane. Le complexe isolé a été caractérisé par IR et par RMN du proton et du carbone 13



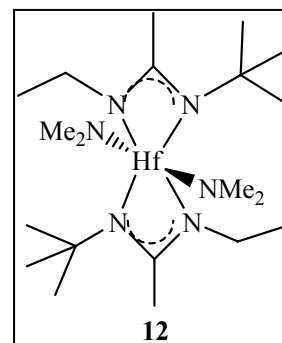
De la même façon, le bis (N,N'-isopropyl-tert-butyl-acétamidinato) bis (diméthylamido) hafnium  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me-tBu-AMD})_2$  (**11**) a été synthétisé et isolé sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 94%. Ce produit a été caractérisé par IR et par RMN du proton et du carbone 13. Comme les autres amidinates, il est soluble dans la plupart des solvants organiques (toluène, pentane, hexane, diéthyléther).



## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

La réaction entre  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  et 2 équivalents de N,N'éthyl-tert-butyl-acétamidine permet d'isoler un solide blanc de formule  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me-tBu-AMD})_2$  (**12**) caractérisé par RMN du proton et du carbone 13, IR et par diffraction de rayon X sur monocristal.

Les détails des conditions d'enregistrement et des résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 4. Une sélection des longueurs de liaison, distances inter-atomiques et angles de liaison peut être trouvée dans le tableau 5.



L'unité asymétrique de la structure cristalline est composée de la moitié du complexe, le métal Hf se situant sur un centre d'inversion. La structure complète de ce complexe est donc construite à partir de deux ligands amido  $L_1$  et deux ligands amidinato  $L_2$  et la formule affinée est  $[\text{Hf}(L_1)_2(L_2)_2]$  (figure 18; pour la clarté de la figure, les atomes d'hydrogène ont été omis). Le cation Hf se trouve dès lors dans un environnement octaédrique très déformé avec des longueurs de liaisons Hf-N variant de 2.052 (6) Å à 2.281 (7) Å (2,18 Å en moyenne, tableau 5). Néanmoins toutes ces longueurs de liaison sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature pour de composés semblables<sup>[81]</sup>.

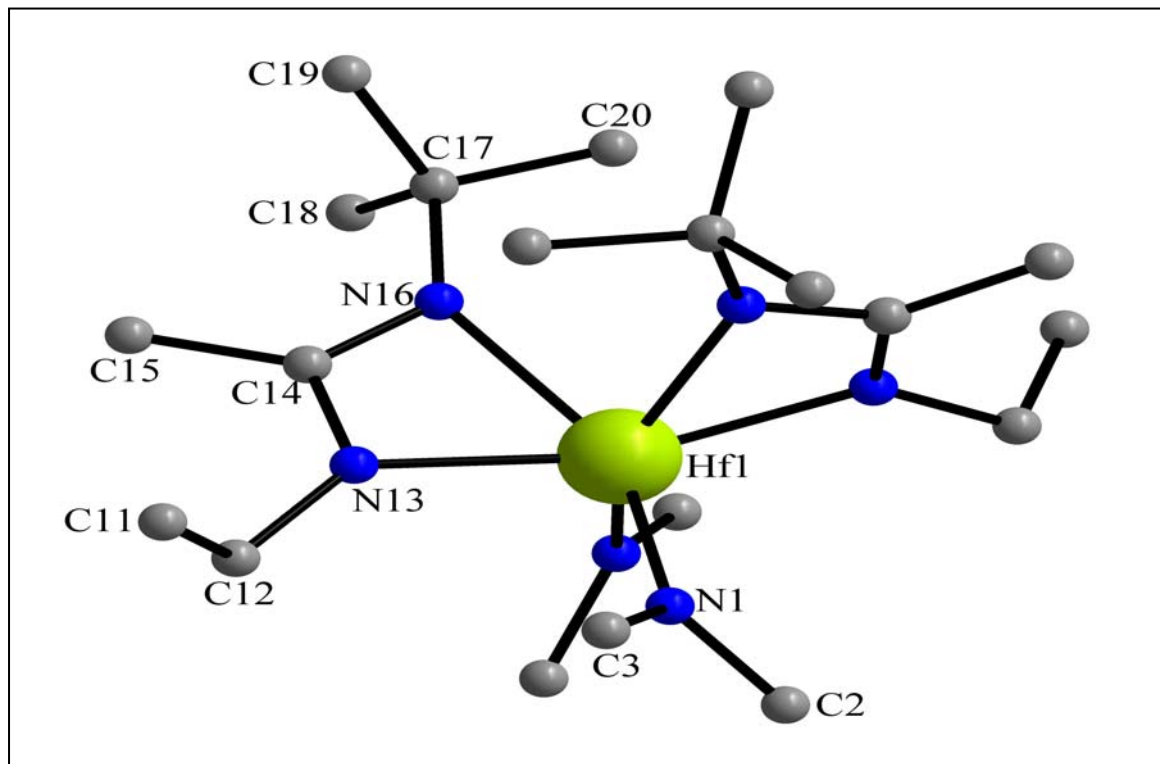


Figure 18 : structure moléculaire de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me-tBu-AMD})_2$  (**12**)

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

Formule affinée	C <sub>20</sub> H <sub>46</sub> Hf <sub>1</sub> N <sub>6</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	549,1
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c (No, 15)
Température (K)	150
Z	4
Paramètre de maille	-
a (Å)	15,5783 (9)
b (Å)	14,759 (1)
c (Å)	11,1590 (5)
β (deg)	93,970 (4)
V (Å <sup>3</sup> )	2559,6 (3)
Nombre de réflexions indépendantes	2713
R <sub>int</sub>	0,041
Couleur de cristal	incolore
Forme de cristal	cubic
Dimensions de cristal (mm <sup>3</sup> )	0,18 × 0,19 × 0,24
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1,425
μ (mm <sup>-1</sup> )	4,091
R / R <sub>w</sub> (with I/σ(I) > 3)	0,0631 / 0,0749
S	1,04
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub> (e <sup>-</sup> .Å <sup>-3</sup> )	2,38 / -3,89
Nombre de réflexions utilisées	2277
Nombre de paramètres affinés	192

Tableau 4 : Conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (9)

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Hf1-N16	2,045 (7)	N16-Hf1-N13	58,9 (2)
Hf1-N13	2,221 (6)	N13-Hf1-N1	90,3 (3)
Hf1-N1	2,052 (6)	N13-Hf1-N1	101,0 (3)
		N16-Hf1-N13	107,3 (2)
		N16-Hf1-N16	86,0 (4)
		N16-Hf1-N1	147,9 (3)
		N16-Hf1-N13	96,2 (3)
		N1-Hf1-N1	98,4 (4)
		N16-Hf1-N13	162,7 (4)

Tableau 5 : Principaux distances interatomiques (Å) et angles (°) de la structure de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (9)



## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

Le complexe est une entité neutre et la structure ne présente pas de liaison hydrogène. La cohésion structurale est donc assurée par la présence d'interactions de type Van der Waals. L'empilement structural peut être décrit comme des pseudo chaînes (mais sans réel lien physique tel que des liaisons hydrogènes entre les clusters) se développant selon l'axe *c* de la maille avec des distances Hf-Hf égales à 9,3 Å (figure 19a). Dans la direction *a* et *b* de la maille, la distance Hf-Hf (soit entre deux pseudo chaînes consécutives) est légèrement plus longue et égale à 10,7 Å (figure 19b).

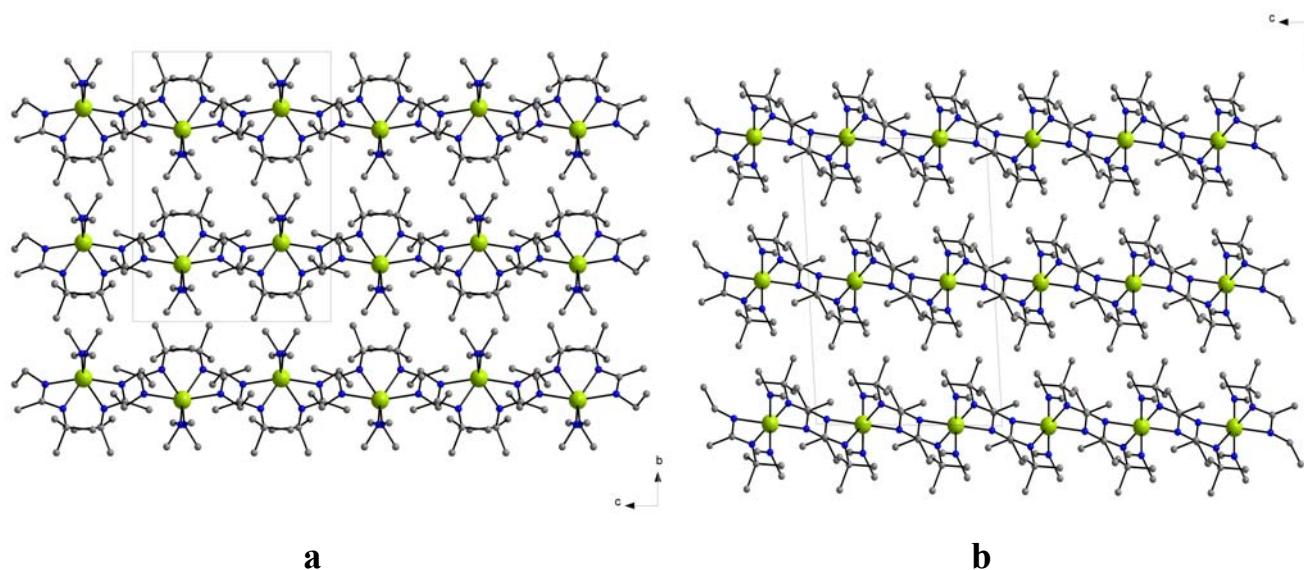
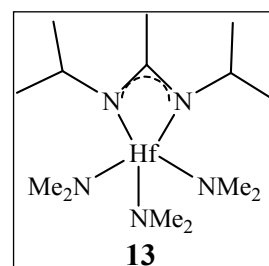


Figure 19 : Empilement structural de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me-tBu-AMD})_2$  (9)

L'intérêt de complexes obtenus à partir de N,N'-diisopropyl-acétamidine nous a poussé à choisir ce ligand pour continuer une série d'expériences en essayant la synthèse de mono-amidates.

La réaction entre  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  et 1 équivalent de N,N'-diisopropyl-acétamidine permet d'isoler un mono-amidate d'hafnium  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3(\text{iPr-Me-iPr-AMD})$  (**13**) avec un rendement de 93%. Le produit isolé est un huile jaune, il est soluble dans le toluène, l'hexane et le pentane. Le spectre RMN du proton (figure 20) montre la présence de trois groupements amido à 3,15 ppm pour un groupement amidinato. Ce complexe a été caractérisé également par IR et par RMN du carbone 13. Le mono-amidinate obtenu est plus réactif à l'hydrolyse que le di-amidinate.



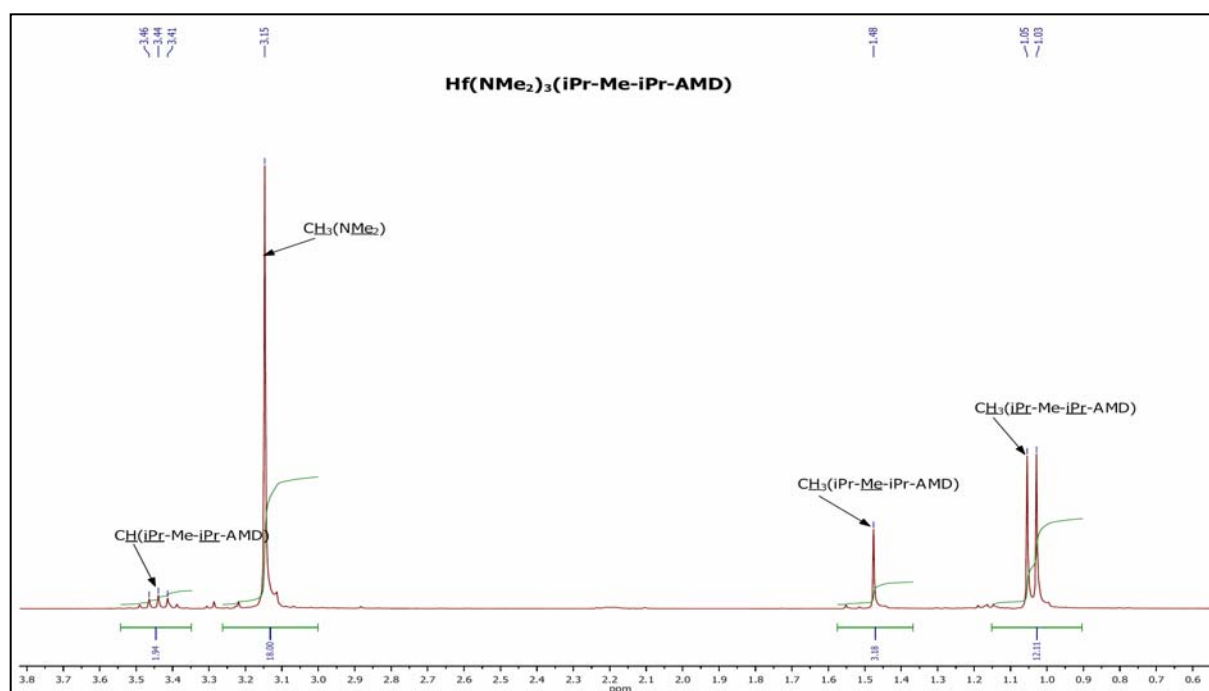
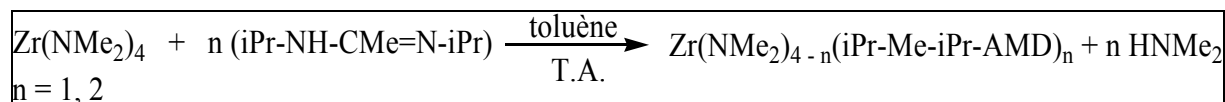


Figure 20 : RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3(\text{iPr-Me-iPr-AMD})$  (13)

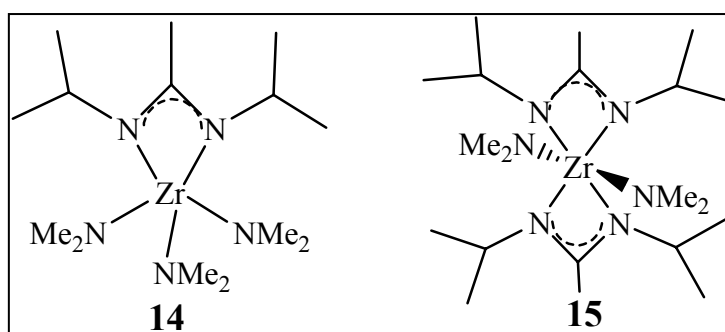
#### II.2.4/ Synthèse des amidinates à partir de $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$

Après avoir étudié l'effet de  $n$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  dans les complexes de formule générale  $\text{Hf}(\text{NR}_2)_{4-n}(\text{R}_2\text{-Me- R}_3\text{-AMD})_n$ , on a finalisé cette étude en étudiant l'effet du métal sur les propriétés physico-chimiques des complexes. On a remplacé l'hafnium par un élément du même groupe : le zirconium (Zr).

Ces études ont été effectuées avec le ligand N,N'-diisopropyl-acétamidine.  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3(\text{iPr-Me-iPr-AMD})$  (14) et  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (15) ont été synthétisés selon l'équation 6 avec des rendements élevés (94-95%) et caractérisés par IR et par RMN de proton (figure 21) et du carbone 13 (figure 22).



Équation 6 : Synthèse d'amido-amidinato de zirconium



# CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

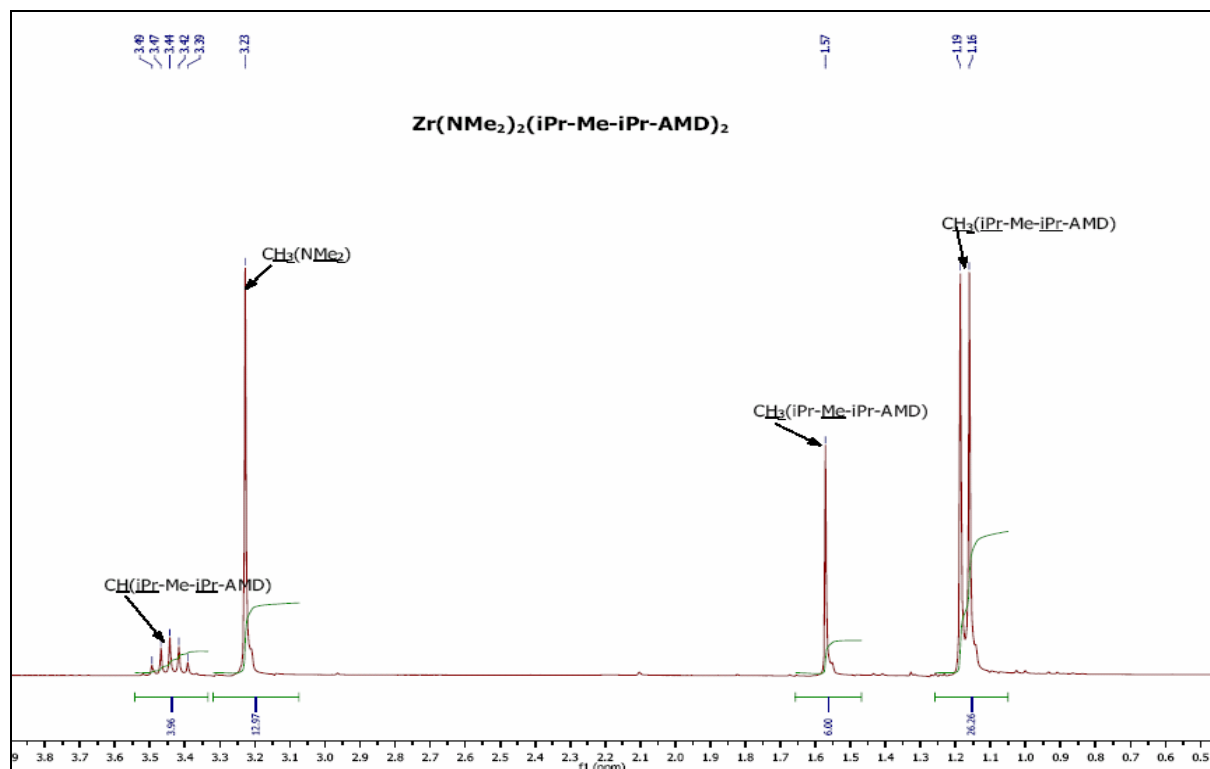


Figure 21 : RMN du proton de  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (15)

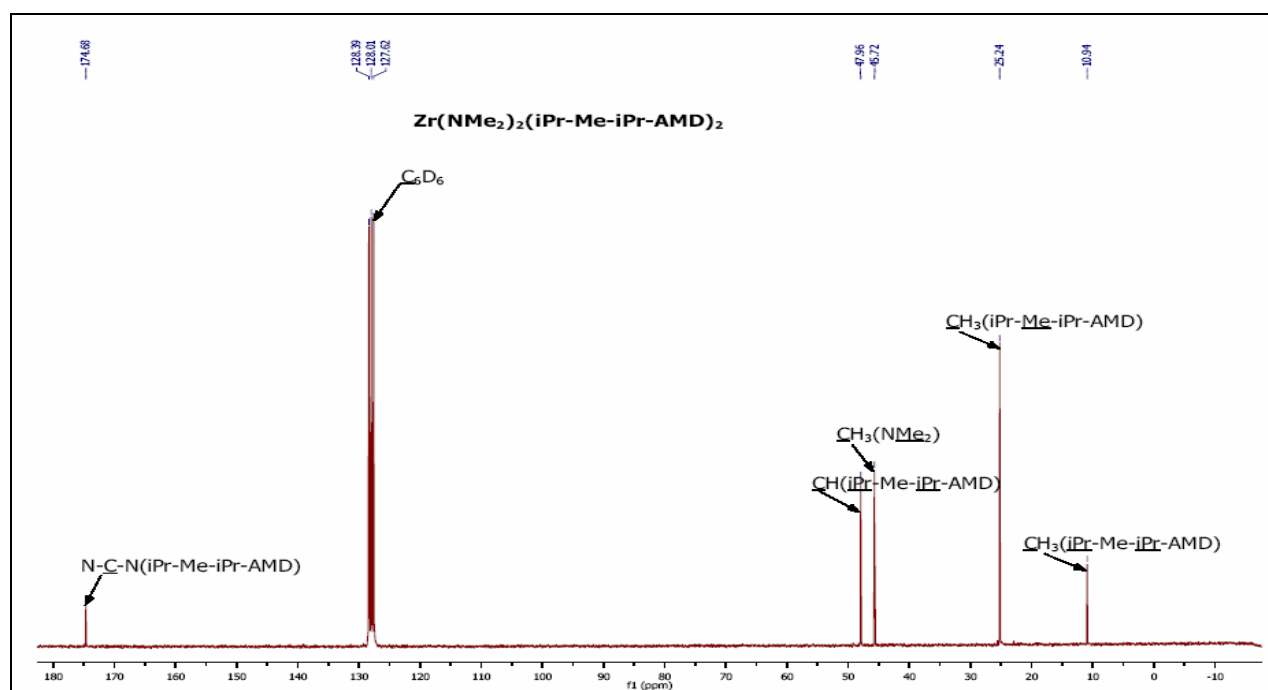


Figure 22 : RMN du carbone 13 de  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (15)

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

### II.2.5/ Synthèse des amidinates à partir de $Zr(NEtMe)_4$

Pour étudier l'effet du groupement R dans  $Zr(NR_2)_{4-n}(R'-Me-R''-AMD)_n$ , on a choisi  $Zr(NEtMe)_4$  comme produit de départ pour synthétiser les composés  $Zr(NEtMe)_3(iPr-Me-iPr-AMD)$  (**16**) et  $Zr(NEtMe)_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$  (**17**). Ils ont été obtenus avec des rendements élevés et caractérisés par RMN du proton et de carbone 13 et par IR. **16** est une huile jaune tandis que **17** est un solide blanc. **16** et **17** sont solubles dans le plupart des solvants organiques (toluène, pentane, hexane et diéthyléther).

La comparaison entre les deux spectres RMN du proton des deux complexes (figures 23 et 24) montre que le doublet du groupement iPr (1,02 ppm), le singulet du groupement méthyle (2,96 ppm) et le quadruplet du groupement éthyle (3,29 ppm) sont plus blindés dans le cas de mono-amidinate. Le groupement méthyle du ligand amidinate est moins affecté, ceci peut être expliqué par le fait qu'il est plus loin du métal.

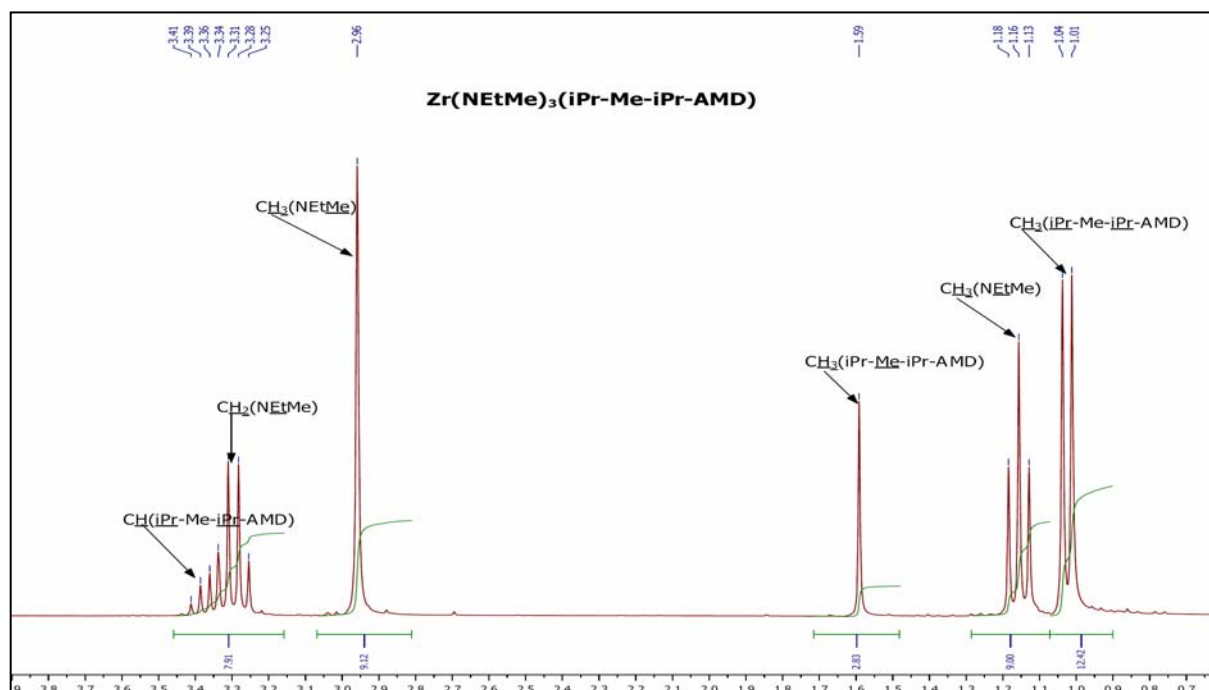
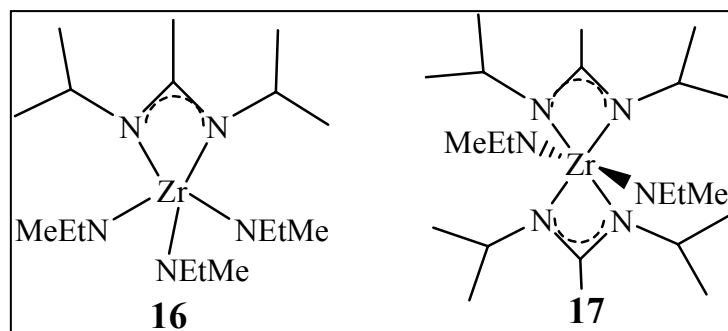


Figure 23 : RMN du proton de  $Zr(NEtMe)_3(iPr-Me-iPr-AMD)$  (**16**)

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

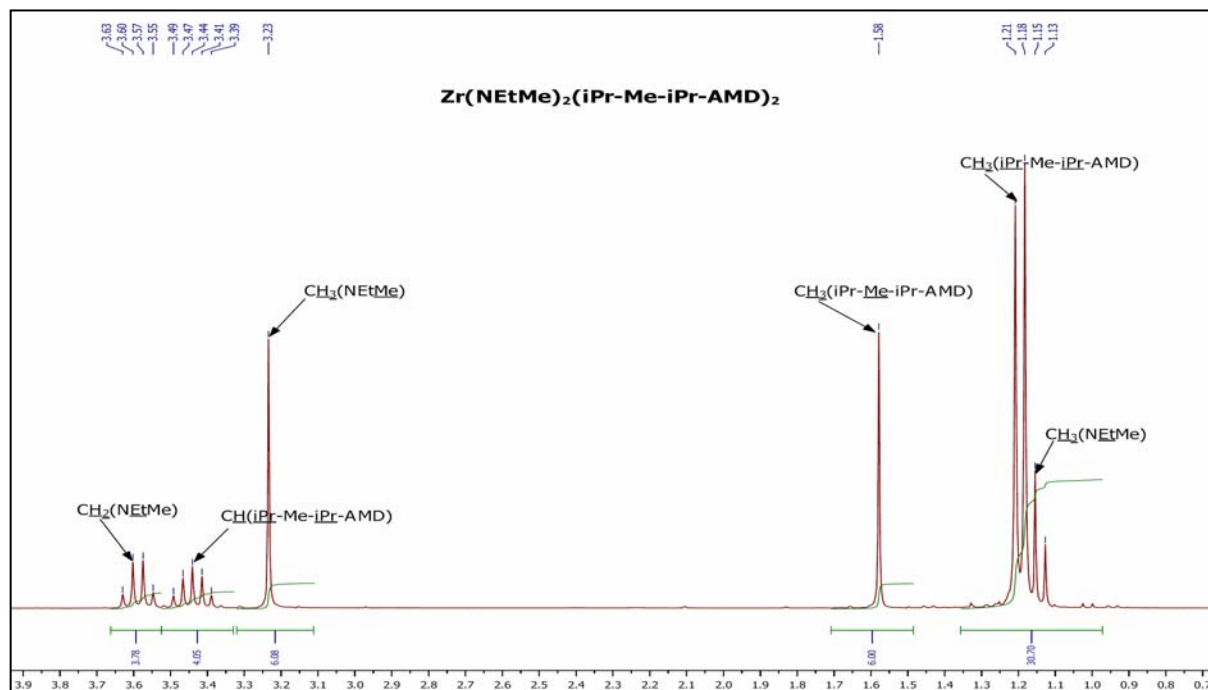


Figure 24: RMN du proton de  $\text{Zr}(\text{NEtMe})_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (17)

### II.3/ Comportement thermique des amidinates

*N.B. : Comme les analyses ATG de différents complexes ont été faites dans les mêmes conditions, elles seront comparées selon deux critères :*

- la pourcentage du résidu permettra d'estimer la stabilité thermique des complexes, plus le résidu est élevé plus la stabilité thermique du complexe est faible;
- l'allure de la courbe donnera une idée sur leur volatilité. Pour tous les complexes, on a remarqué une étape de sublimation qui précède la décomposition. Donc le début de perte de masse correspondra plutôt à une sublimation et ensuite on comparera la volatilité des complexes au travers de l'allure des courbes. Seuls les complexes sans Cl ont été testés.

Le premier complexe étudié est  $\text{HfMe}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (4). Le spectre ATG (figure 24) montre que le complexe 4 n'est pas stable thermiquement (résidu élevé). De plus, l'allure du thermogramme montre que le complexe se dégrade avant sublimation. Donc le complexe 4 n'apparaît pas un bon candidat en tant que précurseur pour former des couches par MOCVD.

L'analyse de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (7) par ATG montre qu'il est stable thermiquement, le résidu est relativement faible (12,2%). La comparaison avec les données obtenues pour  $\text{HfMe}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  montre que  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  est plus stable thermiquement (résidu de 12% au lieu de 37%) (figure 25).

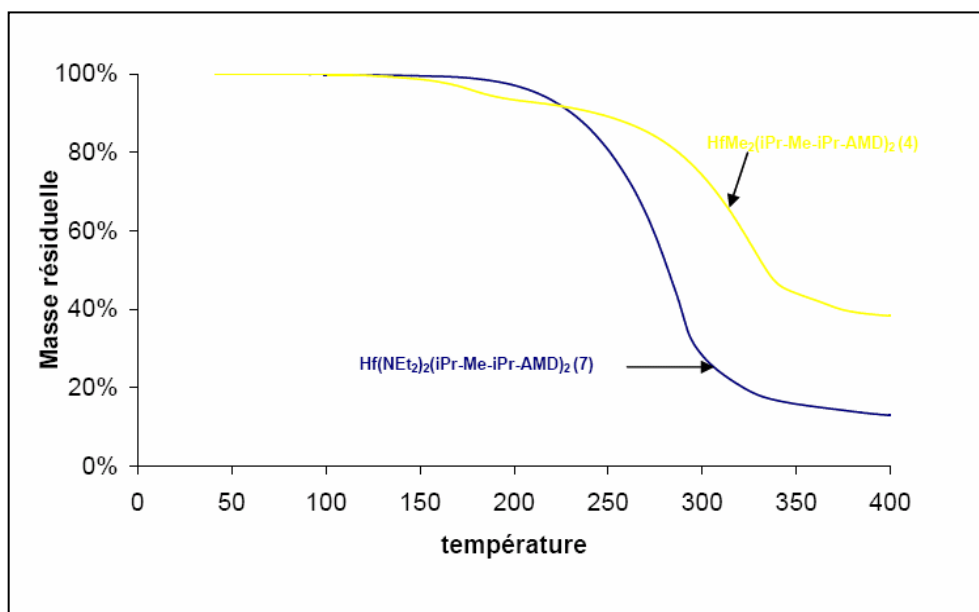


Figure 25 : Thermogrammes de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  et  $\text{HfMe}_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$

L'effet de  $R$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $n$  et  $M$  dans le complexe de formule général  $\text{Hf}(\text{NR}_2)_{4-n}(\text{R}'\text{-Me-R}''\text{-AMD})_n$  sur la volatilité et la stabilité thermique sera étudié en comparant le comportement thermique des différents complexes synthétisés.

### II.3.1/ Effet de $R_2$ et $R_3$ sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates ( $R = \text{Et}$ )

Le thermogramme de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{Et-Me-tBu-AMD})_2$  (**8**) montre une stabilité thermique moyenne (résidu 16,5 %) et un intervalle de température important entre le début de la perte de masse (vers 150°C) et la décomposition (vers 280°C) (figure 26).

Afin d'étudier l'effet de  $R_2$  et  $R_3$  sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates synthétisés à partir de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ , nous avons comparé les résultats en analyse thermogravimétrique de trois produits :  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Me-iPr-AMD})_2$  (**7**),  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{Et-Me-tBu-AMD})_2$  (**8**) et  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Me-tBu-AMD})$  (**9**) (figure 26). Ces résultats nous conduisent aux conclusions suivantes :

- Le complexe mono-amidinate (**9**) est plus volatil que les composés di-amidinates (**7** et **8**), ceci peut être expliqué par la masse molaire plus faible de **9** par rapport à **7** et **8**.
- Le di-amidinate symétrique (**7**) ( $R_2 = R_3 = \text{iPr}$ ) est plus volatil et plus stable thermiquement que le di-amidinate asymétrique (**8**) ( $R_2 = \text{Et}$ ,  $R_3 = \text{tBu}$ ) de même masse molaire.

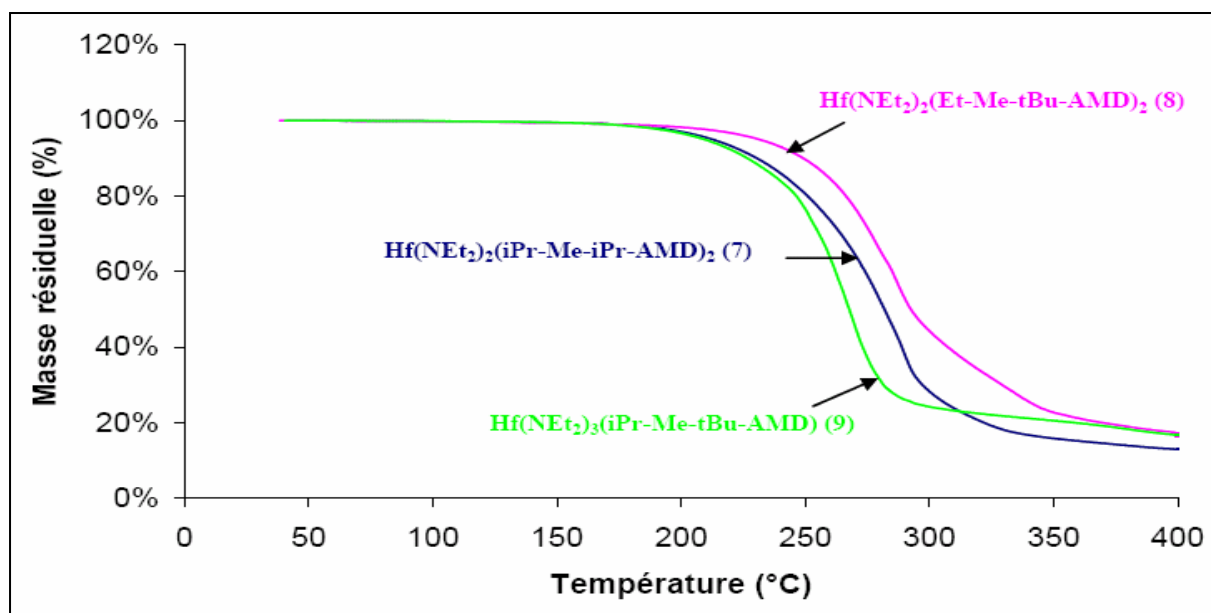


Figure 26 : Effet de R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidates (7-9) (R = Et)

### II.3.2/ Effet de R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidates

(R = Me, n = 2)

Pour étudier l'effet de R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> dans les complexes de formule générale Hf(NR<sub>2</sub>)<sub>4-n</sub>(R'-Me-R''-AMD)<sub>n</sub> pour R = Me et n = 2, on a comparé le comportement thermique de trois complexes : Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**10**), Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (**12**) et Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (**11**) (figure 27). Les résultats montrent que les 3 complexes possèdent à peu près la même volatilité. Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> possède une volatilité un peu plus importante que les deux autres.

Le spectre ATG de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (**11**) montre une bonne stabilité thermique (résidu 10,7 %). Celui de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (**12**) montre qu'il possède une très bonne stabilité thermique (résidu 7,1 %). Les données ATG de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**10**) montrent qu'il est le plus stable thermiquement des trois complexes (résidu 3,7%) (figure 27). L'intervalle de température entre le début de la perte de masse (sublimation, 150°C) et la décomposition (300°C) est élevée.

De ces résultats, on peut tirer deux conclusions :

- Pour la même masse molaire, les amidates symétriques (R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub>) sont plus stables thermiquement que les amidates dissymétriques (R<sub>2</sub> ≠ R<sub>3</sub>).
- Plus R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont encombrés, plus les complexes sont volatils.

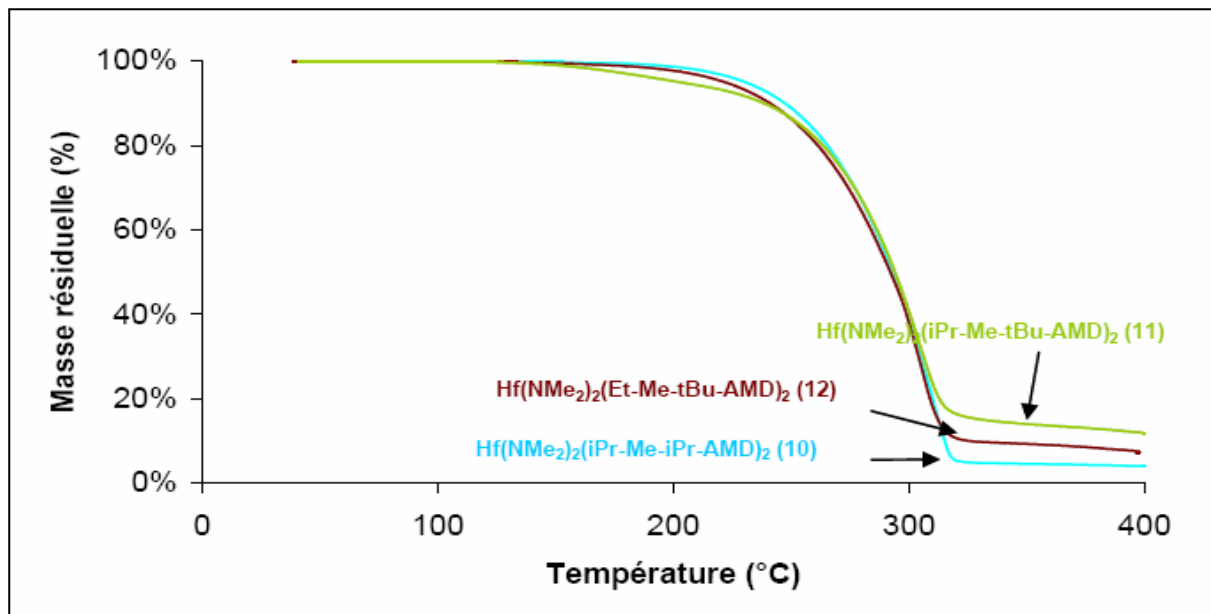


Figure 27: Effet de  $R_2$  et  $R_3$  sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidates (10-12) ( $R = Me$ )

**II.3.3/ Effet de R sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidates ( $R_2 = R_3 = iPr, n = 2$ )**

La comparaison entre  $Hf(NMe_2)_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$  (10) et  $Hf(NEt_2)_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$  (7) (figure 28) montre que 7 est plus volatil que 10 mais moins stable thermiquement.

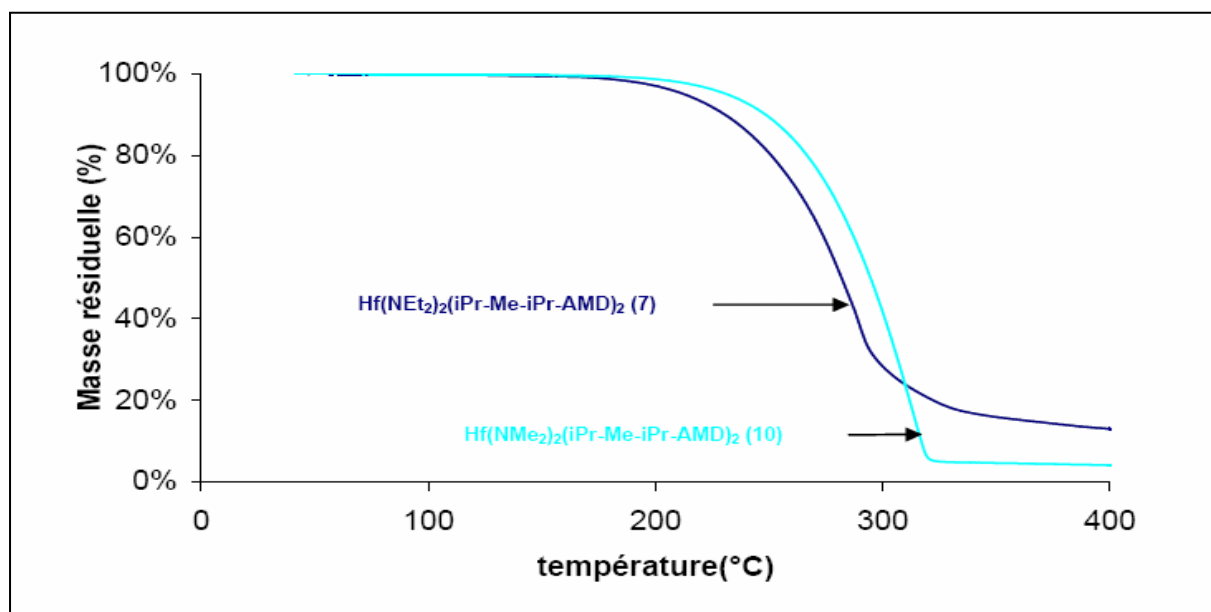


Figure 28 : Effet de R sur la volatilité et la stabilité thermique des di-amidates ( $R_2 = R_3 = iPr, n = 2$ )



## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

La conclusion générale de cette étude est, d'après les parties II.3.1, II.3.2 et II.3.3, que l'utilisation des groupements R, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> encombrants améliorent la volatilité mais rend les complexes moins stables thermiquement.

### II.3.4/ Effet de n et M sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates (R = Me, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = iPr)

Comme Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**10**), Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**15**) est très stable thermiquement (résidu 3,7%) mais moins volatile que le complexe d'hafnium.

Les mono-amidates Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**13**) et Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**14**) sont moins stables que les di-amidates (résidu 12,6 et 12,9%) mais plus volatils (figure 29).

La comparaison des spectres ATG des mono- et des di-amidates d'hafnium d'une part et des mono- et di-amidates de zirconium de l'autre (figure 29) donne les conclusions suivantes :

- Les mono-amidates (n = 1) sont moins stables thermiquement que les di-amidates (n = 2), ceci est expliqué par la fragilité de la liaison M-N dans le cas de ligand amido par rapport au ligand amidato.
- En comparant le centre métallique, on attend un résidu plus élevé pour les complexes d'hafnium (masse atomique de Hf > masse atomique de Zr). On trouve que les complexes d'hafnium sont plus stables thermiquement (résidu amidates d'Hf < résidu amidates de zirconium).
- Les mono-amidates (n = 1) sont plus volatiles que les di-amidates (n = 2).

### II.3.5/ Effet de R sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates (R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = iPr)

Dans cette partie, on a étudié l'effet de deux groupements R différents (Et,Me au lieu de Me,Me) sur la volatilité et la stabilité thermique des complexes.

Les spectres ATG de Zr(NEtMe)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**16**) Zr(NEtMe)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-AMD) (**17**) montrent qu'ils possèdent une stabilité thermique plus faible que Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**15**) (résidu 11,6% et 20,3% respectivement). Par contre, ils sont plus volatiles que ces analogues avec R = Me (figure 30).

La conclusion de cette partie est :

- Les mono-amidates sont plus volatiles que les diamidates (confirme les exemples précédents).

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

En partant de  $Zr(NEtMe)_4$ , on remarque que les produits synthétisés sont plus volatiles mais moins stables thermiquement que dans le cas où  $R = Me$ .

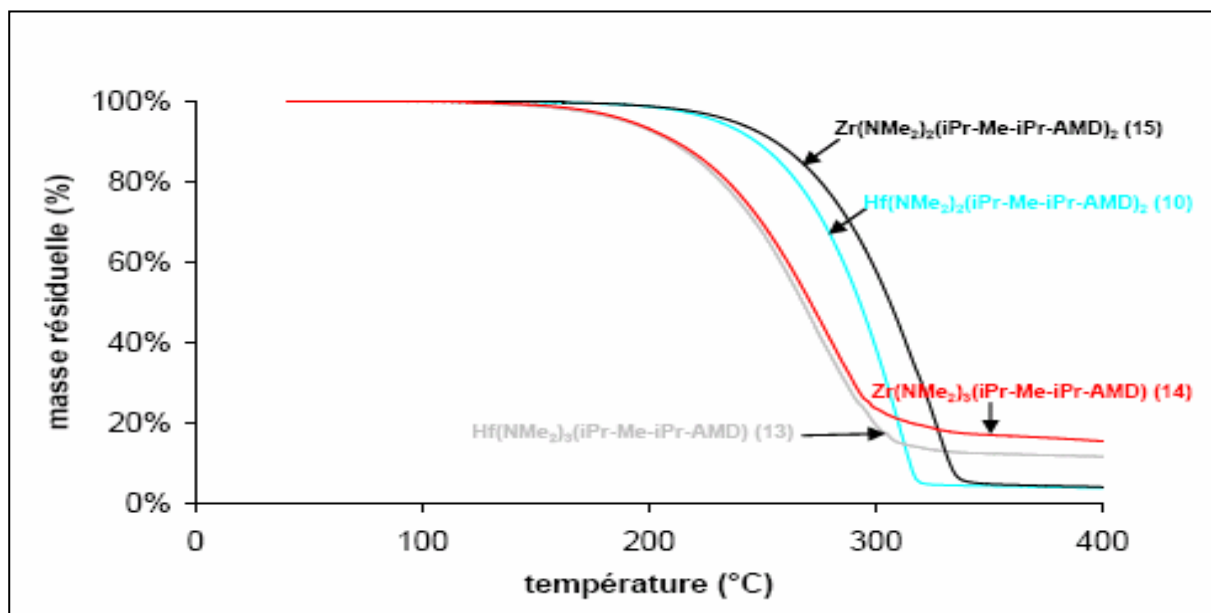


Figure 29: Effet de n et M sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates ( $R = Me$ ,  $R_2 = R_3 = iPr$ )

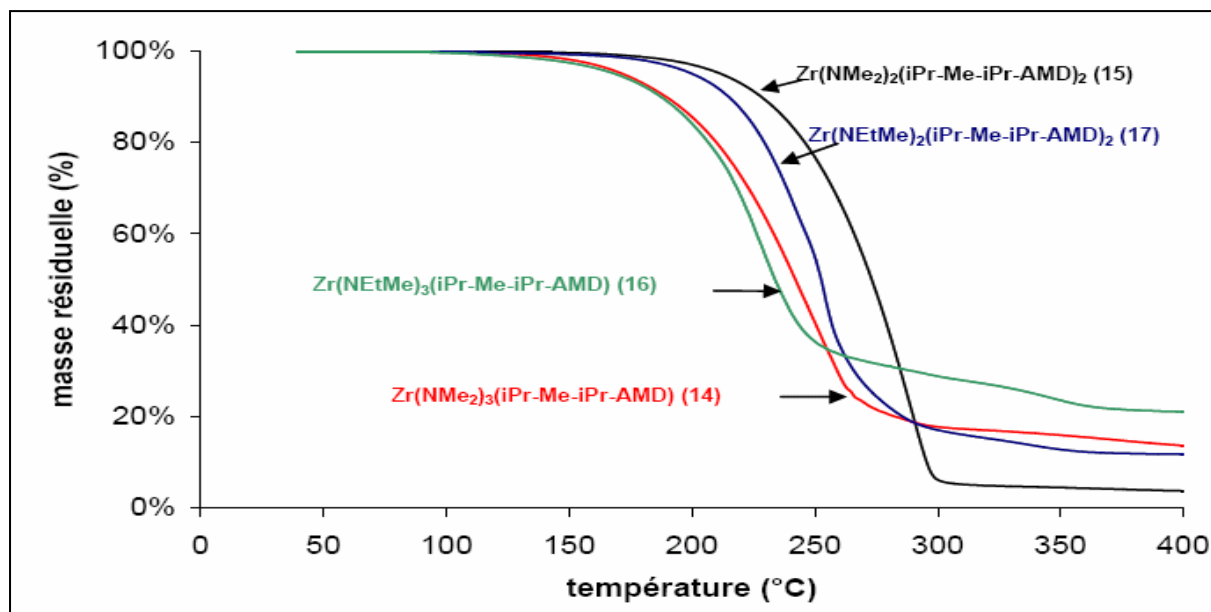


Figure 30: Effet de R sur la volatilité et la stabilité thermique des amidinates ( $R_2 = R_3 = iPr$ )

### II.3.6/Comparaison amidinates et guanidates

Les travaux de Devi et al donnent une étude détaillée structurale et thermique de guanidates d'hafnium <sup>[83]</sup>. Ces complexes sont isolés et caractérisés par RMN du proton, analyse élémentaire et par diffraction de rayon X sur monocristal. Nous nous intéressons

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

surtout aux spectres ATG de ces complexes (figure 31) pour faire une comparaison entre guanidines et amidines d'hafnium. La comparaison montre que dans les mêmes conditions, et pour le même groupement amido, les amidines sont plus stables thermiquement que les guanidines (12,2 et 3,7 % de résidu contre 22 et 38 %) mais les guanidines apparaissent plus volatiles.

Des comparaisons entre les complexes amidines et des nouveaux complexes guanidines seront discutées dans le chapitre suivant.

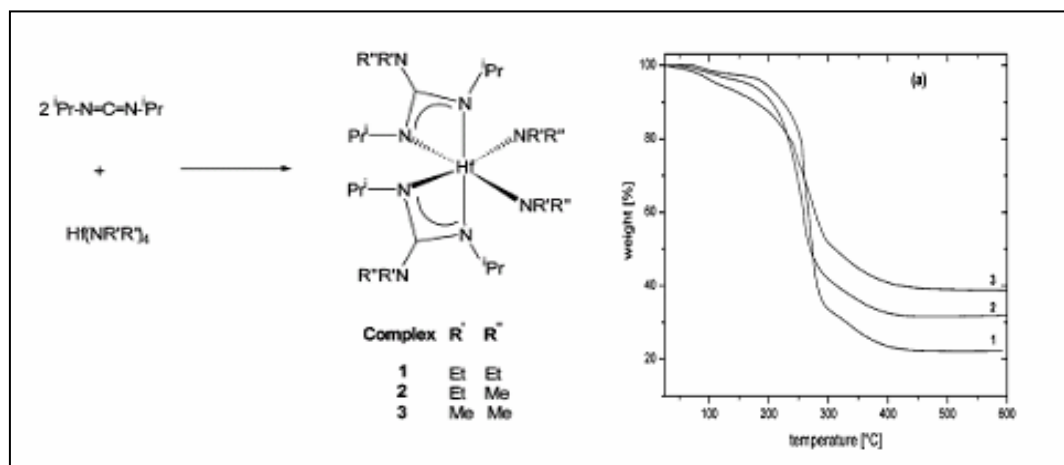


Figure 31: ATG de guanidines d'hafnium <sup>[83]</sup>

### III/ PARTIE EXPERIMENTALE

#### III.1/ Synthèses des ligands amidines

##### Synthèse de N,N'-diisopropyl-acétamidine (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = iPr)

22 ml d'une solution de MeLi 1,6M (35.34 mmol) sont ajoutés à une solution diisopropylcarbodiimide (4.46g, 35.34 mmol, 35 ml Et<sub>2</sub>O) à -40°C. On laisse la réaction sous agitation à température ambiante. 0.64 ml de H<sub>2</sub>O (35.5 mmol) sont ajoutés à 0°C, un précipité blanc se forme (LiOH). 2 spatules de MgSO<sub>4</sub> sont ajoutées pour éliminer l'eau en excès. Le solvant est éliminé par distillation et le ligand est récupéré sous forme d'un liquide incolore par distillation sous vide dynamique à 50°C (m = 2.27 g, rendement : 48%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.07 {12H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.17 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-NH-C(Me)=N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, 1.79 {3H, singulet, iPr-NH-C(CH<sub>3</sub>)=N-iPr}, 3.64 {2H, singulet large, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-NH-C(Me)=N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

### Synthèse de N,N'éthyl-tert-butyl-acétamidine (R = Et, R' = tBu)

Le N,N'éthyl-tert-butyl-acétamidine est synthétisé selon le même mode opératoire que précédemment (rendement : 60%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.09 {3H, triplet, J<sup>3</sup> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-C(Me)=N-tBu}, 1.32 {9H, singulet, Et-NH-C(Me)=N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 1.76 {3H, singulet, Et-NH-C(CH<sub>3</sub>)=N-tBu}, 3.17 {2H, quadriplet, J<sup>3</sup> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-C(Me)=N-tBu}.

### Synthèse de N,N'isopropyl-tert-butyl-acétamidine (R = iPr, R' = tBu)

Le isopropyl-tert-butyl-acétamidine est synthétisé selon le même mode opératoire que précédemment (rendement : 70%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.02 {6H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.18 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-NH-C(Me)=N-tBu}, 1.31 {9H, singulet, iPr-NH-C(Me)=N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 1.71 {3H, singulet, iPr-NH-C(CH<sub>3</sub>)=N-tBu}, 3.42 {1H, septiplet, J<sup>3</sup> = 6.17 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-NH-C(Me)=N-tBu}.

## III.2/ Synthèses des amidinates à partir de HfCl<sub>4</sub>

### Synthèse du bis (N,N'diisopropyl-acétamidinato)dichlorure d'hafnium :

#### HfCl<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (3)

Le N,N'-diisopropyl-acétamidinato-lithium est préparé par addition de MeLi (5.65 ml, 9 mmol) à une solution de diisopropylcarbodiimide (1.14 g, 9 mmol) dans 30 ml d'Et<sub>2</sub>O à -30°C. Après 6 h d'agitation à température ambiante, Li(iPr-Me-iPr-AMD) est ajouté goutte à goutte à une suspension de HfCl<sub>4</sub> (1.82g, 5.6 mmol, 15ml Et<sub>2</sub>O). Une suspension blanche est obtenue. Après 24 h, LiCl est isolé par filtration, le filtrat est concentré et un solide blanc est isolé (2 g, 85%). Le produit isolé est soluble dans le diéthyléther, le toluène et l'hexane.

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.25 {24H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.48 Hz, HfCl<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 2.06 {6H, singulet, HfCl<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 3.83 {4H, septuplet, J<sup>3</sup> = 6.48 Hz, HfCl<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1651 F, 1589 f (νC=N), 1464 F, 1376 F, 1344 F, 1312 F, 1261 f, 1226 m, 1217 F, 1172 F, 1155 F 1126 F, 1075 f, 1062 m, 1015 m, 969 f, 927 f, 888 f, 856 f, 812 m, 763 m, 737 m, 678 f, 664 f, 617 m (νC-C), (νC-N), 573 m, 547 m, 468 f, 448 f, 416 f (νHf-Cl), (νHf-N).

Analyse élémentaire calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>HfN<sub>4</sub>: C 36.13, H 6.44, N 10.53

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

Analyse élémentaire pratique pour  $C_{16}H_{34}Cl_2HfN_4$ : C 36.44, H 6.70, N 10.25.

### Synthèse du bis (N,N'-diisopropyl-acétamidinato)diméthyl d'hafnium :

#### HfMe<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (4)

1.75 ml de MeLi 1.6 M dans Et<sub>2</sub>O (2.65 mmol) sont ajoutés à une solution de HfCl<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (690 mg, 1.3 mmol, 15 ml Et<sub>2</sub>O) à -30°C. La réaction est laissée sous agitation à température ambiante (formation d'une suspension blanche). Après 20 heures, le solvant est évaporé à sec et le produit est extrait avec 10 ml d'hexane. La solution est concentrée jusqu'à 1 ml, elle est mise à -18°C. Un solide blanc est isolé après cristallisation (m = 380 mg, rendement : 51%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_H$  0.57 {6H, singulet, Hf(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 1.23 {24H, doublet,  $J^3 = 6.47$  Hz, HfMe<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 1.50 {6H, singulet, HfMe<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 3.51 {4H, septuplet,  $J^3 = 6.48$  Hz, HfMe<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>) : 1655 m (νC=N), 1516 m, 1336 F, 1308 F, 1263 m, 1210 F, 1168 F, 1156 F, 1124 F, 1075 w, 1055 w, 1010 m, 966 m, 935 m, 887 m, 843 w, 810 w, 769 m, 680 w, 621 w (νC-C), (νC-N), 576 w, 548 w, 503 w, 465 w, 425 f (νHf-C), (νHf-N).

### Synthèse du tris (N,N'-diisopropyl-acétamidinato)chlorure d'hafnium :

#### [HfCl(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>3</sub>]<sub>m</sub> (5)

Le N,N'-diisopropyl-acétamidinato-lithium est préparée par addition de MeLi (13 ml, 20.7 mmol) à une solution de diisopropylcarbodiimide (2.62 g, 20.7 mmol) dans 30 ml d'Et<sub>2</sub>O à -30°C. Après 6 h d'agitation à température ambiante, une suspension de HfCl<sub>4</sub> (1.66g, 5.19 mmol) est ajoutée lentement en 2 portions (formation d'une suspension blanche). Après 17 heures, LiCl est isolé par filtration et le produit est récupéré sous forme d'un solide jaune après évaporation du solvant (m = 3.04 g, rendement : 92%). Le produit isolé est soluble dans le diéthyléther, le toluène et l'hexane.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>) : 1654 F, 1576 F (νC=N), 1510 F, 1380 F, 1339 F, 1313 F, 1264 F, 1212 F, 1175 F, 1122 F, 1068 m, 1056 m, 1012 F, 938 m, 903 m, 844 f, 811 m, 783 m, 764 f, 694 m, 680 f, 620 m (νC-C), (νC-N), 578 f, 548 m, 494 f, 462 f, 423 f, 410f (νHf-Cl), (νHf-N).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_H$  0.9-1.4 {36H, plusieurs doublets, HfCl(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>3</sub>}, 1.5-1.7 {9H, plusieurs singulets, HfCl(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)<sub>3</sub>}, 3.2-4.2 {6H, plusieurs septuplet, HfCl<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>3</sub>}.

Analyse élémentaire calculé pour C<sub>24</sub>H<sub>51</sub>ClHfN<sub>6</sub>: C 45.21, H 8.06, N 13.18.

Analyse élémentaire pratique pour C<sub>24</sub>H<sub>51</sub>ClHfN<sub>6</sub>: C 45.08, H 8.3, N 13.10.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

### Synthèse du bis (triméthylsilylamido)(N,N'-diisopropyl-acétamidinato) chlorohafnium : HfCl[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[iPr-Me-iPr-AMD] (6)

Le N,N'-diisopropyl-acétamidinato-lithium est préparée par addition de MeLi (2.2ml, 3.52 mmol) à une solution de diisopropylcarbodiimide (449mg, 3.55 mmol) dans 7 ml d'Et<sub>2</sub>O à -30°C, la réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 6 h. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de Hf[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (999 mg, 1.75 mmol, 18ml Et<sub>2</sub>O). Une suspension blanche est obtenue. Après 17 heures, LiCl est isolé par filtration, la solution est concentrée (1/4). Le produit est récupéré sous forme des cristaux incolores à -18°C (m = 658 mg, rendement : 56%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 0.3 {36H, singulet, HfCl[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[iPr-Me-iPr-AMD]}, 1.25 {12H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.48 Hz, HfCl[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD]}, 1.96 {3H, singulet, HfCl[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD]}, 3.87 {2H, septiplet, J<sup>3</sup> = 6.41 Hz, HfCl[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD]}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>) : 1654 m (νC=N), 1473 F, 1390 F, 1362 F, 1319 F, 1301 m, 1250 F (νN-Si), 1223 m, 1177 m, 1137 f, 1129 m, 1050 f, 1017 m, 930 F, 897 F, 853 F, 785 F, 761 m, 700 m, 668 F, 632 m, 618 m (νC-C), (νC-N), 572 m, 546 m, 495 f, 458 f (νHf-Cl), (νHf-N).

### III.3/ Synthèse des amidinates à partir de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> et Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

#### Synthèse de bis (N,N'-diisopropyl-acétamidinato) bis (diéthylamido)hafnium : Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (7)

Deux équivalents de N,N'-diisopropyl-acetamidine (1.078 g, 7.7 mmol) dans 10 ml de toluène sont ajoutés à une solution Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (1.756 g, 3.76 mmol) dans 20 ml de toluène. La réaction est légèrement exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 19 heures, le solvant est évaporé à sec sous vide. Le produit est extrait avec 20 ml de pentane. Après évaporation de solvant, un solide blanc est obtenu (m = 2.13 g, rendement : 94%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 1.16 {24H, doublet, J<sup>3</sup> = 7 Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}; 1.27 {12H, triplet, J<sup>3</sup> = 6.9 Hz, Hf(N((CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub>}; 1.44, 1.52 {6H, 2 singulet, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)<sub>2</sub>}; 3.53 {8H, quadruplet, J<sup>3</sup> = 7 Hz, Hf(N((CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub>}; 3.7 {4H, multiplet, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1653 m, 1625 f ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), 1510 F, 1413 F, 1366 F, 1346 F, 1310 m, 1278 m, 1216 F, 1206 F, 1177 F, 1146 F, 1123 m, 1104 m, 1062 m, 1039 m, 1003 F, 941 m, 916 f, 874 F, 811 m, 792 m, 684 f, 622 m ( $\nu\text{C}-\text{C}$ ), ( $\nu\text{C}-\text{N}$ ), 575 m, 548 f, 489 f, 418 f ( $\nu\text{Hf}-\text{N}$ ).

### Synthèse du bis-(N,N'éthyl-tert-butyl-acétamidinato) bis-(diéthylamido)hafnium : **Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (8)**

2 équivalents de N,N'éthyl-tert-butyl-acétamidine (573 mg, 4.06 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (880 mg, 1.85 mmol) dans 15 ml de toluène. La réaction est légèrement exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 22 heures, le solvant est évaporé à sec sous vide. Le produit est extrait avec 15 ml de pentane. Après évaporation du solvant, une poudre blanche est obtenue (m = 1.023 g, rendement : 90%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{H}}$  1.12 {12H, triplet,  $J^3 = 6.88$  Hz, Hf(N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 1.13 {6H, triplet,  $J^3 = 7.05$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 1.3 {18H, singulet, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 1.62 {6H, singulet, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-(CH<sub>3</sub>)-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 3.41 {4H, quadruplet,  $J^3 = 6.97$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 3.66 {8H, multiplet,  $J^3 = 6.84$  Hz, Hf(N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{C}}$  14.42 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 15.44 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-(CH<sub>3</sub>)-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 17.81 {Hf(N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 31.91 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 40.8 {Hf(N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 51.32 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 173.76 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N-C-N'-AMD)<sub>2</sub>}.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1656 m ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), 1513 F, 1504 F, 1484 F, 1360 F, 1337 F, 1274 m, 1231 m, 1216 F, 1186 F, 1150 F, 1089 m, 1069 m, 1032 m, 1004 F, 914 f, 894 f, 877 m, 880 m, 829 m, 793 m, 782 m, 762 f, 622 m ( $\nu\text{C}-\text{C}$ ), ( $\nu\text{C}-\text{N}$ ), 575 m, 491 m, 442 f, 418 f ( $\nu\text{Hf}-\text{N}$ ).

### Synthèse du mono (N,N'isopropyl-tert-butyl-acétamidinato) tris (diéthylamido)hafnium : **Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-tBu-AMD) (9)**

Deux équivalents de N,N'isopropyl-tert-butyl-acétamidine (725 mg, 4.677 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (1.054 mg, 2.25 mmol) dans 10 ml de toluène. La réaction est légèrement exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Le produit est extrait avec 20 ml de pentane. Après évaporation du solvant, un solide blanc est obtenu (m = 1.153 g, rendement : 90%).

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{H}}$  1.18 {6H, doublet,  $J^3 = 6.5$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-tBu-AMD)}, 1.29 {18H, triplet,  $J^3 = 7$  Hz, Hf(N((CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)}, 1.30 {9H, singulet, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)}, 1.66 {3H, singulet, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-CH<sub>3</sub>-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 3.58 {12H, quadruplet,  $J^3 = 7$  Hz, Hf(N((CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)}, 3.57 {1H, multiplet,  $J^3 = 6.5$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-tBu-AMD)}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1655 m, 1631 f (νC=N), 1518 F, 1406 F, 1363 F, 1296 m, 1279 m, 1260 f, 1218 F, 1182 F, 1151 F, 1125 m, 1100 m, 1065 m, 1044 m, 1030 F, 1003 F, 959 f, 873 F, 8146 F, 789 F, 762 m, 686 f, 640 m (νC-C), (νC-N), 575 F, 489 m, 439 f, 420 f (νHf-N).

### Synthèse du bis-(N,N'-diisopropyl-acétamidinato) bis (diméthylamido)hafnium :

#### Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (10)

Deux équivalents de N,N'-diisopropyl-acetamidine (670 mg, 4.78 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (805 mg, 2.28 mmol) dans 15 ml de toluène. La réaction est légèrement exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Une poudre blanche est obtenue (m = 1.2 g, rendement : 96%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{H}}$  1.16 {24H, doublet,  $J^3 = 6.34$  Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 1.55 {6H, singulet, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 3.28 {12H, singulet, Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 3.57 {4H, septuplet,  $J^3 = 6.39$  Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{C}}$  10.89 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 24.87 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 45.54 {Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 47.59 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 174.17 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N-C-N'-AMD)<sub>2</sub>}..

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1654 m, 1617 f (νC=N), 1511 F, 1480 F, 1360 F, 1342 F, 1315 F, 1242 m, 1213 F, 1175 F, 1141 F, 1128 F, 1089 m, 1079 m, 1057 m, 1014 m, 962 F, 950 F, 890 m, 845 f, 825 f, 809 m, 619 m (νC-C), (νC-N), 570 m, 547 m, 522 m, 464 f, 422 f (νHf-N).

### Synthèse du bis-(N,N'-isopropyl-tert-butyl-acétamidinato) bis (diméthylamido)hafnium

#### : Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (11)

Deux équivalents de N,N'-isopropyl-tert-butyl-acetamidine (596 mg, 3.845 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (640 mg, 1.8 mmol) dans 12 ml de toluène. Une légère augmentation de la température est détectée indiquant une réaction exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 67 heures, le solvant est



## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

éaporé sous vide. Le produit est extrait avec 15 ml de pentane. Après évaporation du solvant, un solide blanc est obtenu ( $m = 1.03$  g, rendement : 94%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_H$  1.28 {12H, doublet,  $J^3 = 6.6$  Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 1.34 {18H, singulet, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 1.77 {6H, singulet, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 3.33 {12H, singulet, Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 3.67 {2H, multiplet,  $J^3 = 6.6$  Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_C$  16.11 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 24.78 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 33.67 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 42.25 {Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 46.10 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 47.52 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 174.71 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N-C-N'-AMD)<sub>2</sub>}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>) : 1656 m, 1629 f (νC=N), 1500 F, 1413 F, 1363 F, 1341 F, 1314 m, 1232 F, 1218 F, 1175 F, 1141 m, 1128 F, 1065 m, 1056 m, 1032 m, 1004 m, 961 F, 948 F, 887 m, 846 f, 815 m, 761 m, 683 m, 641 m (νC-C), (νC-N), 578 m, 524 m, 476 f, 440 m (νHf-N).

### Synthèse du bis-(N,N'-éthyl-tert-butyl-acétamidinato) bis (diméthylamido)hafnium :

#### Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub> (12)

Deux équivalents de N,N'-éthyl-tert-butyl-acétamidine (780 mg, 5.54 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (1 g, 2.8 mmol) dans 15 ml de toluène. La réaction est exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Une poudre blanche est obtenue ( $m = 1.45$  g, rendement : 94%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_H$  1.10 {6H, triplet,  $J^3 = 7.14$  Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 1.27 {18H, singulet, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 1.69 {6H, singulet, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-(CH<sub>3</sub>)-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 3.28 {4H, quadruplet,  $J^3 = 7.14$  Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 3.30 {12H, singulet, Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_C$  15.53 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 17.73 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-(CH<sub>3</sub>)-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 32.06 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 40.98 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 44.08 {Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-tBu-AMD)<sub>2</sub>}, 51.43 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 174.66 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N-C-N'-AMD)<sub>2</sub>}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>) : 1657 m (νC=N), 1505 F, 1363 F, 1337 F, 1302 f, 1280 f, 1232 F, 1218 F, 1166 m, 1136 m, 1072 f, 1059 m, 1032 m, 1013 m, 960 F, 947 F, 885 f, 824 m, 784 m, 765 f, 624 m (νC-C), (νC-N), 578 m, 562 f, 522 m, 480 f, 440 f, 420 f (νHf-N).

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

### Synthèse du mono-(N,N'-diisopropyl-acétamidinato) tris (diméthylamido)hafnium :

#### Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-AMD) (13)

Un équivalent de N,N'-diisopropyl-acétamidine (391 mg, 2.75 mmol) dans 5 ml de toluène est ajouté à une solution de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (990 mg, 2.79 mmol) dans 15 ml de toluène à 0°C. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Le produit est extrait avec 15 ml de pentane. Après évaporation du solvant, une huile incolore est obtenue (m = 1.15 g, rendement : 93%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 1.04 {12H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.37 Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}, 1.47 {3H, singulet, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)}, 3.15 {18H, singulet, Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)}, 3.44 {2H, septuplet, J<sup>3</sup> = 6.38 Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ<sub>C</sub> 10.82 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}, 24.89 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)}, 42.5 {Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)}, 47.8 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}, 175.63 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(N-C-N'-AMD)}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>) : 1650 m, 1620 f (νC=N), 1513 F, 1415 F, 1359 F, 1340 F, 1312 F, 1241 m, 1219 F, 1172 F, 1142 F, 1128 F, 1089 m, 1057 m, 1016 m, 963 F, 947 F, 905 f, 877 m, 847 f, 811 m, 754 m, 619 m (νC-C), (νC-N), 570 m, 529 m, 460 f (νHf-N).

### III.4/ Synthèse des amidinates à partir de Zr(NEtMe)<sub>4</sub> et Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

### Synthèse du mono-(N,N'-diisopropyl-acétamidinato) tris (diméthylamido)zirconium :

#### Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-AMD) (14)

Un équivalent de N,N'-diisopropyl-acétamidine (272 mg, 1.93 mmol) dans 3 ml de toluène est ajouté à une solution de Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (502 mg, 1.88 mmol) dans 10 ml de toluène à 0°C. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Le produit est extrait avec 15 ml de pentane. Après évaporation du solvant, une huile jaune claire est obtenue (m = 630 mg, rendement : 95%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 1.17 {12H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.34 Hz, Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}, 1.49 {3H, singulet, Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)}, 3.11 {18H, singulet, Zr(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)}, 3.35 {2H, septuplet, J<sup>3</sup> = 6.33 Hz, Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_C$  10.29 {Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}, 22.81 {Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)}, 42.45 {Zr(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)}, 47.6 {Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}, 175.43 {Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(N-C-N'-AMD)}..

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1651 f (νC=N), 1508 F, 1420 F, 1360 F, 1341 F, 1315 F, 1274 m, 1238 m, 1215 F, 1174 m, 1142 F, 1124 F, 1055 m, 1016 m, 958 F, 940 F, 900 f, 879 f, 823 f, 808 m, 637 f, 620 m (νC-C), (νC-N), 568 m, 539 m, 526 m, 471 f, 421 f (νHf-N).

### Synthèse du bis-(N,N'-diisopropyl-acétamidinato) bis (diméthylamido)zirconium :

#### Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (15)

Deux équivalents de N,N'-diisopropyl-acétamidine (846 mg, 5.99 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (790 mg, 2.95 mmol) dans 15 ml de toluène. La réaction est légèrement exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Après extraction avec 15 ml de pentane, une poudre blanche est obtenue (m = 1.21 g, rendement : 94%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_H$  1.17 {24H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.39 Hz, Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 1.57 {6H, singulet, Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 3.23 {12H, singulet, Zr(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 3.47 {4H, septiplet, J<sup>3</sup> = 6.39 Hz, Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_C$  10.92 {Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 25.22 {Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-CH<sub>3</sub>-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 45.70 {Zr(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub>}, 47.95 {Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)<sub>2</sub>}, 174.67 {Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N-C-N'-AMD)<sub>2</sub>}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1655 m, 1617 f (νC=N), 1508 F, 1414 F, 1359 F, 1342 F, 1313 F, 1264 m, 1239 m, 1200 F, 1174 F, 1139 F, 1125 F, 1056 m, 1014 m, 956 F, 948 F, 842 f, 824 f, 806 m, 668 f, 618 m (νC-C), (νC-N), 568 m, 545 m, 525 m, 464 f, 420 f (νHf-N).

### Synthèse du mono-(N,N'-diisopropyl-acétamidinato) tris (éthyl-méthylamido)zirconium :

#### Zr(NEtMe)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-AMD) (16)

Un équivalent de N,N'-diisopropyl-acétamidine (397 mg, 2.81 mmol) dans 5 ml de toluène est ajouté à une solution de Zr(NEtMe)<sub>4</sub> (890 mg, 2.75 mmol) dans 15 ml de toluène à 0°C. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Le produit est extrait avec 15 ml de pentane. Après évaporation du solvant, une huile jaune claire est obtenue (m = 1.07 g, rendement : 95%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_H$  1.02 {12H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.41 Hz, Zr(NEtMe)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-AMD)}, 1.16 {9H, triplet, J<sup>3</sup> = 6.97 Hz, Zr(N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) Me)<sub>3</sub>(iPr-Me-iPr-

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

AMD)}, 1.59 {3H, singulet,  $Zr(NEtMe)_3(iPr-CH_3-iPr-AMD)$ }, 2.96 {9H, singulet,  $Zr(NEt(CH_3))_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$ }, 3.29 {6H, quadruplet,  $J^3 = 6.97$  Hz,  $Zr(N(CH_2-CH_3)Me)_3(iPr-Me-iPr-AMD)$ }, 3.36 {2H, septuplet,  $J^3 = 6.38$  Hz,  $Zr(NEtMe)_3(CH(CH_3)_2-Me-CH(CH_3)_2-AMD)$ }.

$^{13}C$ RMN (25°C, ppm,  $C_6D_6$ ):  $\delta_C$  10.27 { $Zr(NEtMe)_3(CH(CH_3)_2-Me-CH(CH_3)_2-AMD)$ }, 15.29 { $Zr(N(CH_2-CH_3)Me)_3(iPr-CH_3-iPr-AMD)$ }, 24.80 { $Zr(NEtMe)_3(iPr-CH_3-iPr-AMD)$ }, 37.79 { $Zr(NEt(CH_3))_3(iPr-Me-iPr-AMD)$ }, 47.53 { $Zr(NEtMe)_3(CH(CH_3)_2-Me-CH(CH_3)_2-AMD)$ }, 49.35  $Zr(N(CH_2-CH_3)Me)_3(iPr-Me-iPr-AMD)$ }, 174.78 { $Zr(NEtMe)_3(N-C-N'-AMD)$ }.

IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1651 m, 1610 f ( $\nu C=N$ ), 1504 F, 1411 F, 1374 F, 1360 F, 1341 F, 1310 F, 1262 m, 1207 F, 1169F, 1140 F, 1122 F, 1072 m, 1052 m, 1013 m, 976 F, 939 m, 864 F, 809 m, 677 f, 665 f, 620 m ( $\nu C-C$ ), ( $\nu C-N$ ), 570 m, 556 m, 464 f, 420 m ( $\nu Hf-N$ ).

### Synthèse du bis-(N,N'-diisopropyl-acétamidinato) bis (éthyl-méthylamido)zirconium : $Zr(NEtMe)_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$ (17)

Deux équivalents de N,N'-diisopropyl-acétamidine (700 mg, 4.96 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de  $Zr(NEtMe)_4$  (757 mg, 2.34 mmol) dans 15 ml de toluène. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Une poudre jaune pâle est obtenue ( $m = 1.12$  g, rendement : 95%).

RMN $^1H$  (25°C, ppm,  $C_6D_6$ ):  $\delta_H$  1.15 {6H, triplet,  $J^3 = 7.00$  Hz,  $Zr(N(CH_2-CH_3)Me)_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$ }, 1.19 {24H, doublet,  $J^3 = 6.45$  Hz,  $Zr(NEtMe)_2(CH(CH_3)_2-Me-CH(CH_3)_2-AMD)_2$ }, 1.58 {6H, singulet,  $Zr(NEtMe)_2(iPr-CH_3-iPr-AMD)_2$ }, 3.23 {6H, singulet,  $Zr(NEt(CH_3))_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$ }, 3.44 {4H, septuplet,  $J^3 = 6.45$  Hz,  $Zr(NEtMe)_2(CH(CH_3)_2-Me-CH(CH_3)_2-AMD)_2$ }, 3.59 {4H, quadriplet,  $J^3 = 7.00$  Hz,  $Zr(N(CH_2-CH_3)Me)_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$ }.

RMN $^{13}C$  (25°C, ppm,  $C_6D_6$ ):  $\delta_C$  11.12 { $Zr(NEtMe)_2(CH(CH_3)_2-Me-CH(CH_3)_2-AMD)_2$ }, 14.48 { $Zr(N(CH_2-CH_3)Me)_2(iPr-CH_3-iPr-AMD)_2$ }, 25.06 { $Zr(NEtMe)_2(iPr-CH_3-iPr-AMD)_2$ }, 40.40 { $Zr(NEt(CH_3))_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$ }, 47.78 { $Zr(NEtMe)_2(CH(CH_3)_2-Me-CH(CH_3)_2-AMD)_2$ }, 48.8  $Zr(N(CH_2-CH_3)Me)_2(iPr-Me-iPr-AMD)_2$ }, 174.16 { $Zr(NMe)_2(N-C-N'-AMD)_2$ }.

IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1654 m, 1614 f ( $\nu C=N$ ), 1504 F, 1413 F, 1376 F, 1360 F, 1341 F, 1312 F, 1264 m, 1202 F, 1172F, 1140 F, 1122 F, 1076 m, 1049 m, 1013 m, 978 F, 939 m, 861 F, 823 f, 807 m, 677 f, 663 f, 619 m ( $\nu C-C$ ), ( $\nu C-N$ ), 570 m, 556 m, 462 f, 422 m ( $\nu Hf-N$ ).

### IV/ CONCLUSION

Des nouveaux amidinates d'hafnium et de zirconium ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes de caractérisation y compris la détermination de la structure moléculaire par diffraction de rayon X sur monocristal.

Les amidinates isolés à partir de  $\text{HfCl}_4$  ne peuvent pas être utilisés en MOCVD à injection liquide, la présence de chlore défavorise la formation de couches  $\text{HfO}_2$  pures.

Les amidinates de formule générale  $\text{M}(\text{NR}_2)_{4-n}(\text{R}_2\text{-Me-R}_3\text{-AMD})_n$  ( $\text{M} = \text{Hf, Zr}$ ) ont été synthétisés à partir des amidures d'hafnium et de zirconium  $\text{M}(\text{NR}_2)_4$  et des amidines correspondantes. L'étude du comportement thermique par ATG de différents composés (figure 31) a permis d'étudier l'effet de R,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ , n et M sur la volatilité et la stabilité thermique des complexes. En conclusion :

- Le di-amidinate symétrique ( $\text{R}_2 = \text{R}_3$ ) est plus volatil et plus stable thermiquement que le di-amidinate asymétrique ( $\text{R}_2 \neq \text{R}_3$ ) de même masse molaire.
- Plus  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont volumineux, plus le complexe sera volatil et instable thermiquement.
- Les mono-amidmates ( $n = 1$ ) sont plus volatiles et moins stables thermiquement que les di-amidmates ( $n = 2$ ).
- Les amidmates d'hafnium ( $\text{M} = \text{Hf}$ ) sont plus volatiles et plus stables thermiquement que les amidmates de zirconium ( $\text{M} = \text{Zr}$ ).
- Les amidmates sont plus volatils dans le cas où  $\text{R} = \text{Et, Me}$  que dans le cas où  $\text{R} = \text{Me}$ .
- D'après les résultats obtenus, le mono (N,N'-diisopropyl-acétamidato) tris (diméthylamido)hafnium  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3(\text{iPr-Me-iPr-AMD})$  serait le précurseur le plus adapté pour le dépôt de  $\text{HfO}_2$  par MOCVD à injection liquide.

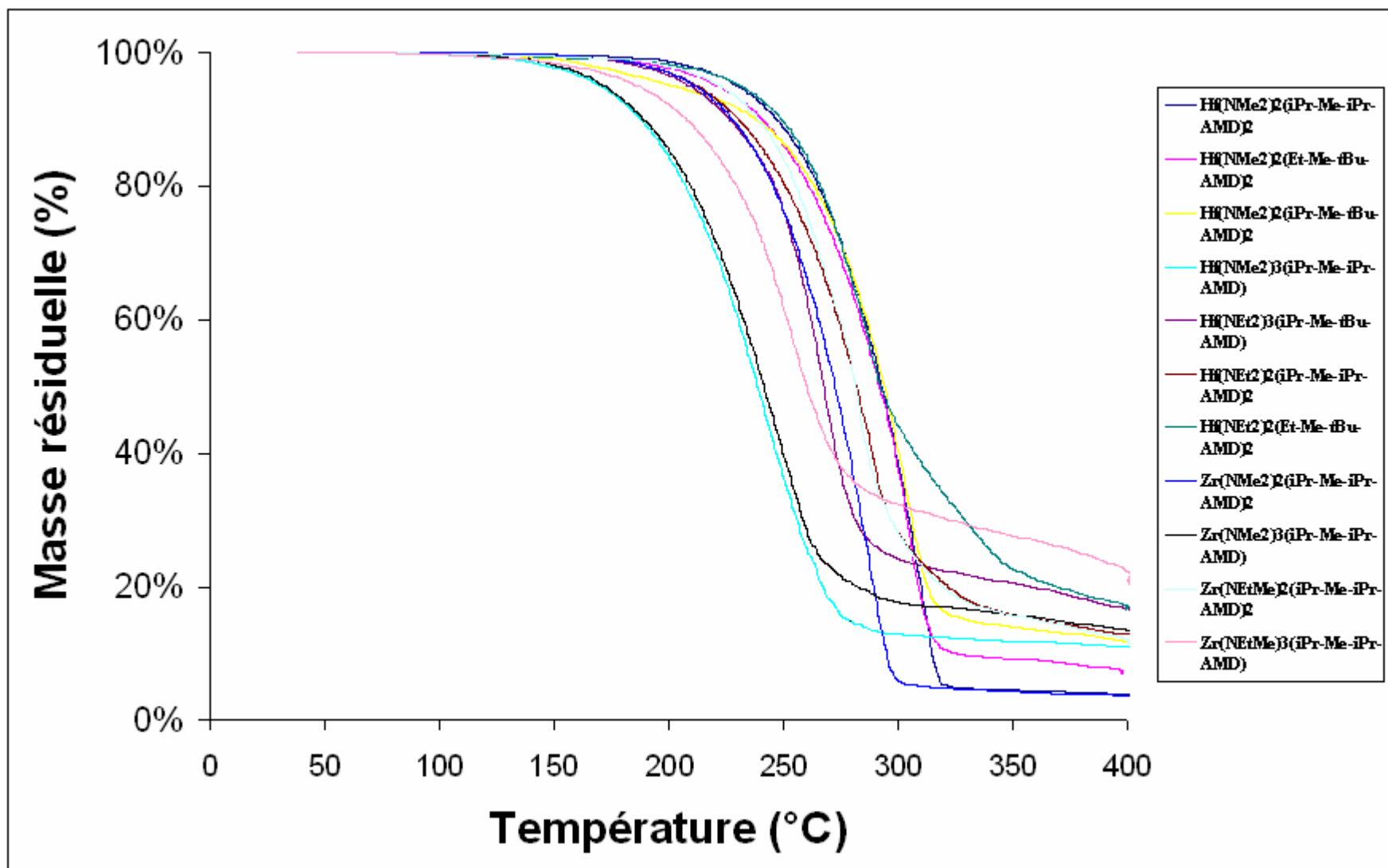


Figure 32 : Spectres ATG des différentes amidinates synthétisés

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

### V/ REFERENCES

1. A. C. Jones, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 2576-2590.
2. H. Nagashima, H. Kondo, T. Hayashida, Y. Yamaguchi, M. Gondo, S. Masuda, K. Miyazaki, K. Matsubara, K. Kirchner, *Coord. Chem. Rev.* 2003, **245**, 177-190.
3. K. Kincaid, C. P. Gerlach, G. R. Giesbrecht, J. R. Hagadorn, G. D. Whitener, A. Shafir, J. Arnold, *Organometallics* 1999, **18**, 5360-5366.
4. S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, 1991, Vol **2**, 1-100, John Wiley & Sons, New York.
5. E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* 2000, 497-498.
6. M. Westerhausen, H. D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992, **615**, 27-34.
7. R. T. Boéré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* 1987, **331**, 161-167.
8. M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 1990, **388**, 21-45.
9. J. R. Hagadorn, J. Arnold, *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 132-133.
10. M. P. Coles, D.C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* 1998, **17**, 4042-4048.
11. J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Chem. Commun.* 1999, 2149-2150.
12. S. Ogata, A. Mochizuki, M. Kakimoto, Y. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, **59**, 2171-2177.
13. A. C. Hontz, E. C. Wagner, *Org. Synth. Coll.* 1963, Vol. **IV**, 383-386.
14. Y. Zhang, E. K. Reeder, R. J. Keaton, L. R. Sita, *Organometallics* 2004, **23**, 3512-3520.
15. F. Xu, J. Sun, Q. Shen, *Tetrahedron Letters* 2002, **43**, 1867-1869.
16. F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* 1997, **256**, 277-282.
17. F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* 1997, **256**, 283-289.
18. F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* 1997, **256**, 269-275.
19. F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* 1994, **219**, 7-10.
20. S. Hao, S. Gambarotta, C. Bensimon, J. J. H. Edema, *Inorg. Chim. Acta* 1993, **213**, 65-74.
21. F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 2881-2885.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

22. Y. Zhou, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 10850-10852.
23. F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* 1997, **256**, 291-301.
24. F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* 1997, **256**, 303-308.
25. K.M. Kadish, B. Han, J. Shao, Z. Ou, J.L. Bear, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 6848-6851.
26. G. Xu, C. Campana, T. Ren, *Inorg. Chem.* 2002, **41**, 3521-3527.
27. F. A. Cotton, L. M. Daniels, D. J. Maloney, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *polyhedron* 1994, **13**, 815-823.
28. J. A. R. Schmidt, John Arnold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002, 2890-2899.
29. D. M. Grove, G. V. Koten, H. J. C. Ubbels, K. Vrieze, L. C. Niemann, C. H. Stam, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1986, 717-724.
30. J. Baldamus, C. Berghof, M. L. Cole, D. J. Evans, E. Hey-Hawkins, P. C. Junk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002, 2802-2804.
31. Y. Yamaguchi, K. Ogata, K. Kobayashi, T. Ito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2004, 3982-3990.
32. S. R. Foley, C. Bensimon, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 10359-10363.
33. M. J. R. Brandsma, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 1867-1870.
34. H. K. Lee, T. S. Lam, C.-K. Lam, H.-W. Li, S. M. Fung, *New J. Chem.* 2003, **27**, 1310-1318.
35. J. Grundy, M. P. Coles, P.B. Hitchcock, *New J. Chem.* 2004, **28**, 1195-1197.
36. Y. Yamaguchi, H. Nagashima, *Organometallics* 2000, **19**, 725-727.
37. T. Hayashida, K. Miyazaki, Y. Yamaguchi, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* 2001, **634**, 167-176.
38. D. P. Fairlie, W. G. Jackson, *Inorg. Chem* 1990, **29**, 140-143.
39. Y. Yamaguchi, S. Ozaki, H. Hinago, K. Kobayashi, T. Ito, *Inorganica Chimica Acta* 2005, **358**, 2363-2370.
40. A. R. Sadique, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 7774-7775.
41. B. Han, J. Shao, Z. Ou, T. D. Phan, J. Shen, J. L. Bear, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 7741-7751.
42. E. Rotondo, G. Bruno, F. Nicolb, S. Lo Schiavo, P. Piraino, *Inorg. Chem.* 1991, **30**, 1195-1200.
43. F. A. Cotton, G. T. Jordan, C. A. Murillo, Jianrui Su, *Polyhedron* 1997, **16**, 1831-1835.



## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

44. F. A. Cotton, C. Y. Liu, C. A. Murillo, X. Wang, *Chem. Commun.* 2003, 2190–2191.
45. F. A. Cotton, L. M. Danielsa, C. A. Murillo, *Inorganica Chimica Acta* 1994, **224**, 5-9.
46. R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 2581-2584.
47. F. A. Cotton, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 2182-2187.
48. K. Burgess, H.D. Holden, B.F.G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1199.
49. K. Shibayama, S. W. Seidel, B. M. Novak, *Macromolecules* 1997, **30**, 3159-3163.
50. K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2001, **39**, 284-293.
51. B. J. O'Keefe, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 4384-4393.
52. R. Duchateau, C. R. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4931-4932.
53. S. R. Foley, Y. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 924-929.
54. J. M. Decker, S. J. Geib, T. Y. Meyer, *Organometallics* 1999, **18**, 4417-4420.
55. K.C. Jayaratne and L.R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 958-959.
56. L.R. Sita, J.R. Babcock, *Organometallics* 1998, **17**, 5228-5230.
57. D.A. Kissoukou, Y. Zhang, M.B. Harney, L.R. Sita, *Adv. Synth. Catal.* 2005, **347**, 426-432.
58. A. Littke, N. Sleiman, C. Bensimon, D.S. Richeson, G. P. A. Yap, S. J. Brown, *Organometallics* 1998, **17**, 446-451.
59. Y. Zhang, L. R. Sita, *Chem. Commun.* 2003, 2358-2359.
60. J. T. Patton, M. M. Bokota, K. A. Abboud, *Organometallics* 2002, **21**, 2145-2148.
61. R. J. Keaton, K. C. Jayaratne, D. A. Henningsen, L. A. Koterwas, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 6197-6198.
62. J. R. Hagadorn, J. J. Arnold, *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997, 3087-3096.
63. V. Volkis, M. Shmulinson, C. Averbuj, A. Lisovskii, F. T. Edelman, M. S. Eisen, *Organometallics* 1998, **17**, 3155-3157.
64. Y. Zhang, E. K. Reeder, R. J. Keaton, L. R. Sita, *Organometallics* 2004, **23**, 3512-3520.
65. C. Averbuj, E. Tish, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 8640-8646.
66. R. Gómez, R. Duchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelman, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 1995, **491**, 153-158.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

67. D. Walther, R. Fischer, H. Görls, J. Koch, B. Schweder, *J. Organomet. Chem.* 1996, **508**, 13-22.
68. D. Herskovics-Korine, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* 1995, **503**, 307-314.
69. A. R. Sadique, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 6349-6355.
70. J. Barker, N. C. Blacker, P. R. Philips, N. W. Alcock, W. Errington, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 431-437.
71. D. Doyle, Y. K. Gun'ko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 4093-4097.
72. B.S. Lim, A. Rahtu, J. Park, R.G. Gordon, *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 7951-7958.
73. Z. Li, S.T. Barry, R.G. Gordon, *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 1728-1735.
74. Z. Li, A. Rahtu, R.G. Gordon, *J. Electrochem. Soc.* 2006, **153**, 787-794.
75. Z. Li, R.G. Gordon, *Chem. Vap. Dep.* 2006, **12**, 435-441.
76. H. Li, D. B. Farmer, R. G. Gordon, Y. Lin, J. Vlassak, *J. Electrochem. Soc.* 2007, **154**, 642-647.
77. P. de Rouffignac, J. S. Park, R. G. Gordon, *Chem. Mater.* 2005, **17**, 4808-4814.
78. P. de Rouffignac, A. P. Yousef, K. H. Kim, R. G. Gordon, *Electrochem. Solid St.* 2006, **9**, 45-48.
79. J. Wu, J. Li, C. Zhou, X. Lei, T. Gaffney, J. A. T. Norman, Z. Li, R. Gordon, H. Cheng, *Organometallics* 2007, **26**, 2803-2805.
80. B. S. Lim, A. Rahtu, R. G. Gordon, *Nature Materials* 2003, **2**, 749-754.
81. A. P. Milanov, R. Bhakta, M. Winter, K. Merzb, A. Devi, *Acta Cryst.* 2005, **61**, 370-372.
82. R. A. Anderson, *Inorg. Chem.* 1979, **18**, 2928-2932.
83. A. Milanov, R. Bhakta, A. Baunemann, H-W. Becker, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Winter, A. Devi, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 11008-11018.

## CHAPITRE IV : AMIDINATES D'HAFNIUM ET DE ZIRCONIUM

**CHAPITRE V :  
NOUVEAUX GUANIDINATES D'HAFNIUM**

<b>I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES GUANIDINATES.....</b>	<b>125</b>
I.1/ Synthèse des ligands guanidines.....	127
I.2/ Coordination des guanidines.....	128
I.3/ Guanidines groupe IVa.....	130
<b>II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>138</b>
II.1/ Synthèse des ligands .....	138
II.2/ Synthèse des complexes guanidines.....	139
II.2.1/ Synthèse des guanidines à partir de $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ .....	139
II.2.2/ Synthèse des guanidines à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ et $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ .....	142
II.3/ Comportement thermique des guanidines.....	150
II.3.1/ Effet de $\text{R}_2$ et $\text{R}_3$ sur la volatilité et la stabilité thermique de di-guanidines.....	150
II.3.2/ Comparaison di-guanidine et di-amidine.....	151
II.3.3/ Effet de $\text{R}_2$ et $\text{R}_3$ sur la volatilité et la stabilité thermique de mono-guanidines.....	152
II.3.4/ Comparaison mono-guanidines, mono-amidines, di-amidines et di-guanidines.....	152
II.4/ Dépôt et caractérisation des couches d'oxydes d'hafnium .....	153
II.4.1/ Dépôt des films de $\text{HfO}_2$ à partir de $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ .....	155
II.4.2/ Dépôt des films de $\text{HfO}_2$ à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{Et-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ .....	158
II.4.3/ Dépôt des films de $\text{HfO}_2$ à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ .....	159
<b>III/ PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>161</b>
III.1/ Synthèse des ligands.....	161
III.2/ Synthèse des guanidines à partir de $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]$ .....	162
III.3/ Synthèse des guanidines à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ et $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ .....	163
<b>IV/ CONCLUSION.....</b>	<b>167</b>
<b>V/ REFERENCES.....</b>	<b>168</b>

*CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM*

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

Le second type de ligands étudié dans ce travail est le ligand guanidinate. Ce sont des analogues des amidinates avec à la place du groupement alkyl  $R_1$  un groupement amido  $N(R_1R'_1)$  (figure 1).

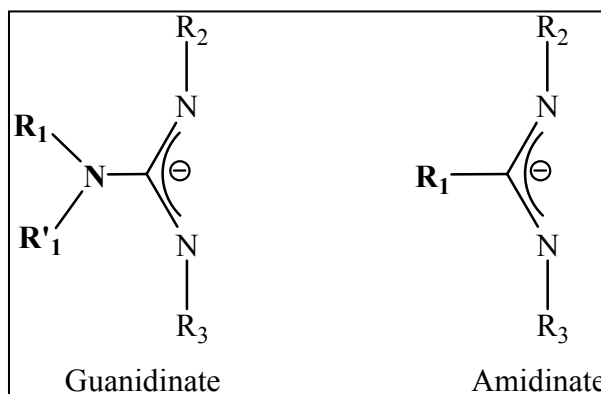


Figure 1 : Comparaison structurale guanidinate et amidinate

Les études sur les ligands guanidates ont été développées ultérieurement par rapport aux autres analogues azotés (amidures, amidinates,...etc), ce qui peut être dû à leur forte basicité provoquée par la présence du groupement  $NR_1R'_1$  donneur par effet inductif et mésomère.

Les guanidates apparaissent comme une alternative dans notre objectif pour le développement de complexes en tant que précurseurs de  $HfO_2$  par MOCVD. Dans ce chapitre, nous présenterons dans une première partie la chimie des guanidates ainsi que la littérature sur les guanidates métalliques en tant que précurseurs pour MOCVD. Dans la partie résultats et discussions, nous détaillerons la synthèse de nouveaux mono- et diguanidates d'hafnium ainsi que l'élaboration de dépôts par MOCVD à injection liquide et leurs caractérisations. Nous finirons par la partie expérimentale, une conclusion ainsi que des références.

### I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES GUANIDINATES

Les guanidines sont des bases fortes ( $pK_a = 13,6$ ). Cette basicité est due à la délocalisation des six électrons  $\pi$  au sein de l'unité  $CN_3$  <sup>[1]</sup>. En présence d'eau, ils donnent l'ion guanidinium  $[C(NR_2)_3]^+$  hautement stabilisé par la délocalisation des électrons  $\pi$  <sup>[2]</sup>.

Selon le degré d'oxydation on distingue : guanidinium (+1), guanidine (0), guanidate (-1) et guanidate (-2) (figure 2). L'obtention de complexes métalliques volatiles et stables

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

thermiquement limite le choix d'utilisation parmi ces différents types de ligand. Le ligand guanidinium ne peut jouer le rôle d'une base de Lewis et donc n'est pas capable de coordonner des cations de métaux de transition (acide de Lewis). Les guanidines se coordinent souvent selon une liaison dative via la paire d'électrons de l'imine pour former des complexes monodentates <sup>[2]</sup>. Ce type de ligand ne peut pas mener à des complexes volatils sans décomposition. Pour aboutir à des complexes avec une stabilité thermique acceptable, il est souhaitable d'utiliser le ligand sous forme anionique tel que le guanidinate mono et dianionique.

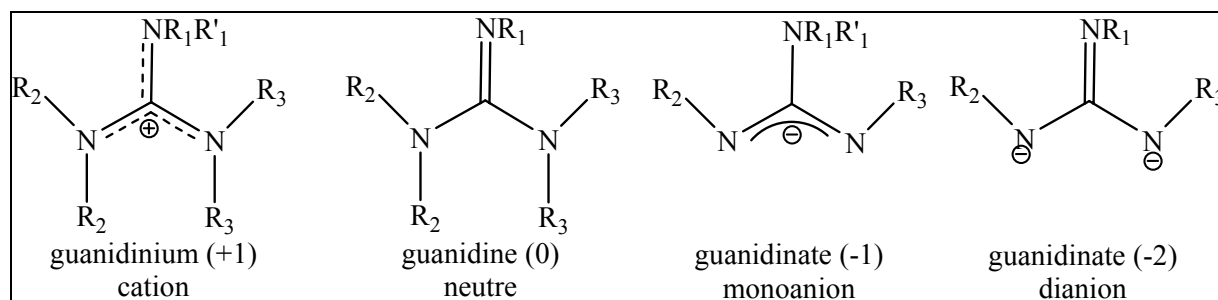


Figure 2 : Différent degré d'oxydation du ligand guanidinate

C'est le guanidinate (-1) qui sera le ligand utilisé dans la synthèse de nouveaux complexes dans ce chapitre. Il peut avoir plusieurs structures de résonance avec délocalisation de la charge négative (figure 3) <sup>[3]</sup>. Les 2 premières structures (formes A) ressemblent à une amidinate substituée par un groupement amido sur le carbone central. La dernière structure de résonance (iminium/diamide forme B) n'est pas observée dans les cas des amidinates, elle provient de la délocalisation d'une paire d'électron de  $NR_1R'_1$  dans le système  $\pi$  du ligand.

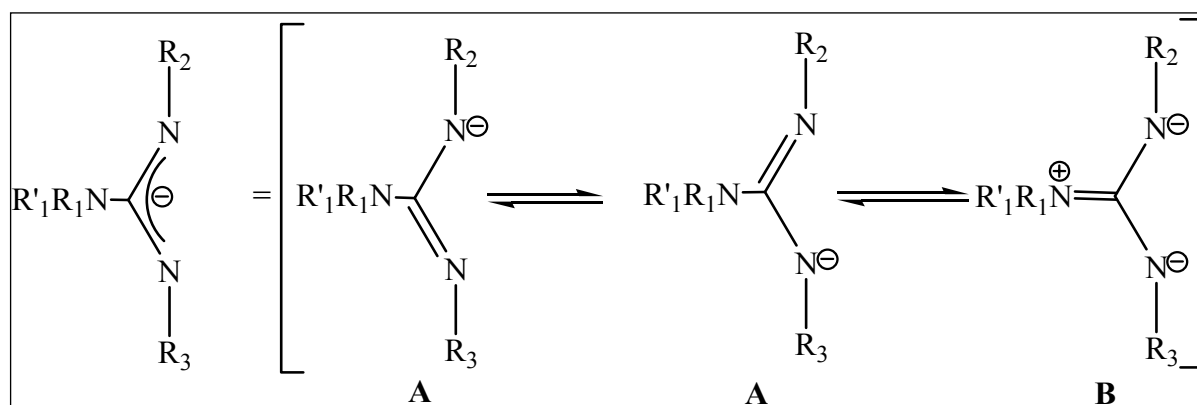


Figure 3 : Résonance de guanidinate

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

La contribution des formes A et B dans la coordination des ligands guanidates peut être différenciée par comparaison des longueurs de liaisons C-N dans le système CN<sub>3</sub> du ligand coordonné. Plus la contribution de la forme B est importante, plus la longueur de la liaison C-N non coordonnée est petite et celle de la liaison C-N coordonnée est grande [2].

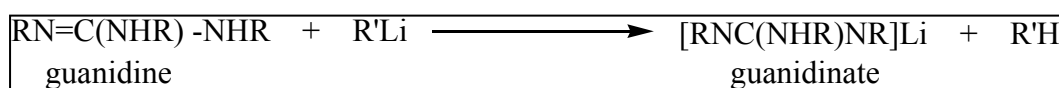
Comme dans les cas des amidates, les aspects électroniques et stériques du ligand ainsi que le type de coordination métal ligand sont gérés par le choix des substituants R<sub>1</sub>, R'<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>. Il est important de noter que les guanidates sont plus basiques que les amidates et le remplacement d'un amidate par un guaninate augmente la densité électronique sur le métal.

### I.1/ Synthèse des ligands guanidates

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux méthodes de synthèse des ligands guanidates. Les guanidines n'ayant pas été utilisées dans cette étude, leur synthèse ne sera pas mentionnée.

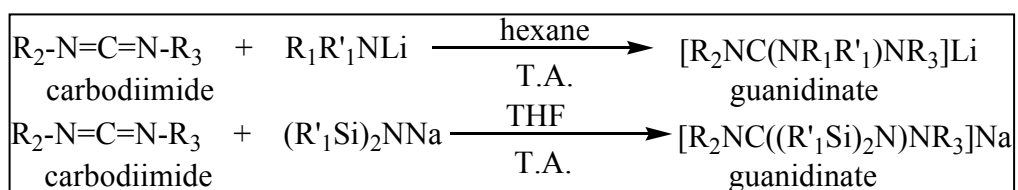
Le premier ligand guaninate a été publié en 1968. La réaction entre le tétraméthylguanidine et le méthyllithium MeLi à -40°C dans le diéthyléther permet d'isoler le ligand guaninate [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C=NLi] [4].

Une autre méthode de synthèse consiste en la réaction entre un équivalent de trialkylguanidine et un équivalent de MeLi ou nBuLi pour former le N, N', N''-trialkylguanidinolithium (équation 1) [5].



Équation 1: Synthèse de guaninate à partir de guanidine

Les ligands guanidates peuvent également être synthétisés par insertion d'un N, N'dialkylcarbodiimide dans une liaison alcalin-amidure à température ambiante (équation 2) [6, 7].

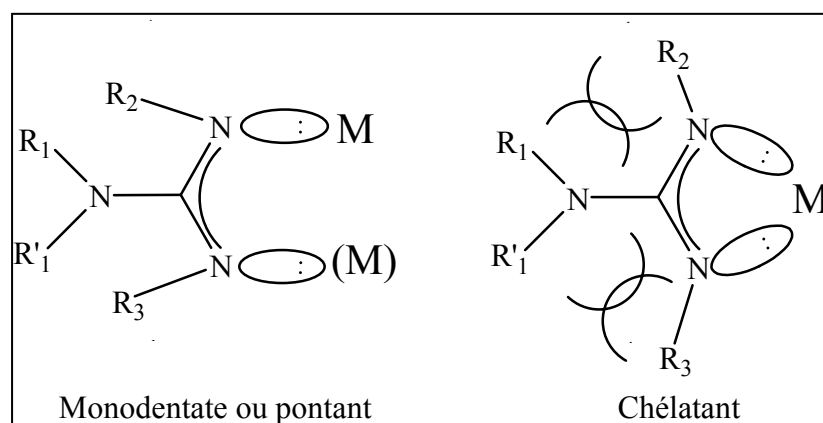


Équation 2 : Synthèses de guanidates par insertion à partir de carbodiimide



**I.2/ Coordination des guanidines**

La diversité de choix pour  $R_1$ ,  $R'_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  permet de gérer les aspects électroniques et stériques du ligand ainsi que le type de coordination métal ligand. En règle générale, plus  $R_1$ ,  $R'_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont volumineux, plus le ligand a tendance à adopter une coordination bidentate chélatante. C'est le cas de la plus grande partie des complexes guanidines publiés. Une petite taille de  $R$ ,  $R'$ ,  $R_2$  et  $R_3$  mène à une coordination monodentate ou pontante [8,9]. La coordination pontante est également observée dans les cas où des contraintes stériques du ligand empêchent la coordination bidentate chélatante, comme le montre la structure de  $[Mo_2\{(NPh)_2-CNPh\}_4][BF_4]$  (figure 5) [10-12]. La présence du groupement  $NRR'$  (guanidinate), plus volumineux que  $R$  (amidinate), favorise plus la coordination chélatante que les amidinates pour un même groupement  $R$ .



**Figure 4 : Effet stérique des substituants sur le mode de coordination**

L'autre mode de coordination spécifique aux guanidines est la coordination uniquement *via*  $NR_1R'_1$  qui joue le rôle d'un monodentate pontant [13].

Comme dans le cas des complexes amidinates, plusieurs modes de coordination sont observés pour les complexes guanidines :

- monodentate : le ligand est lié au métal via un seul atome N [13, 14].
- bidentate chélatant : ce mode est le plus rencontré dans les complexes guanidines, le ligand est lié à un seul métal à travers les deux atomes d'azotes coordinants [3, 7, 19-24].
- bidentate pontant : le ligand est lié aux deux centres métalliques via les deux atomes d'azote [3, 4, 6, 8-12, 15-18].

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

- tridentate pontant : rarement observée car les contraintes stériques empêchent généralement une telle coordination. Les trois atomes d'azote contribuent à la chélation de deux centres métalliques <sup>[5]</sup>.

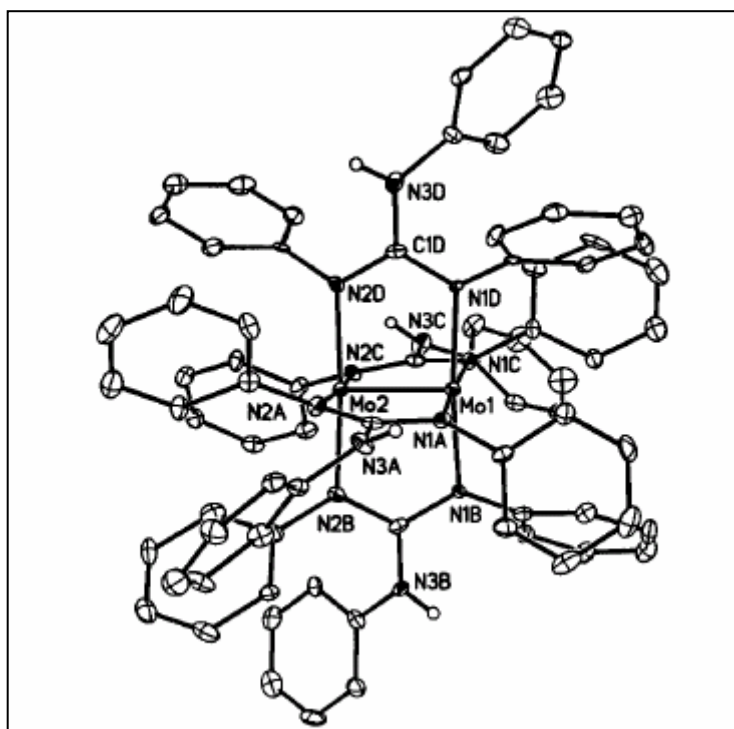
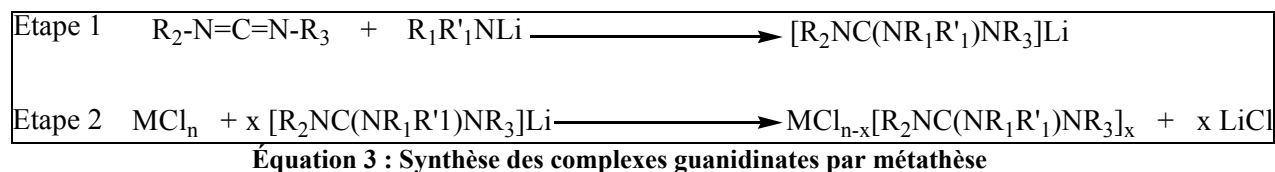


Figure 5 : Structure moléculaire de  $[\text{Mo}_2\{(\text{NPh})_2\text{-CNHP}\}_4][\text{BF}_4]$

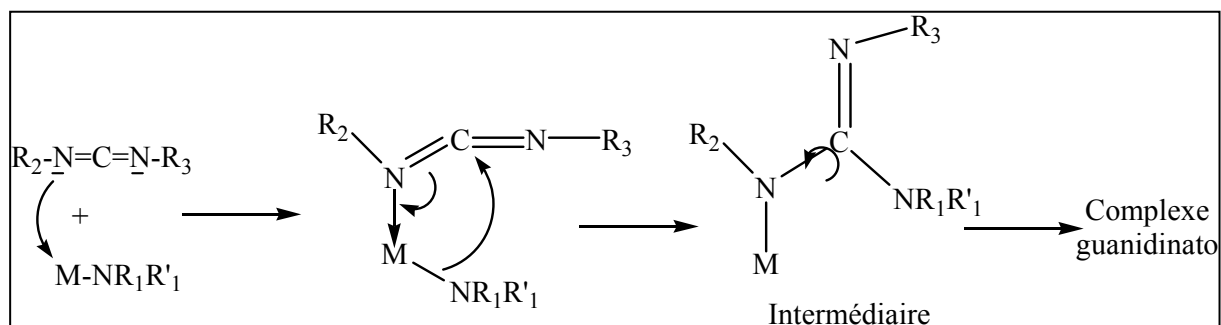
Après avoir étudié les différents modes de coordination des ligands guanidates, nous allons nous intéresser aux méthodes de synthèse de complexes guanidates métalliques. Il existe deux voies de synthèse : la métathèse et l'insertion.

La réaction de métathèse se fait en deux étapes. La première étape consiste en la synthèse du ligand guanidate par addition nucléophile d'un amido lithien à un carbodiimide. La seconde étape est l'étape de métathèse, le guanidate de lithium est ajouté à un chlorure métallique (équation 3) <sup>[25]</sup>. La formation de complexes guanidates est accompagnée par la formation d'un sel (LiCl). Cette méthode est utilisée dans la synthèse de nombreux guanidates de métaux de transition et des exemples seront donnés dans le chapitre suivant.



## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

La deuxième méthode est la synthèse par insertion de carbodiimides dans la liaison M-N d'un amidure métallique. Cette méthode a été développée par Lappert et al en 1970 [26]. Le mécanisme de la réaction a été rapporté ultérieurement par S. T. Barry dans son étude sur l'insertion de carbodiimides dans les liaisons Al-NR<sub>2</sub> et Ga-NR<sub>2</sub> [27, 28] (équation 4).



Équation 4 : Mécanisme de la réaction d'insertion

Le mécanisme de la réaction d'insertion s'effectue en 3 étapes :

- 1- attaque nucléophile du métal par un doublet électronique de l'atome d'azote du ligand carbodiimide,
- 2- migration du ligand amido du centre métallique vers le carbone sp du carbodiimide pour former l'intermédiaire de la réaction,
- 3- après une rotation de 180°, le deuxième atome d'azote se coordine au centre métallique pour former le complexe guanidinato.

En comparant les deux méthodes de synthèse, la méthode par insertion possède l'avantage d'éviter une étape de purification pour éliminer le sel formé, et conduit donc à des rendements plus élevés.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux guanidates d'hafnium en utilisant la voie d'élaboration par insertion.

### I.3/ Guanidates du groupe IVb

Les premiers guanidates du groupe IVb ont été synthétisés par Lappert et al [26] en 1970, il a isolé avec des rendements élevés le bis[2-(diméthylamido)-N,N'diparatoly]guanidato]bis(diméthylamido) de titane et le bis[2-(diméthylamido)-N,N'dicyclohexyl]guanidato]bis(diméthylamido) zirconium par des réactions d'insertion.

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

Richeson et al ont synthétisé une série de guanidates d'hafnium et de zirconium (figure 6) [29]. Il a plus récemment utilisé la méthode de métathèse pour la synthèse de bis- et mono-guanidates d'hafnium et de zirconium.

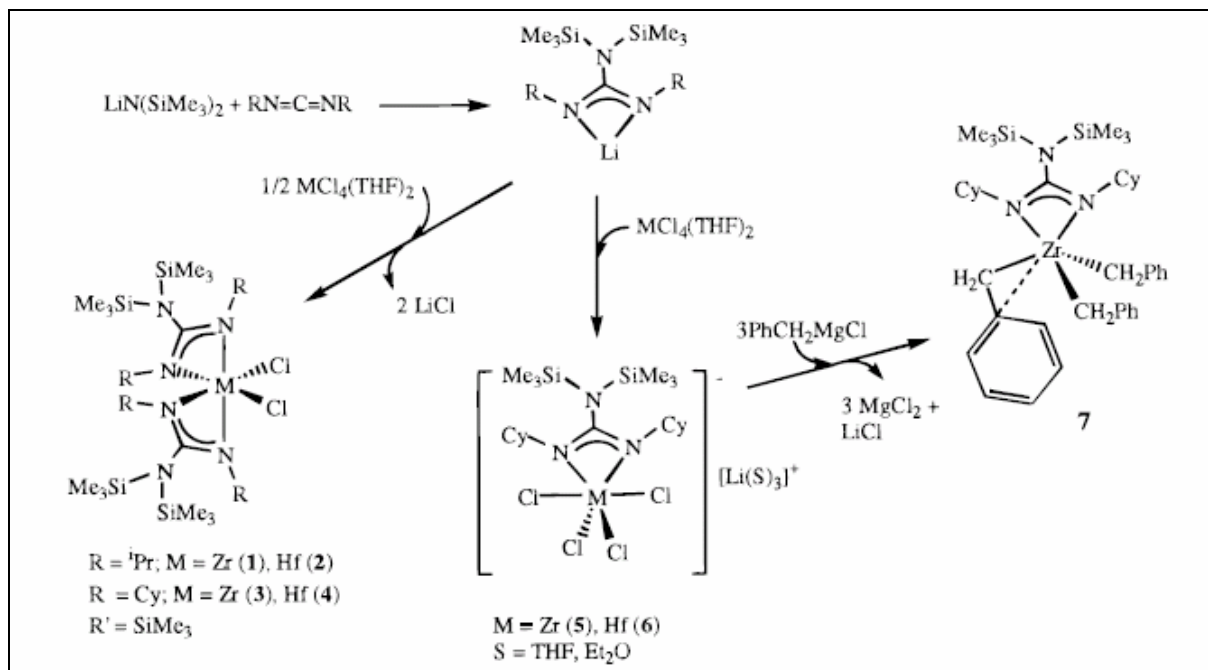


Figure 6 : Synthèses par métathèse

Baily et al ont isolé un di-guanidate de titane  $\text{TiCl}_2[(\text{NPh})_2\text{CNEt}_2]_2$  par métathèse en faisant réagir le  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  avec deux équivalents de  $\text{Li}[(\text{NPh})_2\text{CNEt}_2]$  [30].

L'insertion de diisopropylcarbodiimide dans la liaison Zr-N de  $\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{THF})_2$  a conduit au di-guanidate  $\text{ZrCl}_2[(\text{NiPr})_2\text{CNMe}_2]_2(\text{THF})_2$  (figure 7). Le produit isolé, par réaction avec deux équivalents de MeLi, donne le complexe  $\text{ZrMe}_2[(\text{NiPr})_2\text{CNMe}_2]_2(\text{THF})_2$ . Les deux composés ont été utilisés comme catalyseur de polymérisation d' $\alpha$ -oléfines [31].

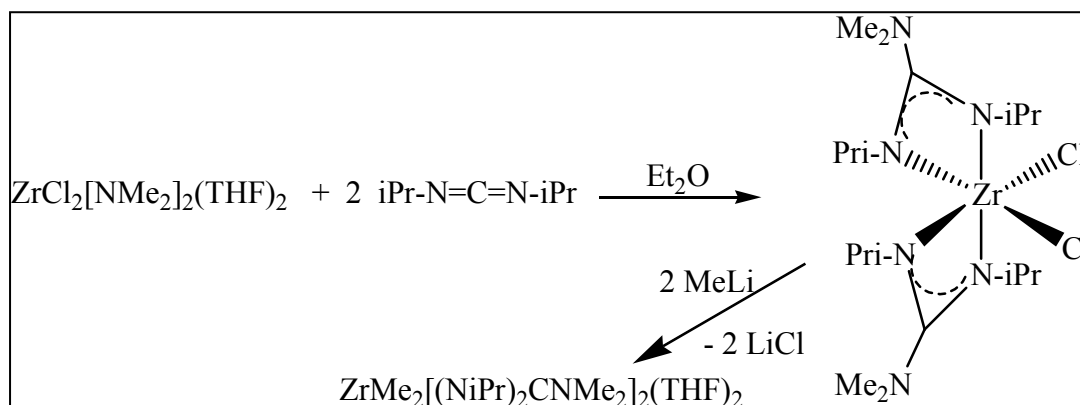


Figure 7 : Synthèse par insertion

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

Comme dans le cas du zirconium, l'insertion de diisopropylcarbodiimide dans la liaison Ti-N de  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  permet d'isoler le di-guanidinate  $\text{TiCl}_2[(\text{NiPr})_2\text{CNMe}_2]_2(\text{THF})_2$  avec un rendement de 90%. Le même produit est obtenu par métathèse mais avec un rendement beaucoup plus faible (non spécifié). En RMN du proton, les huit groupements méthyle des isopropyles sont chimiquement et magnétiquement non équivalents, ceci est expliqué par la présence d'un axe de symétrie  $\text{C}_2$  dans la molécule <sup>[32]</sup>.

Dans le but de rechercher un meilleur ligand que le cyclopentadiényle pour la polymérisation d' $\alpha$ -oléfines, Coles et al ont synthétisé des complexes monomérique et dimérique du titane en faisant réagir  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  avec des dérivés du ligand 1, 3, 4, 6, 7, 8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine (hppH) (figure 8) <sup>[33, 34]</sup>.

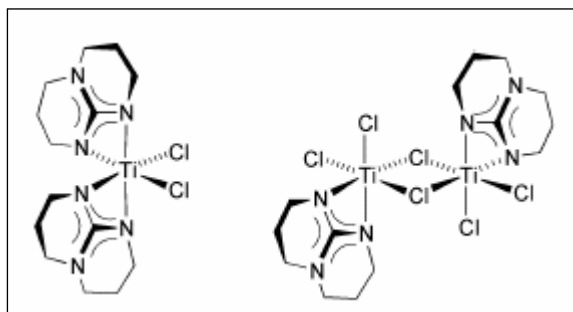


Figure 8 : Complexes monomérique et dimérique guanidates de Ti

Le ligand hppH a récemment été utilisé pour synthétiser un complexe dimérique du titane avec une liaison métal-métal (figure 9) <sup>[35]</sup>.

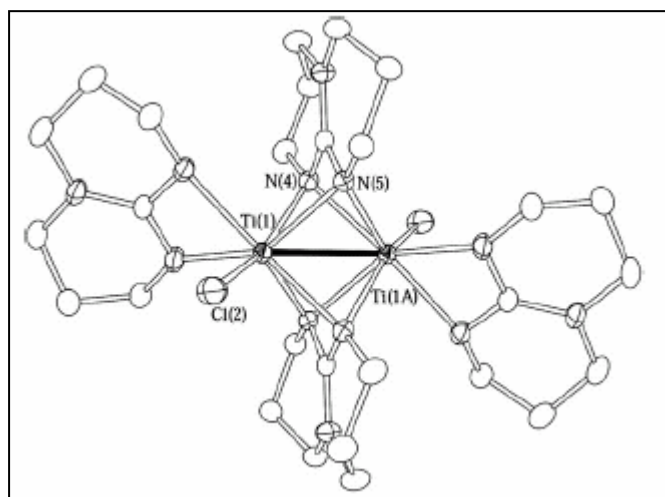


Figure 9 : Complexe dimérique  $\text{Ti}_2(\eta^2\text{-hpp})_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-hpp})_2\text{Cl}_2$ , possédant une liaison Ti-Ti

La réaction entre un équivalent de tetrabenzyl de zirconium et deux équivalents de N, N',N'' triisopropylguanidine à température ambiante donne après échange de proton et

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

élimination de toluène un di-guanidinate de zirconium  $ZrBz_2[(iPrNH)C(NiPr)_2]_2$  avec un rendement de 88%. La réaction du produit avec un équivalent de 2,6-diméthylphenylisocyanide permet d'isoler un imidure de zirconium  $[(iPrNH)C(NiPr)_2C(NiPr)_2]_2Zr=N(2,6-Me_2C_6H_3)$  [36].

Des complexes mono-guanidinate-cyclopentadiényl de titane  $TiBz_2CpL$  synthétisés à partir de ligands guanidinate encombrés L (figure 10) se sont avérés très efficaces dans la polymérisation d'éthylène et de propène [37].

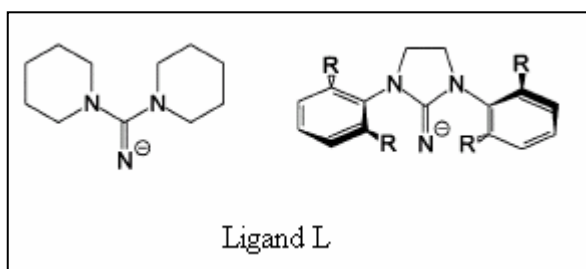


Figure 10

Richeson et al ont pu isoler le mono-guanidinate de zirconium  $ZrCl_3[(iPrN)_2C(NHiPr)]$  en faisant réagir le tetrachlorure de zirconium  $ZrCl_4$  avec deux équivalents de N,N',N'' triisopropylguanidine. On a substitution d'un seul ligand avec formation d'hydrochlorure de guanidinium [38].

L'utilisation de ligand di-guanidinate (figure 11) conduit à des complexes avec une sphère de coordination de métal plus ouverte que dans le cas de deux ligands guanidinate individuels [39].

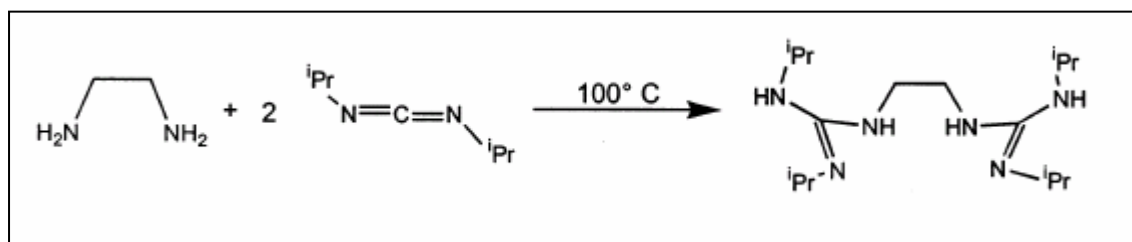


Figure 11 : Synthèse de ligand di-guanidinate

Des publications récentes ont montré la synthèse possible de tris-guanidinate d'hafnium et de zirconium par réaction de métathèse (figure 12). Les produits isolés possèdent des activités catalytiques pour la polymérisation de l'éthylène [40]. D'autres complexes dimériques du zirconium tel que  $[Zr\{ArNC(NMe_2)N(SiMe_3)\}(\mu_2-Cl)Cl_2]_2$  [Ar = 2, 6- $iPr_2$ - $C_6H_3$ ] sont utilisés comme catalyseur de polymérisation d'éthylène [41].

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

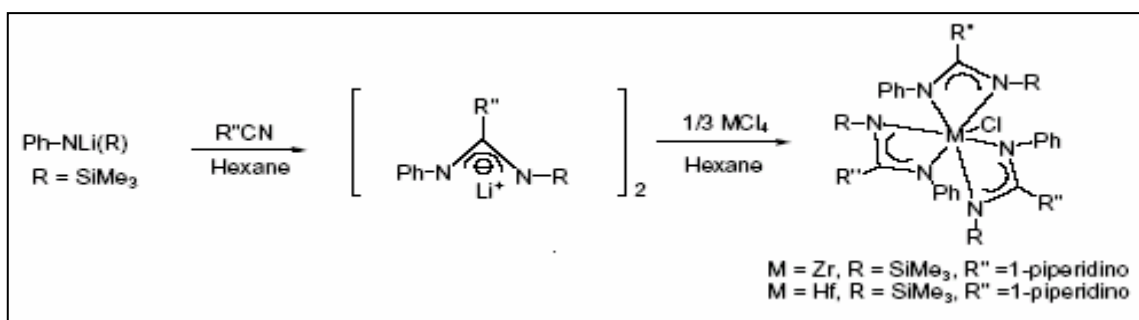


Figure 12 : Synthèse de tris-guanidinate par métathèse

La plupart des complexes cités sont utilisés en catalyse en particulier pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines. Les ligands sont généralement volumineux. Dans la partie suivante, on va développer la synthèse de complexes guanidates d'hafnium, de titane et de zirconium ainsi que leur application dans la chimie de matériaux.

Ainsi de nouveaux guanidates de titane ont été synthétisés par réaction de  $\text{Li}[(\text{NiPr}_2)_2\text{CNSiMe}_3]$  avec  $\text{Ti}(\text{NMe})_2\text{Cl}_2$  et  $\text{TiCl}_4$  respectivement (figure 13).

La réaction de métathèse entre un équivalent de  $\text{Li}[(\text{NiPr}_2)_2\text{CNSiMe}_3]$  et un équivalent de  $\text{Ti}(\text{NMe})_2\text{Cl}_2$  permet d'isoler le complexe **1**. Par contre la réaction entre deux équivalents de  $\text{Li}[(\text{NiPr}_2)_2\text{CNSiMe}_3]$  et un équivalent de  $\text{TiCl}_4$  donne un mélange des produits **2** et **3**. Les complexes **1**, **2** et **3** ont été utilisés comme précurseurs pour former des films de nitrure de titane TiN et de carbonitrides de titane TiCN par LP-CVD. Les complexes **2** et **3** ne donnent aucun film. Le complexe **1** conduit à des films TiN résistants aux solvants (acétone, toluène, eau, propanol), de plus ces films présentent des propriétés optiques intéressantes <sup>[42]</sup>.

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

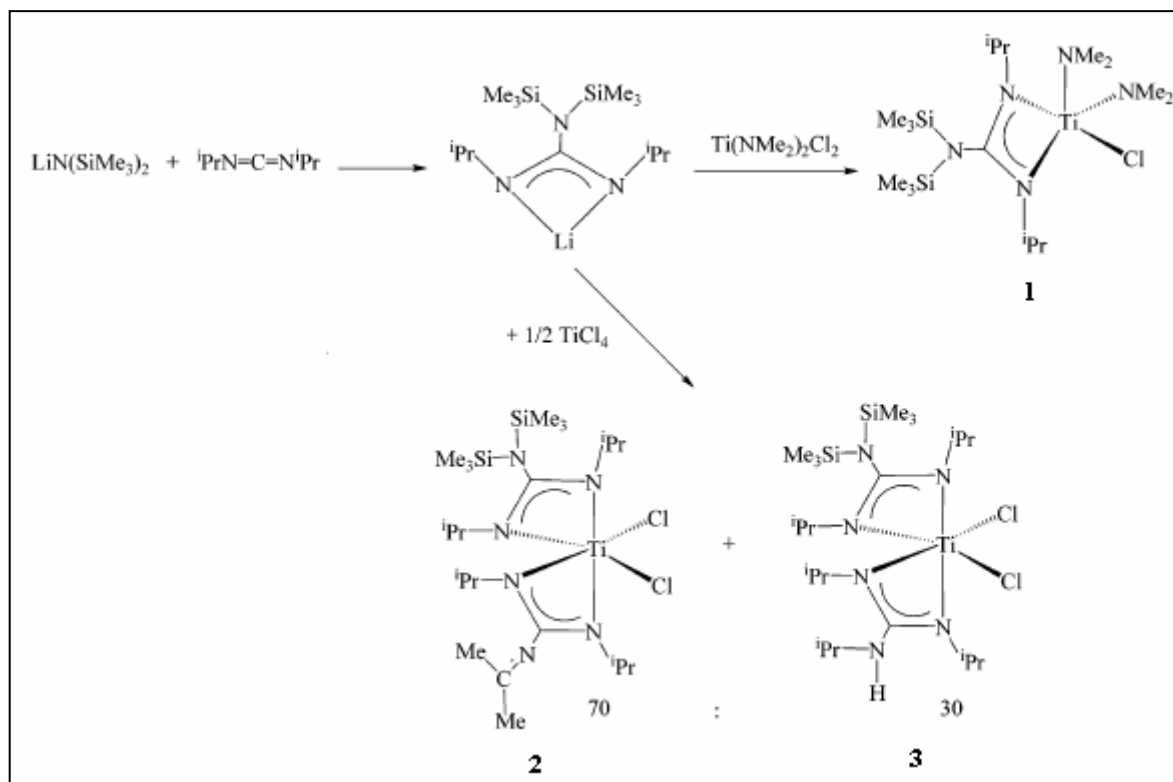


Figure 13 : Synthèses de guanidates de Ti par métathèse

Les travaux les plus importants dans ce domaine sont ceux effectués par le groupe d'A. Devi et la synthèse des nouveaux complexes avec seulement de liaison Hf-N. Ces complexes ne contiennent pas de chlore et sont plus stables thermiquement et à l'air que les amidures. La synthèse se fait par insertion de diisopropylcarbodiimide dans la liaison Hf-N de  $\text{Hf}(\text{NR}_2)_4$ , un complexe dimérique a également été synthétisé par métathèse (figure 14) <sup>[43]</sup>.

Pour une application en CVD, seuls les complexes **1**, **2** et **3** (sans Cl) ont été étudiés. L'analyse thermogravimétrique ATG (figure 15) montre que les trois complexes subissent une sublimation vers  $80^\circ\text{C}$ , mais un résidu élevé est observé pour le complexe **3** qui ne sera pas candidat pour le dépôt par MOCVD. Pour étudier le pourcentage de sublimât, une étude isotherme de la perte de masse à  $120^\circ\text{C}$  montre que le complexe **2** possède de meilleures propriétés de volatilité que le complexe **1**. Le complexe **2** a été considéré comme le meilleur précurseur pour le dépôt de  $\text{HfO}_2$  par MOCVD à injection liquide.



## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

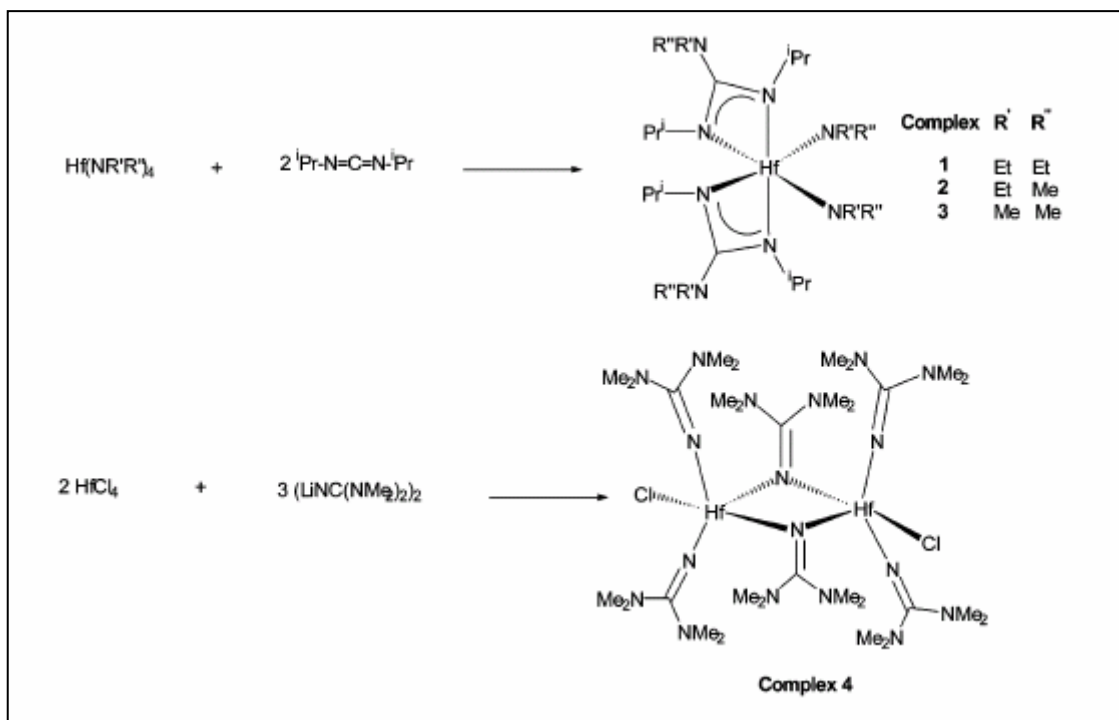


Figure 14 : Synthèse des nouveaux guanidates d'hafnium

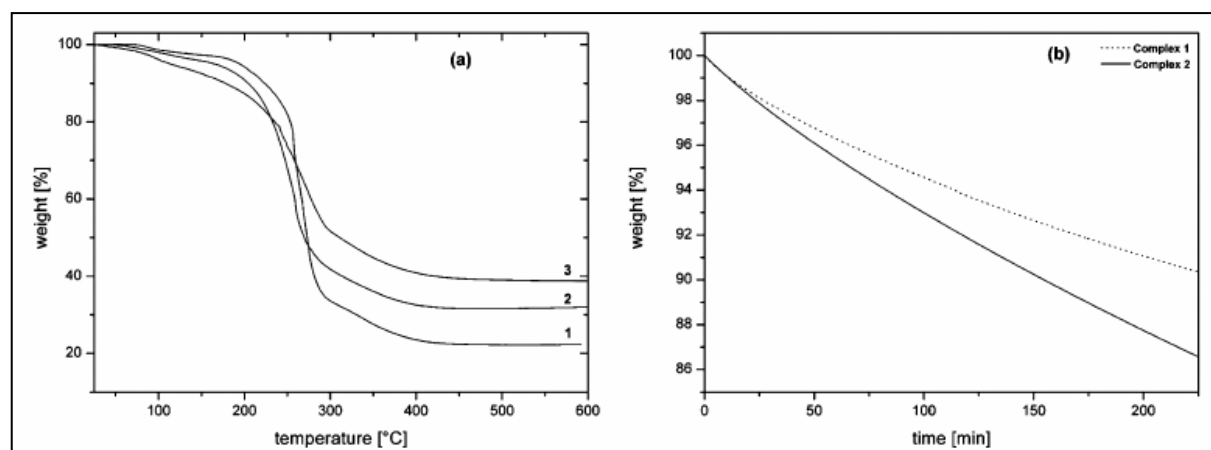


Figure 15 : ATG et isotherme des complexes 1, 2 et 3

Le complexe **2** a permis de déposer du  $\text{HfO}_2$  amorphe à des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ . Des films de  $\text{HfO}_2$  d'épaisseur entre 100 et 1620 nm ont été déposés sur un substrat de Si(100) dans une plage de température allant de 300 à  $700^\circ\text{C}$ .

L'étude DRX permet de déterminer le début de la cristallisation. Les films  $\text{HfO}_2$  obtenus sont amorphes et la cristallisation débute vers  $600^\circ\text{C}$  pour donner une phase monoclinique de  $\text{HfO}_2$  (figure 16). Cette étude de cristallinité a été étoffée par des analyses AFM et MEB. Le pourcentage d'azote détecté dans les films est de l'ordre de 7 %. Ce pourcentage est expliqué par la stabilité thermique du précurseur utilisé.

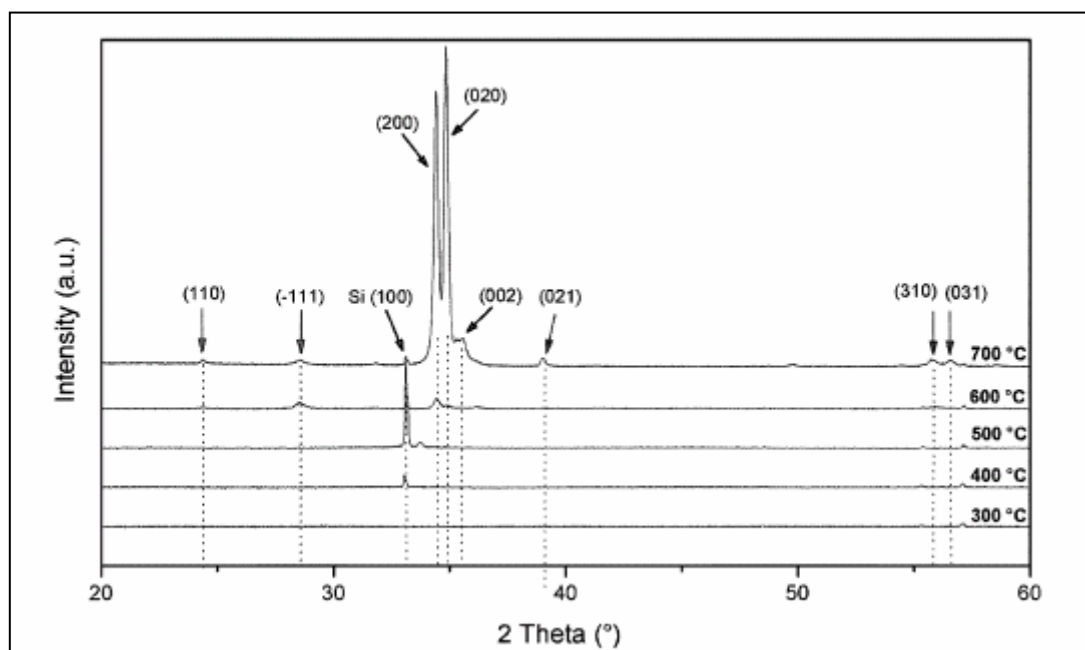


Figure 16 : DRX d'un film de HfO<sub>2</sub>

En comparant les complexes à liaison Hf-N (complexe **1** figure 13) aux complexes à liaison Hf-O [Hf(OiPr)<sub>2</sub>(tbaoac)<sub>2</sub>], le complexe **1** montre une stabilité thermique plus importante (décomposition à 300°C par rapport à 225 °C pour Hf(OiPr)<sub>2</sub>(tbaoac)<sub>2</sub>) et amène à des films cristallins à des températures de dépôt plus faible (475°C contre 650°C pour Hf(OiPr)<sub>2</sub>(tbaoac)<sub>2</sub>) [44].

L'insertion de diisopropylcarbodiimide à travers la liaison Zr-N dans Zr(NEtMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> permet d'isoler le bis[2-(éthyle-méthyle-amido)-N,N'-diisopropylguanidinato]bis(éthyleméthylamido) zirconium [Zr(NEtMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[(NiPr)<sub>2</sub>C(NEtMe)]<sub>2</sub>(NEtMe)<sub>2</sub>] avec un rendement de 88 % (figure 17).

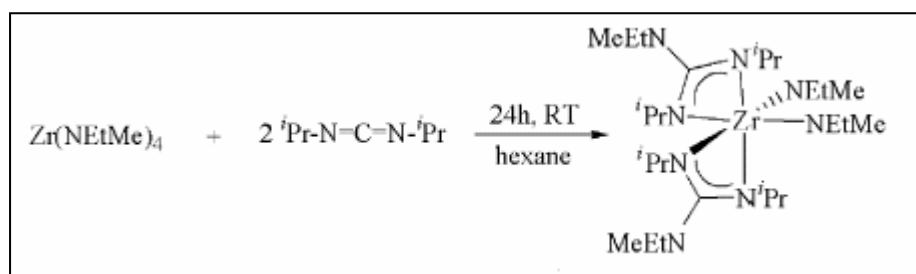


Figure 17: Synthèse de guanidinate de zirconium

Les films de ZrO<sub>2</sub> déposés par MOCVD à partir de ce complexe ne contiennent pas de carbone et cristallisent vers 400°C avec une phase monoclinique. Les résultats préliminaires montrent que ces films possèdent des propriétés électriques intéressants [45].

### II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS

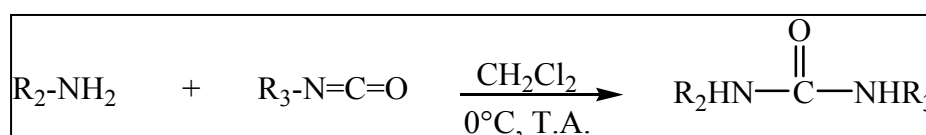
Dans cette partie, nous allons discuter de la synthèse et de la caractérisation de nouveaux guanidates d'hafnium formés par insertion de carbodiimides symétriques et dissymétriques dans la liaison Hf-N d'amidures d'hafnium. Les complexes isolés seront caractérisés par des méthodes d'analyses moléculaires spectroscopiques (IR-TF, RMN, diffraction de rayon X sur monocristal). L'analyse thermique de différents complexes a permis d'étudier l'intérêt de ces précurseurs pour une application en LI-MOCVD.

#### II.1/ Synthèse des Ligands

Après la publication des synthèses de guanidates d'hafnium par A. Devi à partir de carbodiimides symétriques, nous avons pensé à étudier l'effet de carbodiimides dissymétriques sur la stabilité et la volatilité des complexes. Les différents ligands ont été synthétisés selon un mécanisme similaire à celui utilisé par Zhang <sup>[46]</sup>.

La synthèse des carbodiimides se fait en deux étapes :

- la première étape consiste en la formation de l'urée correspondant par couplage entre l'amine et l'isocyanate (équation 5). Cette réaction se fait dans des conditions douces et permet l'isolement du produit sous forme d'une poudre blanche avec des rendements élevés (tableau 1).



Équation 5 : Réaction de couplage

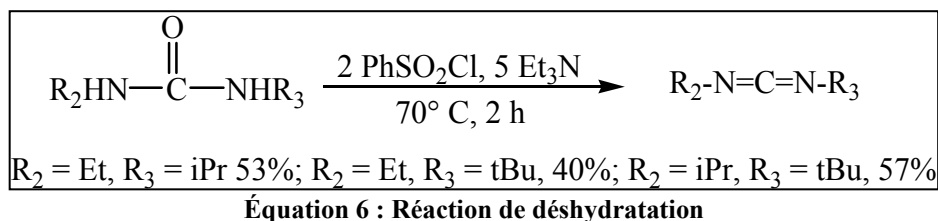
R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	rendement
Et	iPr	97 %
Et	tBu	95 %
iPr	tBu	93 %

Tableau 1 : Rendements obtenus par couplage

- la déshydratation de l'urée par deux équivalents de chlorure de phénylesulfonil PhSO<sub>2</sub>Cl et cinq équivalents de triéthylamine Et<sub>3</sub>N permet d'isoler le carbodiimide correspondant

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

(équation 6). La réaction se fait à 70°C suivi d'un refroidissement, d'une extraction puis d'une distillation pour obtenir le ligand sous forme d'un liquide incolore avec des rendements entre 40 et 57%. Les ligands isolés ont été caractérisés par RMN du proton.

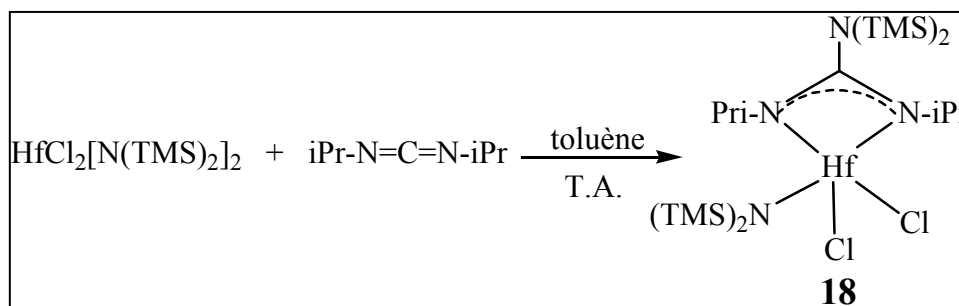


### II.2/ Synthèse des complexes guanidines

*N.B. : les ligands guanidines seront représentés de la façon suivante :  $\text{R}_2\text{-(R)}_2\text{-R}_3\text{-GUA}$  où  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont les groupements alkyles des atomes d'azote directement liés au métal et  $\text{R}$  le groupement alkyl de l'atome d'azote non lié au métal.*

#### II.2.1/ Synthèse de guanidines à partir de $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$

L'insertion d'un équivalent de diisopropylcarbodiimide dans la liaison Hf-N de  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$  permet l'isolement d'un complexe penta-coordinné de formule  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2][\text{iPr-TMS}_2\text{-iPr-GUA}]$  (**18**) (équation 7). Le produit est caractérisé par IR, RMN du proton et par diffraction des rayons X sur monocristal.



Équation 7 : Synthèse de  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2][\text{iPr-TMS}_2\text{-iPr-GUA}]$  (**18**)

Les paramètres de déplacements atomiques de tous les atomes (hormis les atomes d'hydrogènes) ont été affinés selon un modèle anisotrope. Les atomes d'hydrogènes ont quant à eux été positionnés de façon théorique selon l'hybridation de l'atome porteur ou bien ont été

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

trouvés par le biais de Fourier Difference successives. Ensuite, les positions et les déplacements atomiques isotropes de ces hydrogènes ont été affinés en conservant quelques contraintes (entre autres sur la longueur de liaison entre l'atome d'hydrogène et l'atome porteur).

Aucune correction d'absorption n'a été appliquée aux données cristallographiques. Les détails des conditions d'enregistrement et des résultats de l'affinement sont résumés dans le tableau 2. Une sélection des longueurs de liaison, distances inter-atomiques et angles de liaison est donnée dans le tableau 3.

Le complexe cristallise dans le système monoclinique. En accord avec les extinctions systématiques observées, sa structure a été résolue puis affinée dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  (No. 14).

Le complexe est formé d'un atome d'hafnium pentacoordiné par un ligand amido, un ligand guanidinato et deux atomes de chlore. Il est donc localisé dans un environnement pyramidal déformé, la base carrée de cette pyramide étant composée de trois atomes d'azote (un provenant du ligand amido et les deux autres du ligand guanidinato) et d'un atome de chlore. Le sommet de la pyramide est quant à lui occupé par le second atome de chlore (figure 18).

Les longueurs de liaison Hf-N varient de 2,040(3) Å à 2,218(3) Å (2,14 Å en moyenne) avec une distance plus courte pour la longueur de liaison Hf-N (amido) (2,04 Å) que celle observée pour Hf-N (guanidinato) (2,19 Å en moyenne). Les longueurs de liaisons Hf-Cl sont à quant à elles égales à 2,346(1) Å et 2,408(1) Å. Néanmoins toutes ces longueurs de liaison sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature pour de composés semblables<sup>[42]</sup>.

Le complexe est une entité neutre et la structure ne présente pas de liaison hydrogène (figure 19). La cohésion structurale est donc assurée par la présence d'interactions de type Van der Walls. Les distances Hf-Hf les plus courtes au sein de cette structure sont de l'ordre de 9,2 Å.

La réaction de  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$  avec deux équivalents de diisopropylcarbodiimide aboutit à l'insertion d'un seul ligand et la formation du même complexe obtenue dans l'équation 7. La contrainte stérique rend très difficile l'insertion de deux ligands pour la formation du bis guanidinate.

La difficulté de substitution du dernier atome de chlore rend ce complexe peu utilisable en MOCVD. Nous nous sommes donc intéressés dans la partie qui suit aux guanidates synthétisés à partir d'amidures d'hafnium tel que  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  et  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ .

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

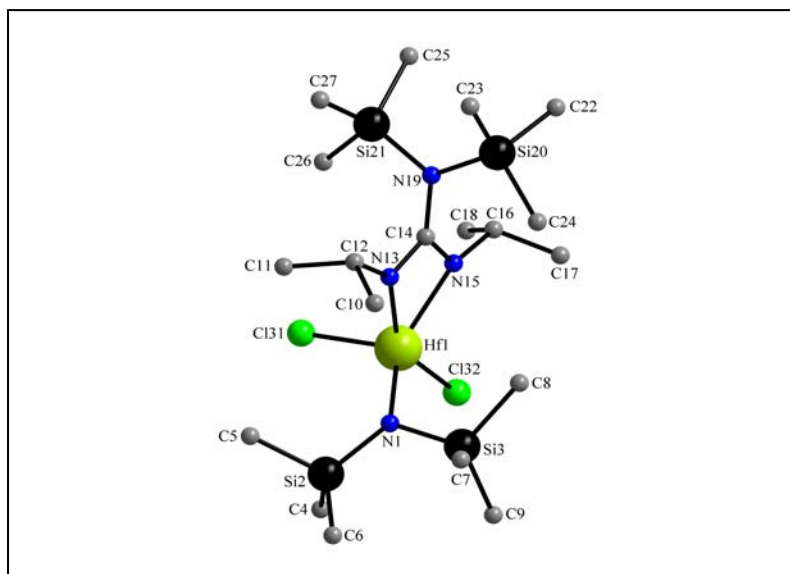


Figure 18 : Structure moléculaire de  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2][\text{iPr-TMS}_2\text{-iPr-GUA}]$

Formule	$\text{C}_{19}\text{H}_{50}\text{Hf}_1\text{N}_4\text{Si}_4$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	696,4
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{c}$ (No. 14)
Température (K)	293
Z	4
Paramètre de maille	-
a (Å)	13.0093 (2)
b (Å)	17.2942 (2)
c (Å)	15.1888 (2)
$\beta$ (deg)	103.339 (1)
V (Å <sup>3</sup> )	3325.07 (8)
Nombre de réflexions indépendantes	7858
$R_{\text{int}}$	0.022
Couleur du cristal	incolore
Forme du cristal	aiguilles
Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,25 × 0,35 × 0,61
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1,391
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,455
R / $R_w$ (with $I/\sigma(I) > 3$ )	0,0282 / 0,0289
S	1,11
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	1,08 / -0,93
Nombre de réflexions utilisées	5542
Nombre de paramètres affinés	271

Tableau 2 : Conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure de  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2][\text{iPr-TMS}_2\text{-iPr-GUA}]$  (18)

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Hf1-N1	2,040 (3)	N1-Hf1-N13	101,0 (1)
Hf1-N13	2,167 (3)	N13-Hf1-N15	60,1 (1)
Hf1-N15	2,218 (3)	N13-Hf1-Cl31	98,11 (9)
Hf1-Cl31	2,346 (1)	N1-Hf1-Cl32	98,33 (9)
Hf1-Cl32	2,408 (1)	N15-Hf1-Cl32	89,82 (8)
		N1-Hf1-N15	142,3 (1)
		N1-Hf1-Cl31	107,64 (9)
		N15-Hf1-Cl32	107,30 (8)
		N13-Hf1-Cl32	148,71 (8)
		Cl31-Hf1-Cl32	99,13 (5)

Tableau 3 : Principaux distances interatomiques (Å) et angles (°) de la structure de  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2][\text{iPr-TMS}_2\text{-iPr-GUA}]$  (18)

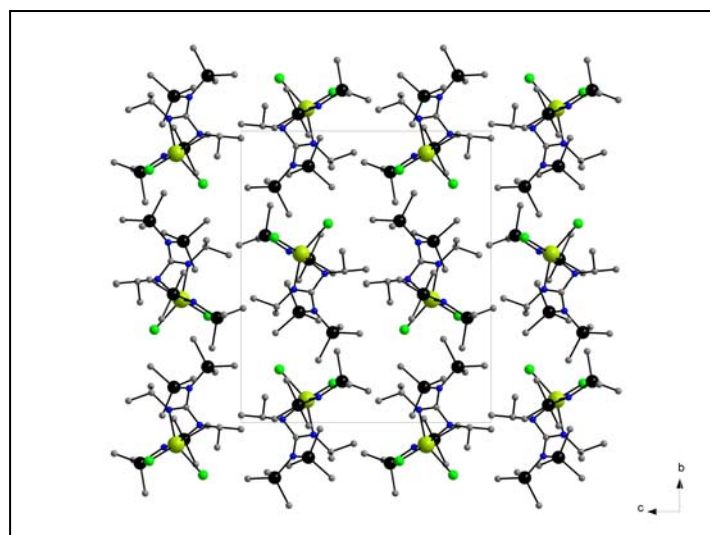


Figure 19 : Maille structurale de  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2][\text{iPr-TMS}_2\text{-iPr-GUA}]$  (18)

### II.2.2/ Synthèse des guanidates à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ et $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$

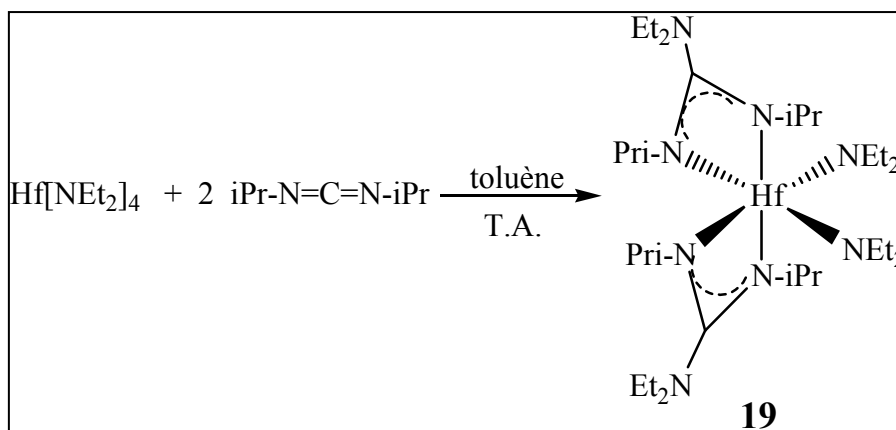
La recherche de précurseurs en adéquation avec le cahier de charge pour le dépôt de  $\text{HfO}_2$  par MOCVD nous a poussé à synthétiser des complexes guanidates sans Cl à partir de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  et  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  comme produits de départ.

L'insertion de deux équivalents de diisopropylcarbodiimide dans la sphère de coordination du métal de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  conduit à un solide blanc, le bis[2-(diéthylamido)-N,N'-diisopropylguanidinato]bis(diéthylamido)hafnium  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Et}_2\text{-iPr-GUA})_2$  (19)

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

avec un rendement de 80% (équation 8). Le produit isolé est caractérisé par IR et RMN du proton (figure 20).

Les tentatives d'insertion de 4 équivalents de diisopropylcarbodiimide à température ambiante puis en chauffant à 100 °C conduit au même produit (di-guanidinate).



Équation 8 : Synthèse de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Et}_2\text{-iPr-GUA})_2$  (19)

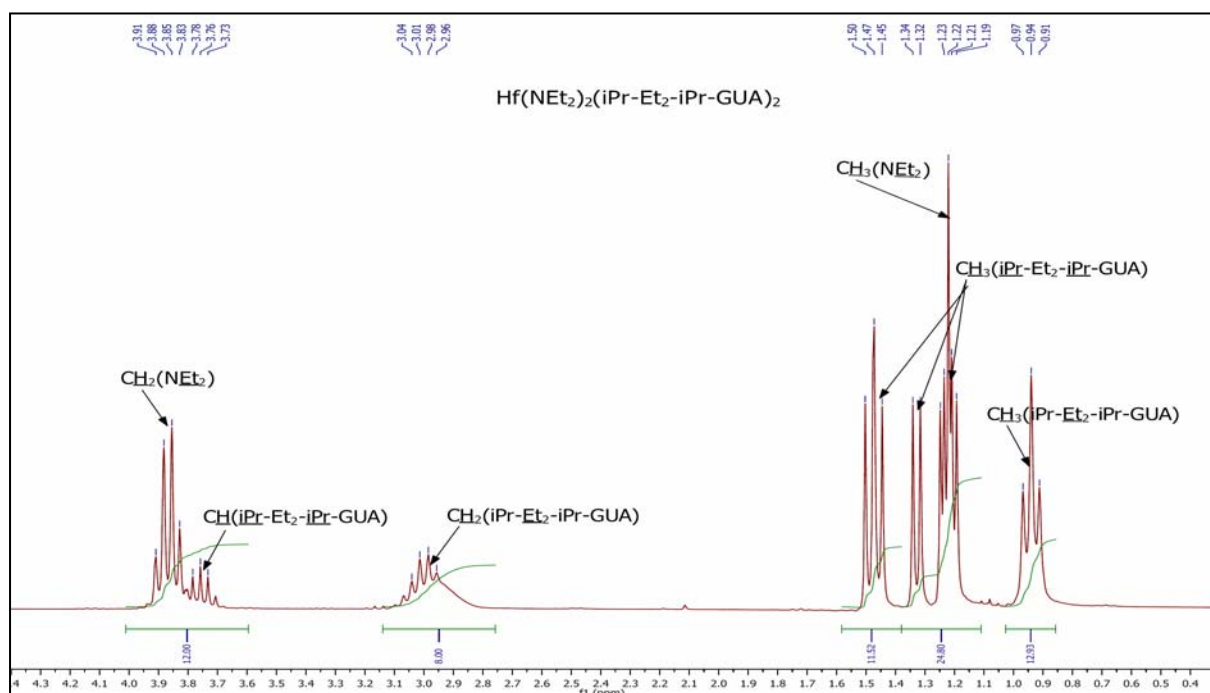


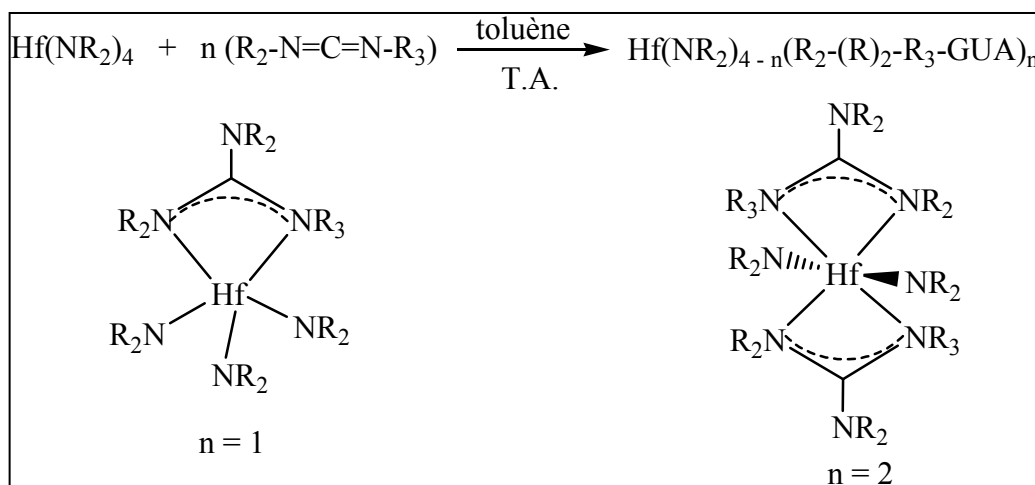
Figure 20: RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Et}_2\text{-iPr-GUA})_2$  (19)

Ce composé a été publié lors de notre étude par A. Devi ainsi que deux di-guanidates symétriques ( $R_2 = R_3 = \text{iPr}$ ) à partir de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  et  $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ . Nous avons donc essayé de synthétiser une série de guanidates dissymétriques ( $R_2 \neq R_3$ ) d'hafnium et étudier leur volatilité et leur stabilité thermique en tant que précurseurs pour la MOCVD à injection



## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

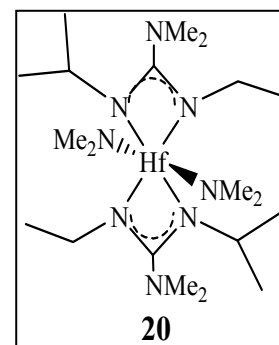
liquide. La synthèse se fait par insertion de carbodiimide dans la sphère de coordination de métal selon l'équation 9.



Équation 9 : Synthèse de nouveaux guanidates dissymétriques

Le bis [2-(diméthylamido)-N,N'éthyl-isopropyl-guanidinato] bis (diméthylamido) d'hafnium  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$  (**20**) ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = \text{Et}$ ,  $\text{R}_3 = \text{iPr}$ ) a été isolé sous forme d'un solide blanc par réaction entre 2 équivalents de N,N'éthyl-isopropylcarbodiimide et un équivalent de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ . Le rendement de la réaction est de 93%. Le produit isolé est soluble dans la plupart des solvants organiques et a été caractérisé par IR, RMN du proton et de carbone 13.

Le spectre RMN du proton de **20** (figure 21) montre que pour le groupement isopropyle, les protons sont chimiquement et magnétiquement équivalents contrairement au cas des protons isopropyliques dans le cas de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Et}_2\text{-iPr-GUA})_2$ . Le singulet pour le méthyle du ligand amido (3,41 ppm) est plus déblindé que celui du ligand guanidinato (2,47 ppm), ceci est expliqué par le fait que le méthyle de groupe amido est plus proche de centre métallique. Il est important de noter que dans le cas du groupement éthyle, le pic à 3.07 ppm est large au lieu d'un quadruplet, ce qui laisserait penser que ce groupement éthyle possède une mobilité importante.



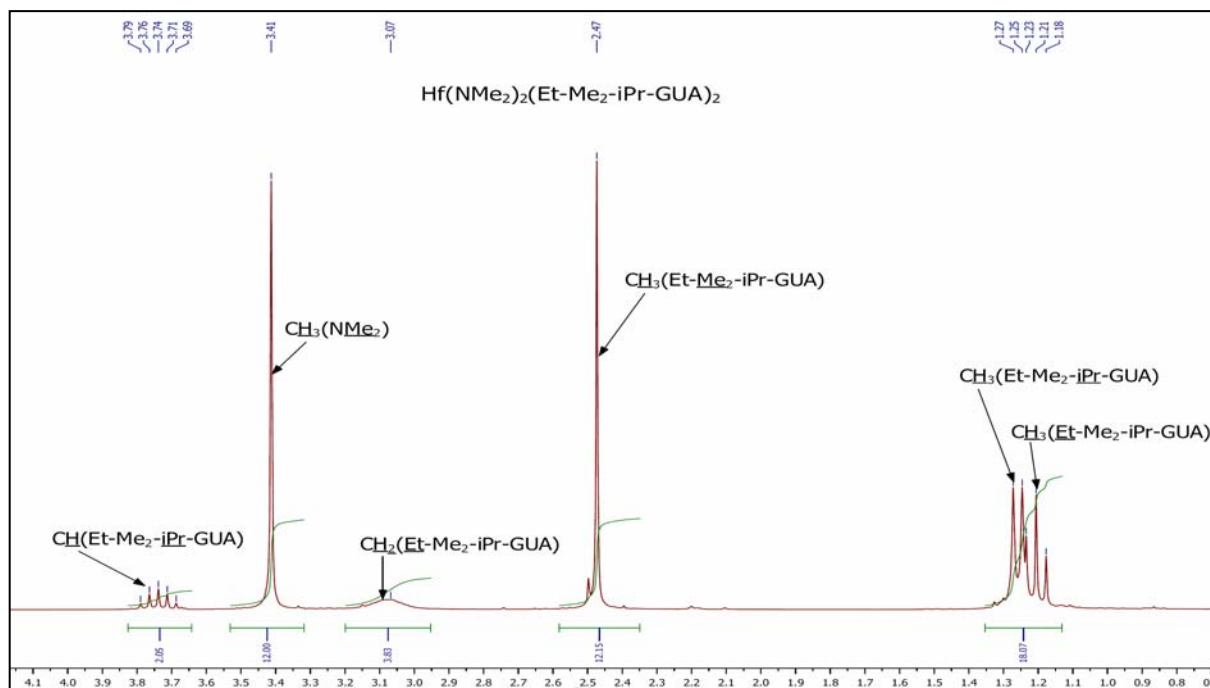
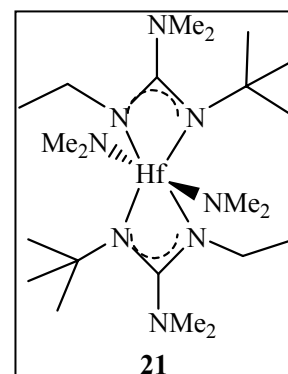


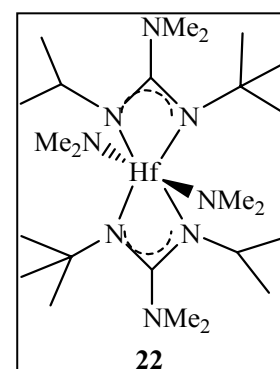
Figure 21 : RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$  (**20**)

L'insertion de deux équivalents de N,N'éthyl-tertbutylcarbodiimide dans la liaison Hf-N de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  conduit au bis[2-(diméthylamido)-N,N'éthyl-tert-butyl-guanidinato] bis(diméthylamido) d'hafnium  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  (**21**) ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = \text{Et}$ ,  $\text{R}_3 = \text{tBu}$ ) avec un rendement de 93%. Le complexe isolé est caractérisé par IR, RMN du proton et de carbone 13. Il est soluble dans le toluène, l'hexane et le pentane.



Le spectre RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  (figure 22) montre un produit pur. On remarque que pour chaque groupement, les protons sont chimiquement et magnétiquement équivalents, ce qui laisse penser à une structure de symétrie élevée.

Le troisième complexe synthétisé à partir de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  est le bis[2-(diméthylamido)-N,N'isopropyl-tert-butyl-guanidinato] bis(diméthylamido) d'hafnium  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  (**22**) ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{iPr}$ ,  $\text{R}'' = \text{tBu}$ ). Il a été isolé avec un rendement élevé (93%) et caractérisé par IR, RMN du proton et du carbone 13. Il est soluble dans le toluène, le pentane et l'hexane.



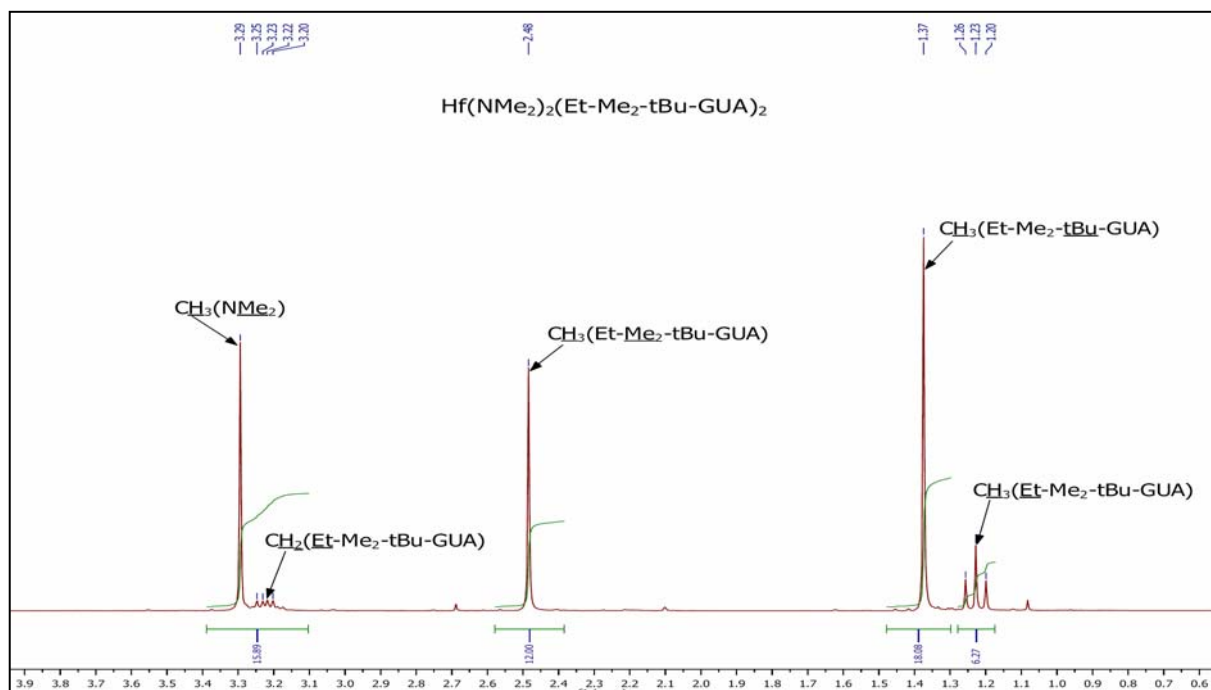
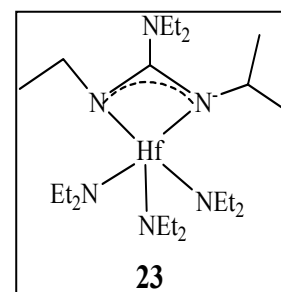


Figure 22 : RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  (**21**)

La réaction de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  avec deux équivalents de N,N'éthyl-isopropylcarbodiimide permet d'isoler un produit huileux jaune. Le produit isolé est caractérisé par IR et RMN du proton. Il est soluble dans le toluène, l'hexane et le pentane.

Le spectre RMN du proton du produit isolé (figure 23) montre que les intégrations du pic à 2,8 ppm, correspondant au  $\text{CH}_2$  groupement éthyle du ligand guanidinate et du pic à 3,5 ppm, correspondant au  $\text{CH}_2$  du groupement éthyle du ligand amido, donnent un rapport 1:3. Les autres intégrations confirment la même hypothèse. Donc en utilisant des carbodiimides dissymétriques, nous avons pu isoler un mono-guanidinate d'hafnium stable thermodynamiquement de formule  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{Et-Et}_2\text{-iPr-GUA})$  (**23**) avec un rendement de 78%.

Les mono-guanidines sont plus stables à l'hydrolyse que les amidures mais moins stables que les di-guanidines. Ceci est expliqué par la présence de deux groupements chélates dans le cas de di-guanidines par rapport à un seul dans le cas de mono-guanidines.



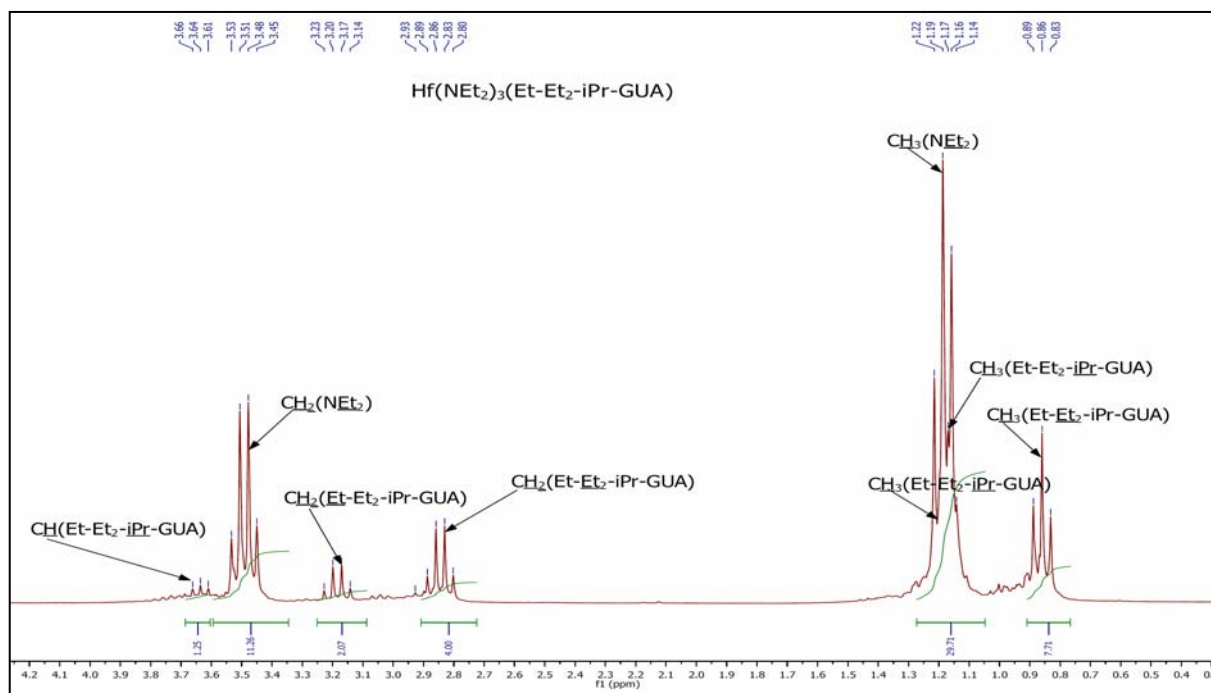
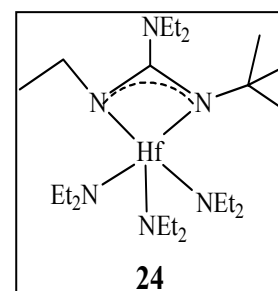
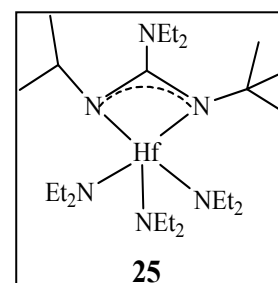


Figure 23: RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{Et-Et}_2\text{-iPr-GUA})$  (**23**)

La réaction entre  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  et deux équivalents de N,N'éthyl-tert-butylcarbodiimide permet l'isolement d'un produit huileux :  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{Et-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  (**24**) avec un rendement de 95%. Ce produit a été caractérisé par IR et RMN du proton et du carbone 13. Le spectre RMN du proton montre bien la présence de trois ligands amido pour un ligand guanidinato (figure 24). Le même produit est obtenu en faisant réagir un équivalent de N,N'éthyl-tert-butylcarbodiimide avec un équivalent  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  et avec le même rendement.



Le troisième mono-guanidinate isolé est  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  (**25**) avec un rendement de 68%. Le produit isolé est un huile jaune, il est soluble dans la plupart des solvants organiques (diéthyléther, pentane, toluène, hexane). Il est caractérisé par IR et par RMN du proton et de carbone 13. Le spectre RMN du proton (figure 25) confirme un rapport 1:3 entre le ligand guanidinato et le ligand amido.



## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

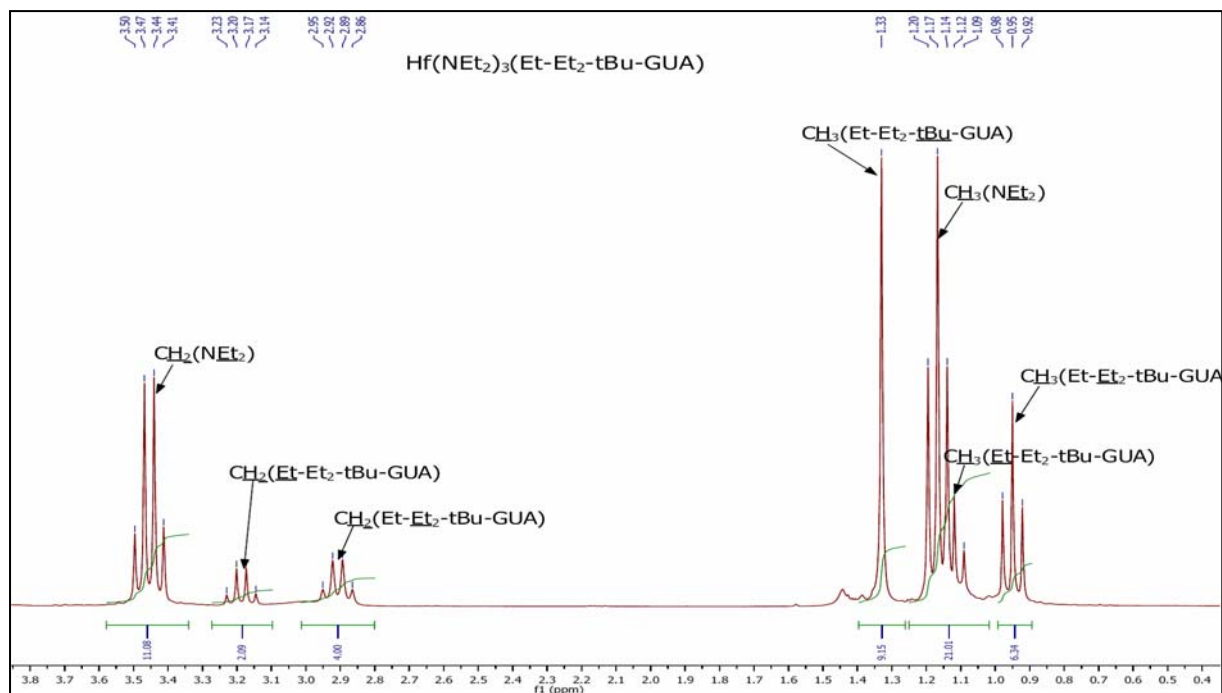


Figure 24 : RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{Et-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  (24)

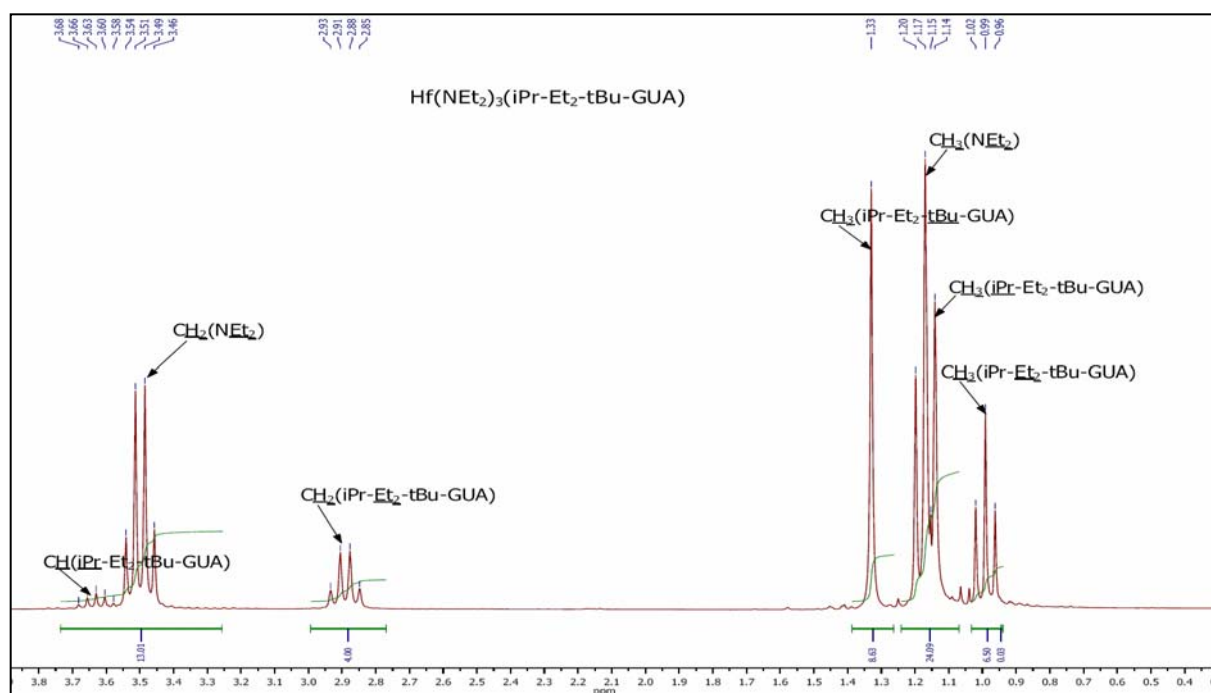


Figure 25: RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  (25)

Pour finaliser ce travail, nous avons essayé de synthétiser des mono-guanidates à partir de carbodiimides symétriques. En faisant réagir  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  avec un équivalent de diisopropylcarbodiimide, un produit pâteux est isolé. Le spectre RMN du proton du brut montre la présence simultanée de trois produits dans la proportion 1.1.1:  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ , le mono-

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

guanidinate  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3(\text{iPr-Me}_2\text{-iPr-GUA})$  et le di-guanidinate  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$  (figure 26).

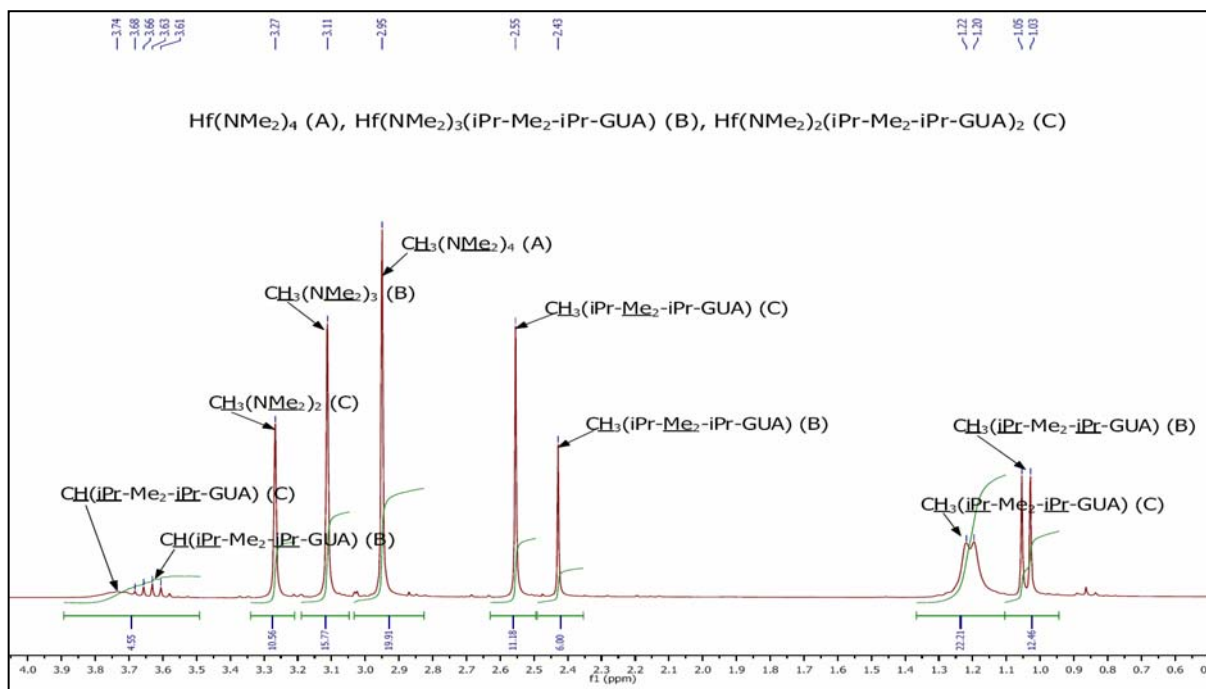
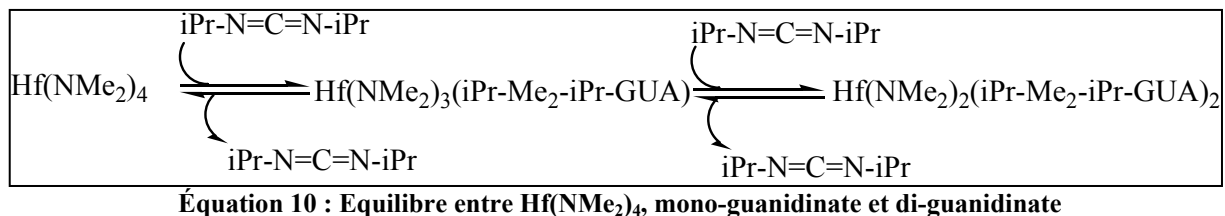


Figure 26 : RMN du proton du mélange  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ ,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3(\text{iPr-Me}_2\text{-iPr-GUA})$  et  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$

Donc contrairement aux mono-amidates, les mono-guanidates symétriques ( $R_2 = R_3$ ) ne sont pas stables, ceci peut être du à l'effet électronique des carbodiimides symétriques qui défavorise la formation d'un complexe mono-guanidate par insertion. La facilité de la synthèse des mono-amidates symétriques est expliquée par la différence de mécanisme entre la synthèse des mono-amidates (substitution) et la synthèse des mono-guanidates (insertion). Dans l'insertion, nous pensons à un équilibre selon l'équation 10.



### II.3/ Comportement thermique des guanidines

L'étude de comportement thermique par analyse thermogravimétrique de complexes mono et di-guanidines permet d'étudier l'effet de groupements  $R_2$  et  $R_3$  sur la volatilité et la stabilité thermique. Une comparaison entre des complexes mono-guanidinate, di-guanidinate, mono-amidinate et di-amidinate pour  $R$ ,  $R_2$  et  $R_3$  constants permet de déterminer l'effet de la structure moléculaire sur la volatilité et la stabilité thermique.

#### II.3.1/ Effet de $R_2$ et $R_3$ sur la volatilité et la stabilité thermique de di-guanidines

L'effet de  $R_2$  et  $R_3$  sur la volatilité et la stabilité thermique de di-guanidines a été étudié en comparant les comportements thermiques de trois complexes :  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$  (**20**),  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  (**21**) et  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  (**22**) (figure 27).

Les courbes ATG montrent que la volatilité des complexes suit le classement suivant : **22** ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ) > **21** ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) > **20** ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ).

Cet ordre est étonnamment le même que celui des masses molaires : **22** ( $M = 624 \text{ g.mol}^{-1}$ ) > **21** ( $M = 610 \text{ g.mol}^{-1}$ ) > **20** ( $M = 596 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Il semblerait donc le facteur prépondérant en faveur de la volatilité soit la diminution des interactions interatomiques du fait de groupement volumineux.

Au vu de différences importantes en terme de volatilité pour ces 3 composés, il est difficile de comparer leur stabilité thermique respective.

La comparaison entre les di-guanidines dissymétriques (20, 21 et 23) et le di-guanidinate symétrique  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$  publié par A. Devi ne semble pas facile à faire. L'allure de l'ATG de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$  montre plutôt une décomposition qu'une sublimation.

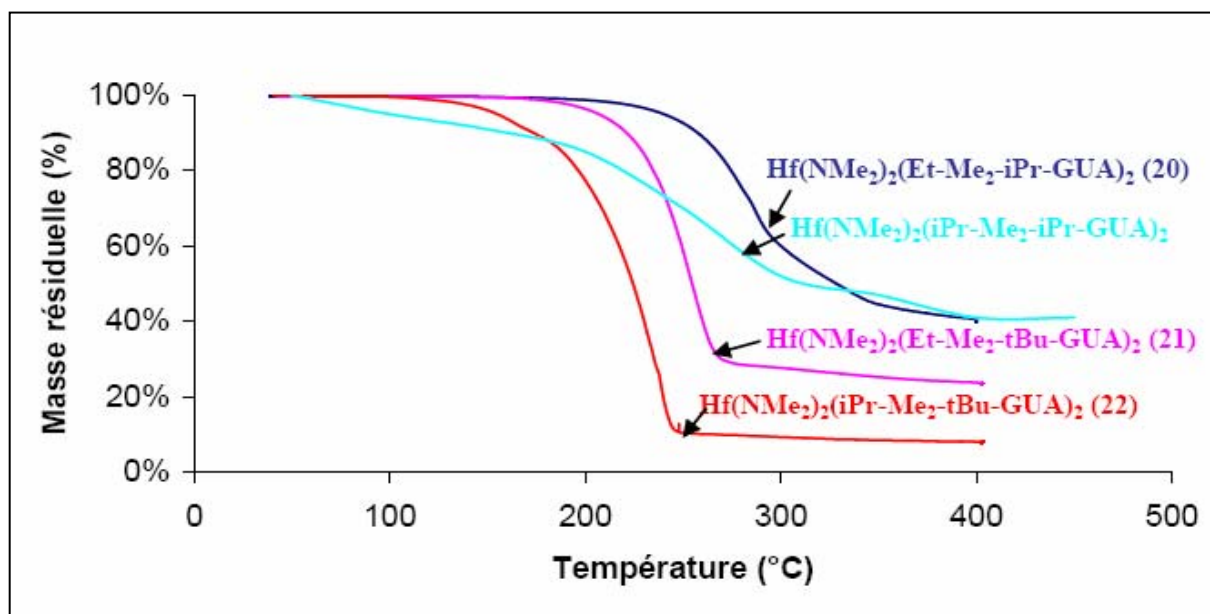


Figure 27 : Effet de  $R_2$  et  $R_3$  sur la volatilité de di-guanidates d'hafnium ( $R=Me$ )

### II.3.2/ Comparaison di-guanidinate et di-amidinate

La comparaison des ATG du complexe di-amidinate  $Hf(NMe_2)_2(Et-Me-tBu-AMD)_2$  (12) et du complexe di-guanidinate  $Hf(NMe_2)_2(Et-Me_2-tBu-GUA)_2$  (21) analogue ( $R = R_1 = Me$ ,  $R_2 = Et$ ,  $R_3 = tBu$ ) montre que les di-amidinates sont plus stables à la température (résidu plus faible) mais moins volatiles que les di-guanidates (figure 28).

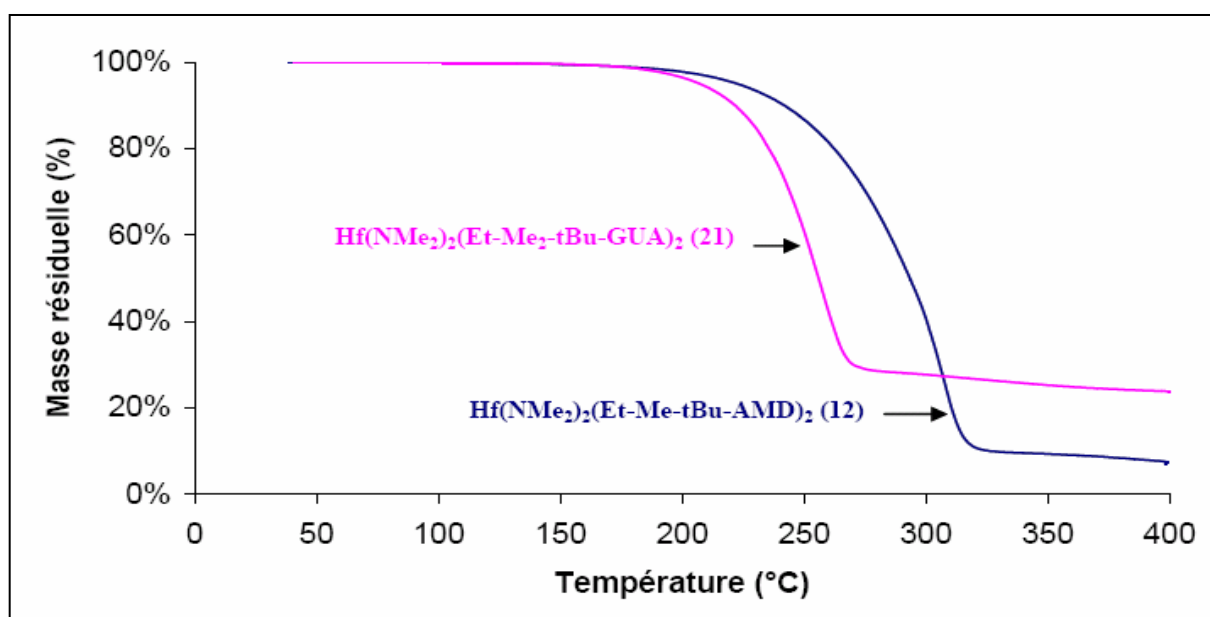


Figure 28 : Comparaison di-amidinate et di-guanidate ( $R=R_1=Me$ ,  $R_2=Et$ ,  $R_3=tBu$ )



## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

### II.3.3/ Effet de R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sur la volatilité et la stabilité thermique de mono-guanidates

L'effet de R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sur la volatilité et la stabilité thermique de mono-guanidates a été étudié par comparaison du comportement thermique de trois complexes : Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-iPr-GUA)<sub>2</sub> (**23**), Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub> (**24**) et Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA) (**25**) (figure 29).

Les courbes ATG montrent que la volatilité des complexes suit le classement suivant : **25** (~ 120°C) > **24** (~ 150°C) > **23** (~ 220°C). Par contre la stabilité thermique est selon l'ordre : **24** > **25** > **23**.

Comme pour les di-guanidates mais de façon moins importante, l'utilisation de groupements volumineux améliore la volatilité des mono-guanidates. Ces composés apparaissent peu stable thermiquement et il n'y a pas une corrélation étroite entre la stabilité thermique et l'encombrement de groupements R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>.

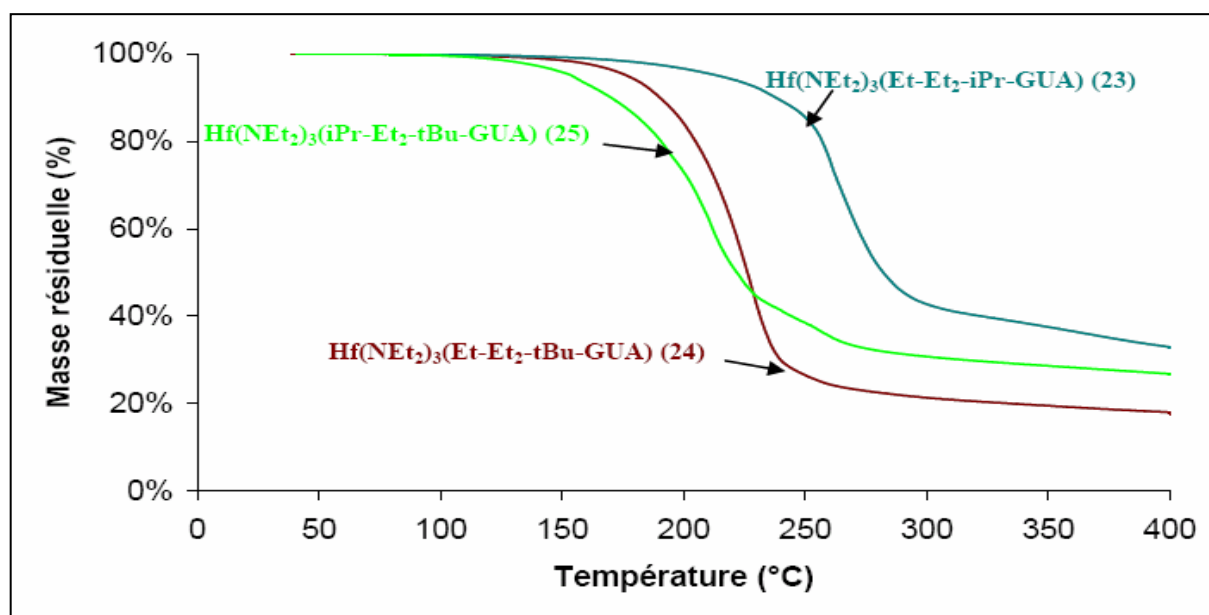


Figure 29 : Effet de R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sur la stabilité thermique et la volatilité (R=Et) de mono-guanidates

### II.3.4/ Comparaison mono-guanidates, mono-amidates, di-amidates et di-guanidates

Pour comparer la stabilité et la volatilité des mono-guanidates par rapport aux monoamidates, di-amidates et diguanidates, les spectres ATG des quatre produits Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA) (**25**), Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Me-tBu-AMD) (**9**), Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Et<sub>2</sub>-iPr-GUA)<sub>2</sub> (**19**) et Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me-iPr-AMD)<sub>2</sub> (**7**) sont représentés sur la figure 30.

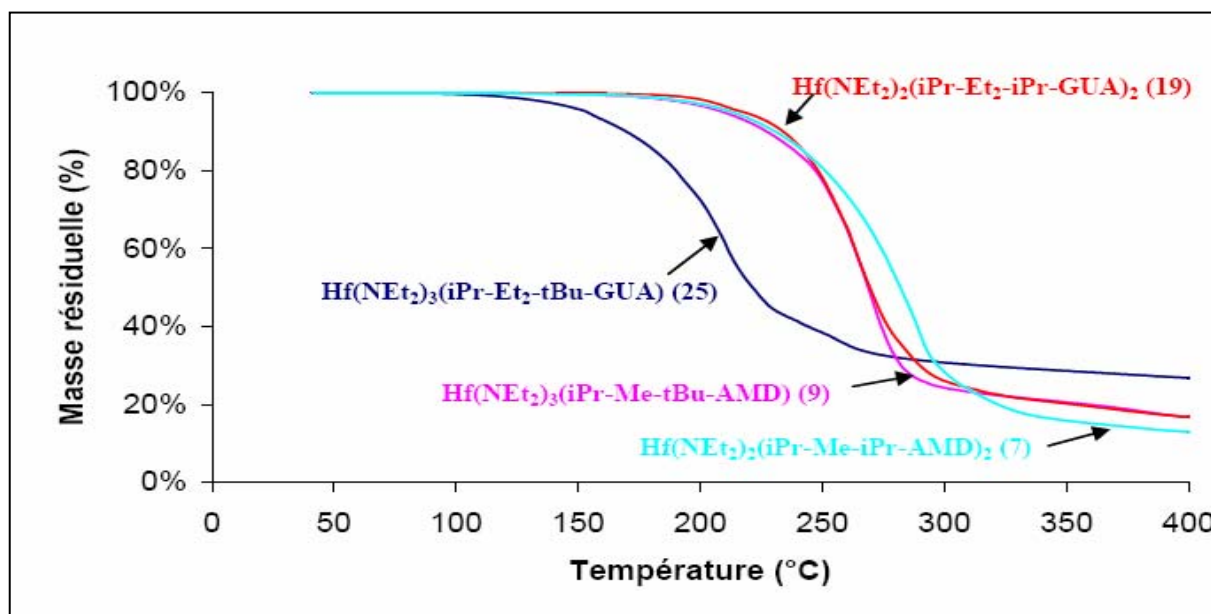


Figure 30 : Comparaison mono-guanidinate, mono-amidinate, di-guanidinate et di-amidinate

La comparaison des ATG montre l'importance des mono-guanidates, ils sont beaucoup plus volatils que les monoamidates, les di-amidates et les diguanidates correspondants. Cette volatilité importante fait de ces complexes des précurseurs intéressants pour la MOCVD à injection liquide. Ils pêchent néanmoins par une manque de stabilité thermique.

Les complexes mono-amidates, di-amidates et di-guanidates ont des comportements thermiques semblables. Les di-amidates possèdent une meilleure stabilité thermique. Les di-amidates et les di-guanidates présentent l'avantage d'être moins réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse.

#### II.4/ Dépôt et caractérisation des couches d'oxydes d'hafnium

L'utilisation de couches minces d'oxyde d'hafnium, de formule stoechiométrique  $\text{HfO}_2$  dans la fabrication de circuits électroniques intégrés est connue, notamment pour réaliser des éléments à haute valeur de permittivité diélectrique.

Le  $\text{HfO}_2$  est un matériau largement étudié depuis de nombreuses années dans le milieu de la microélectronique, en particulier en vue du remplacement de l'oxyde de grille usuel  $\text{SiO}_2$ . En effet, la réduction d'échelle des composants de microélectronique a nécessité la réduction de l'épaisseur de cet oxyde de grille, celle du  $\text{SiO}_2$ . Cependant, pour des épaisseurs de l'ordre du nanomètre, les courants de fuite par effet tunnel augmentent de façon significative et deviennent rédhibitoires. Il a donc fallu se tourner vers de nouveaux matériaux présentant des valeurs de permittivités plus élevées, les high- $\kappa$  ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ). L'intérêt du  $\text{HfO}_2$  réside

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

de sa compatibilité avec la technologie silicium, comme sa stabilité thermique, mais aussi sa haute permittivité. D'ailleurs depuis novembre 2007, Intel utilise un oxyde high- $\kappa$  à base d'hafnium dans ses processeurs nouvelles génération.

Pour  $\text{HfO}_2$ , il a été montré au travers de calculs ab-initio que la permittivité diélectrique dépend de la structure cristallographique de l'oxyde d'hafnium <sup>[47]</sup>. Dans sa phase monoclinique,  $\text{HfO}_2$  présente une permittivité diélectrique relative  $\kappa$  de l'ordre de 16 à 20. Lorsque celui-ci possède une structure cristalline de plus haute symétrie telle que cubique, tétragonal ou orthorhombique, la constante diélectrique peut atteindre une valeur de 80. Pour stabiliser ces phases de plus hautes symétries, l'ajout d'additifs a été proposé (par exemple lanthanides, Y, Sc...) <sup>[48-51]</sup>. Par exemple, avec 6.5% atome d'Y la structure cubique est stabilisée et pour 9% atome d'Y la permittivité atteint  $\kappa = 30$ . De même pour 10% atome de Sc la structure cubique est obtenue avec  $\kappa = 32$ .

Pour certaines applications de la microélectronique, on peut souhaiter garder une structure amorphe de la couche d'oxyde. Sous forme amorphe,  $\text{HfO}_2$  présente une permittivité de l'ordre de 22 à 26 environ. Lors des différentes étapes de conception d'un composant, des traitements thermiques sont nécessaires (recuit à 1050°C environ pour l'activation des dopants). Au cours de ces recuits,  $\text{HfO}_2$  cristallise sous forme monoclinique et sa permittivité diélectrique relative redevient alors inférieure à 20 environ.

Après dépôts, les films peuvent être nitrurés pour améliorer leur stabilité thermique et leurs propriétés de barrière à la diffusion de l'oxygène et des dopants (ex : le Bore).

Dans cette partie, nous présenterons l'étude de la croissance des films de  $\text{HfO}_2$  par MOCVD à injection liquide à partir des nouveaux précurseurs de guanidines d'hafnium dissymétriques.

Les conditions de dépôt sont :

- $350^\circ\text{C} < T_{\text{substrat}} < 580^\circ\text{C}$
- Concentration en précurseur : 0,05 M
- Solvant : octane
- $P_{\text{totale}} = 1 \text{ Torr}$
- Température d'évaporation :  $160^\circ\text{C} \rightarrow 205^\circ\text{C}$
- Mélange 66%  $\text{O}_2$  + 33% Ar
- Fréquence injection : 1 Hz
- Temps d'ouverture : 1 ms
- Substrat type P Si (100)/ $\text{SiO}_2$  (0.8 nm)

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

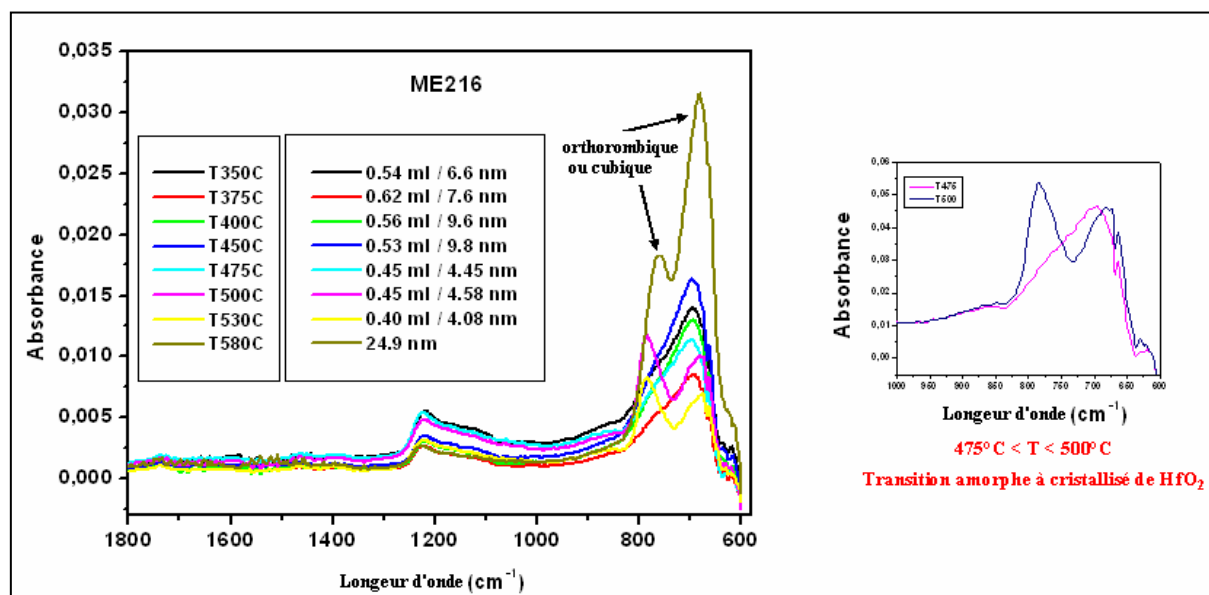
L'épaisseur des films ont été déterminées par réflectométrie des rayons X (XRR). La structure et la microstructure ont été étudiées par diffraction des rayons X (XRD) et spectroscopie infra-rouge (ATR). Pour finir, la composition des films a été analysée par spectroscopie de photoélectrons des rayons X (XPS).

Les complexes utilisés pour les dépôts de  $\text{HfO}_2$  sont :  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  (**21**),  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{Et-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  (**24**) et  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  (**25**).

### II.4.1/ Dépôt des films de $\text{HfO}_2$ à partir de $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ (**21**)

La croissance des films de  $\text{HfO}_2$  à partir du complexe **21** a été effectuée à des températures entre 350 et 580°C. L'épaisseur des couches obtenues se situe entre 4,08 nm à 530°C et 24,9 nm à 580°C (figure 31).

La cristallinité des films de  $\text{HfO}_2$  obtenues a été étudiée par spectroscopie infra-rouge (ATR). Les spectres ATR montrent que les films sont amorphes jusqu'à 475°C. Entre 475 et 500°C, on observe une transition d'un état amorphe à un état cristallisé de  $\text{HfO}_2$ . Les bandes d'absorption comprises entre 650 et 800  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées au mode de vibration de  $\text{HfO}_2$  [52]. On constate l'apparition d'un doublet. Celui-ci est caractéristique de la structure monoclinique de  $\text{HfO}_2$ .



Pour un film déposé à 580°C, on observe toujours la présence de deux pics mais le deuxième pic à 650  $\text{cm}^{-1}$  devient plus intense. Cette contribution a été attribuée à une phase non-monoclinique de  $\text{HfO}_2$  (figure 31) [50]. Ce résultat obtenu est très intéressant. En effet, il est

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

possible grâce à cette nouvelle molécule de guanidinate asymétrique de stabiliser directement une phase  $\text{HfO}_2$  de plus haute symétrie sans l'ajout d'additif lors de l'élaboration par MOCVD.

Dans ce qui suit et qui précède, le terme phase « non-monoclinique » signifie une phase d' $\text{HfO}_2$  de structure cristalline de symétrie supérieure à la phase monoclinique, c'est-à-dire une phase de structure cubique, orthorhombique ou quadratique.

La caractérisation du film obtenu à  $580^\circ\text{C}$  par diffraction de rayons X montre également la présence de la phase cubique de  $\text{HfO}_2$  (figure 32). La simulation des diagrammes obtenus par réflectométrie des rayons X a permis de déterminer une faible rugosité du film  $\text{HfO}_2$  (0,51 nm pour un film d'épaisseur 25 nm environ).

Donc la stabilisation d'une phase non monoclinique à  $580^\circ\text{C}$  peut permettre l'augmentation de la constante diélectrique et par suite la diminution de l'épaisseur effective électronique (EOT) qui est inversement proportionnel à  $\kappa$  [ $\text{EOT} = t_{\text{ox}}/(\kappa/3,9)$  où 3,9 est la constante diélectrique de Si].

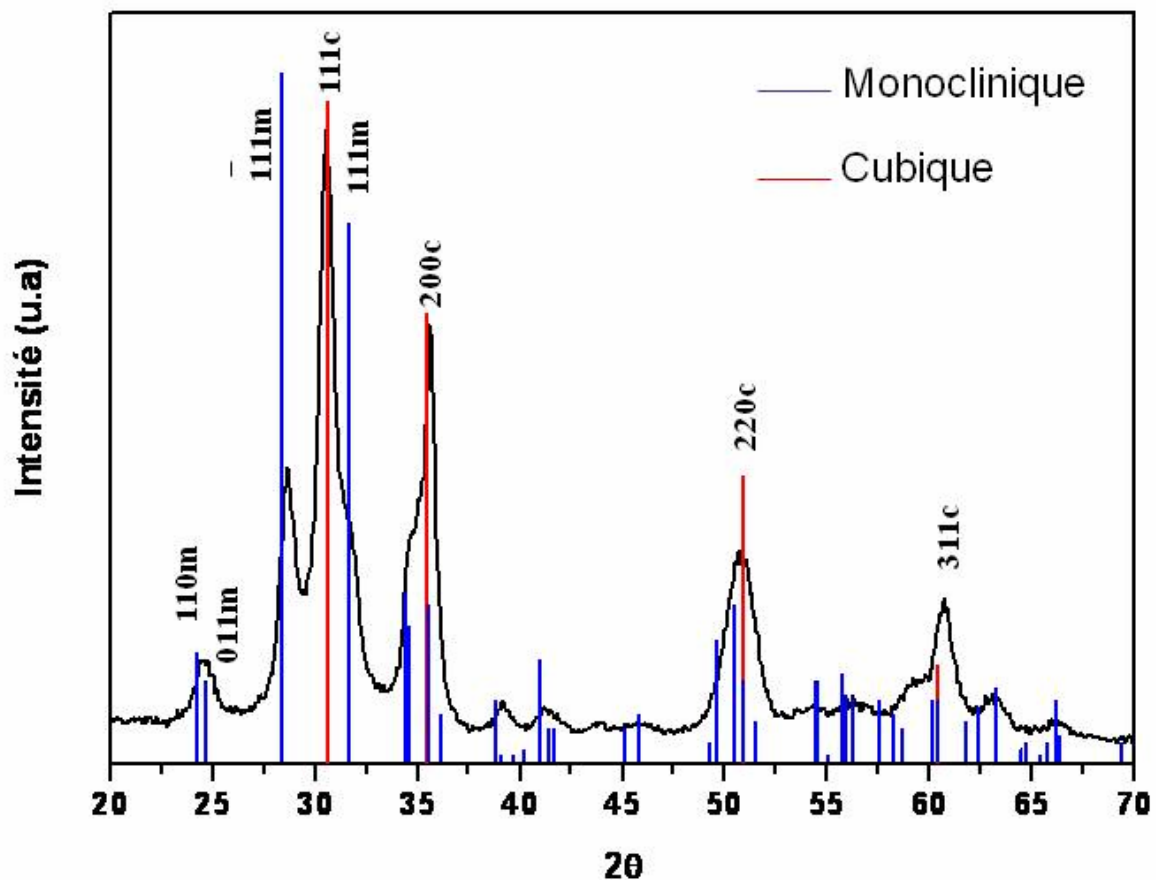


Figure 32 : Caractérisation DRX du film obtenu à  $580^\circ\text{C}$

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

Après avoir étudié la cristallinité des films formés en fonction de la température, une autre étude a été menée sur l'effet de l'épaisseur des films sur la cristallinité (figure 33). Les résultats obtenus montrent qu'à 530°C on a passage de la phase amorphe à la phase cristalline monoclinique en passant d'une épaisseur de film de 3 à 4 nm.

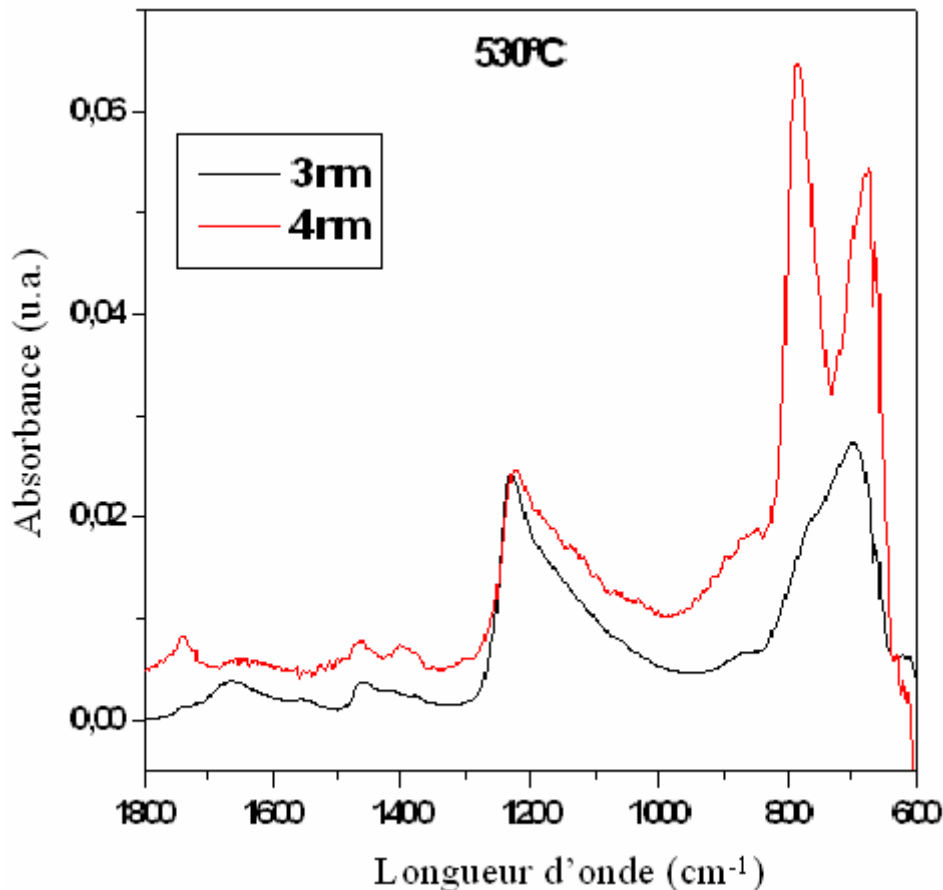


Figure 33 : Structure cristalline en fonction de l'épaisseur de film, caractérisation ATR

L'analyse XPS des films obtenus à 350 et 530°C montre la présence d'azote, ceci est très intéressant car il améliore les propriétés électriques des couches. L'incorporation d'azote est plus importante à 350°C. La comparaison des résultats obtenus montre un décalage de 0,7 eV entre le film obtenu à 350°C et celui obtenu à 530°C (figure 34).

Outre la stabilisation d'une phase non-monoclinique, ces films présentent donc un autre intérêt : ils sont nitruré in-situ sans étape de nitruration après le dépôt du film. Le complexe de départ est donc très prometteur pour les dépôts de HfO<sub>2</sub> par MOCVD à injection liquide.

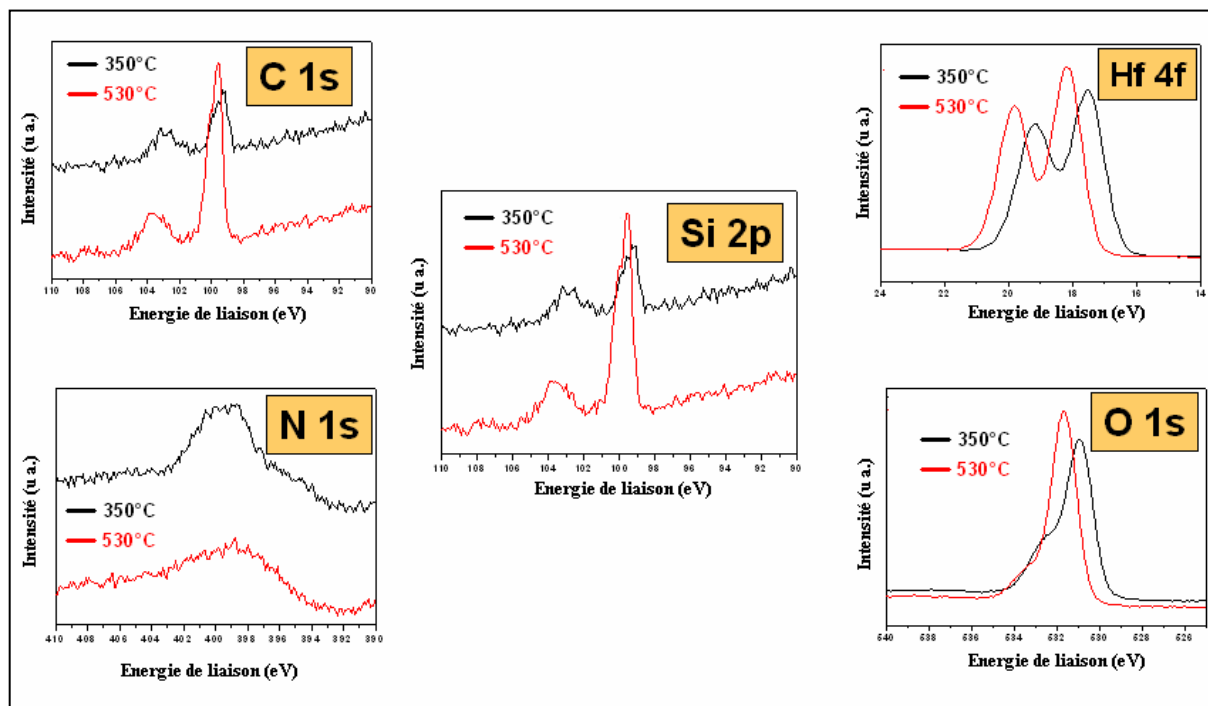


Figure 34 : Caractérisation XPS des films obtenus à 350 et 530°C

#### II.4.2/ Dépôt des films de HfO<sub>2</sub> à partir de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA) (24)

Le deuxième précurseur étudié dans cette étude est le Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA) (24). Les dépôts des films de HfO<sub>2</sub> ont été réalisés à des températures entre 350 et 580°C (figure 35). Les épaisseurs de ces films sont comprises entre 3,10 nm à 475°C et 5,04 nm à 580°C. Comme dans le cas du complexe 21, on observe la transition de la phase amorphe à la phase cristallisée (monoclinique) pour des températures comprises entre 475 et 500°C. Par contre, le passage d'une structure monoclinique à une structure de plus haute symétrie n'est pas observé. Cette différence montre bien l'effet du précurseur (mono-guanidinate et di-guanidinate) sur les propriétés structurales des films formés par MOCVD.

La caractérisation XPS du film déposé à 530°C montre une incorporation d'azote. La comparaison avec les résultats obtenus avec le précurseur **21** montre une grande similitude dans la composition atomique des deux films (figure 36).

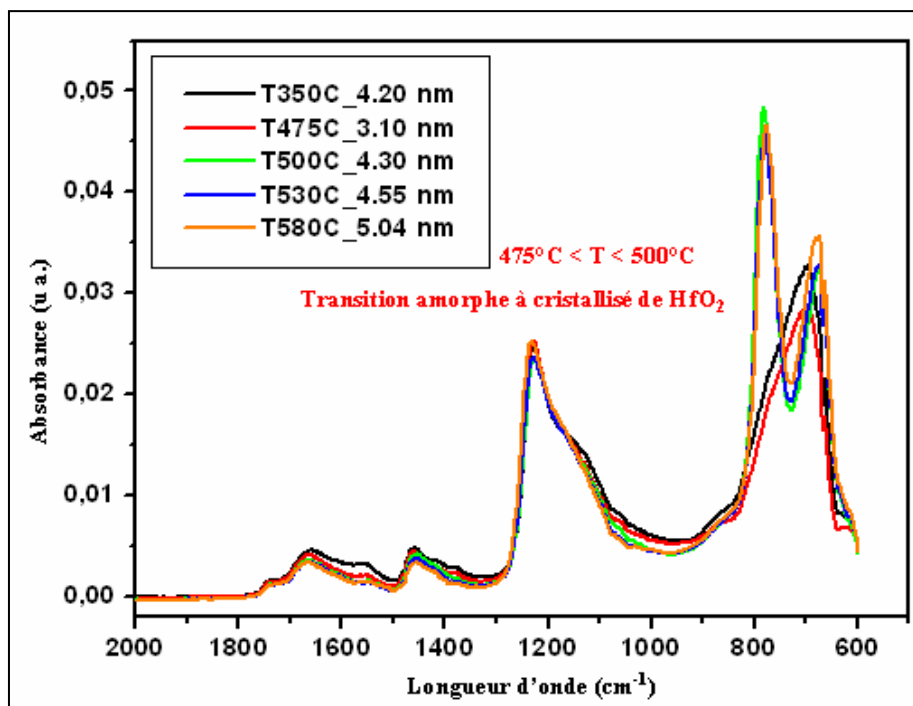


Figure 35 : Spectre ATR des dépôts en fonction de la température [ $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{Et-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ ]

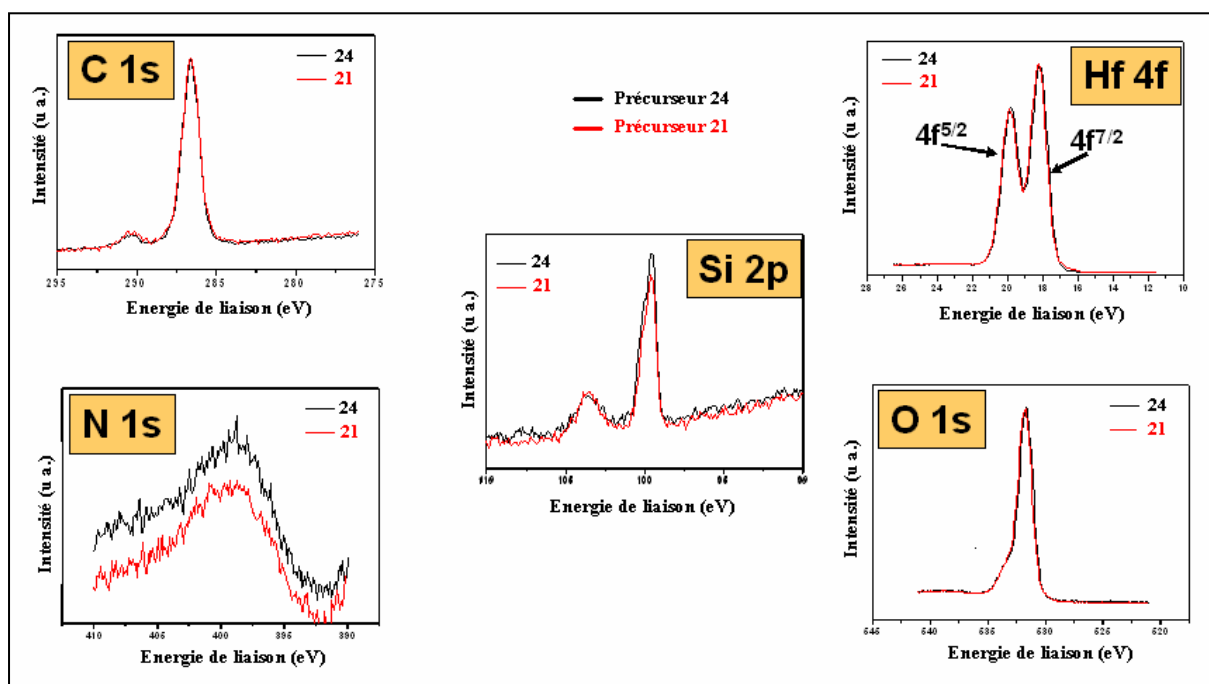


Figure 36 : Comparaison des spectres XPS des films obtenus à 530°C à partir des complexes 21 et 24

#### II.4.3/ Dépôt des films de $\text{HfO}_2$ à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ (25)

Dans le but d'étudier l'effet des groupements  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sur les propriétés des couches, nous avons utilisé le complexe  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  (25) pour les dépôts de  $\text{HfO}_2$ . Le complexe 25 ( $\text{R}_2 = \text{iPr}$ ) possède un groupement méthyle de plus que le complexe 24 ( $\text{R}_2 = \text{Et}$ ).



## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

La croissance des films de  $\text{HfO}_2$  à partir du complexe **25** a été réalisée à des températures entre 350 et 580°C. L'épaisseur des films obtenus varie entre 1,3 nm à 475°C et 14,7 nm à 580°C. La caractérisation ATR de différents films montre qu'ils sont amorphes jusqu'à 500°C. A 530°C, le film possède une structure monoclinique (premier pic prédominant). Une structure de plus haute symétrie (non-monoclinique) est observée dans le cas du film déposé à 580°C (figure 37).

Ces résultats montrent clairement l'effet de précurseur sur les structures des films obtenus par MOCVD : la substitution d'un groupement éthyle ( $R_2 = \text{Et}$ ) par un groupement isopropyle ( $R_2 = \text{iPr}$ ) influence fortement les propriétés structurales des films déposés et permet alors de stabiliser une autre structure de  $\text{HfO}_2$  de plus haute symétrie..

Comme dans les cas de précurseurs **21** et **24**, la caractérisation XPS de film déposé à 475°C à partir du complexe **25** montre une nitration in situ. Ces résultats montrent que ce complexe mono-guanidinate est un bon précurseur pour le dépôt de  $\text{HfO}_2$  par MOCVD à injection liquide.

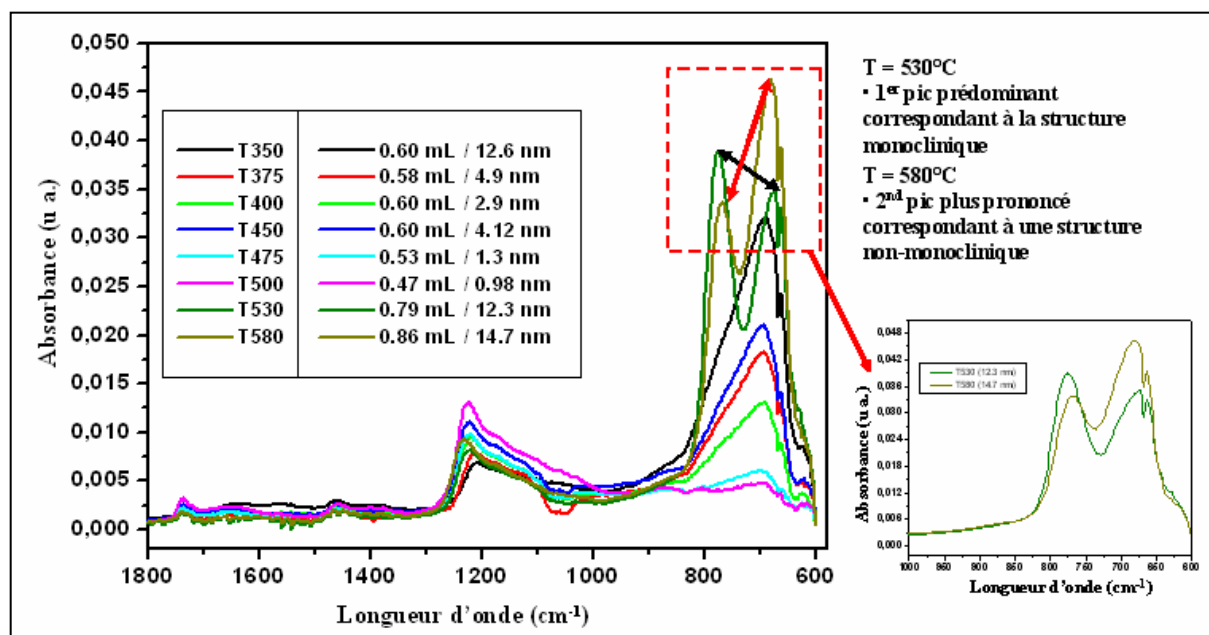


Figure 37 : Spectre ATR des dépôts en fonction de la température  $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})]$

**III/ PARTIE EXPERIMENTALE**

**III.1/ Synthèse des ligands**

**Synthèse de N,N'éthylisopropylurée Et-NH-CO-NH-iPr.**

Un équivalent d'éthylisocyanate (2.43 ml, 30.78 mmol) est ajouté à une solution d'isopropylamine (1.816 g, 30.7 mmol) dans 40 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 0°C. Après agitation à température ambiante pendant 2 heures, le solvant est évaporé sous vide, un produit blanc est isolé (m = 4 g, rendement : 98 %).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.1 {3H, triplet, J<sup>3</sup> = 6.3 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-iPr}, 1.12 {6H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.5 Hz, Et-NH-CO-NH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, 3.17 {2H, multiplet, J<sup>3</sup> = 6.3 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-iPr}, 3.86 {1H, septuplet, J<sup>3</sup> = 6.5 Hz, Et-NH-CO-NH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, 4.89 {1H, singulet large, Et-NH-CO-NH-iPr}, 5.05 {1H, singulet large, Et-NH-CO-NH-iPr}.

**Synthèse de N,N'éthylisopropylcarbodiimide Et-N=C=N-iPr.**

Deux équivalents de chlorure de phénylesulfonil PhSO<sub>2</sub>Cl (23ml, 180 mmol) sont ajoutés à une suspension de Et-NH-CO-NH-iPr (11.72 g, 90 mmol) dans cinq équivalents de Et<sub>3</sub>N (82.6 ml, 450 mmol). Après chauffage à 70°C pendant 2 heures, 80 ml d'eau distillée glacée sont ajoutés. Après extraction avec 4x30 ml d'Et<sub>2</sub>O et lavage de la partie organique avec 2x40 ml d'eau distillée et 3x30 ml d'eau distillée salée, deux spatules de MgSO<sub>4</sub> sont ajoutées pour éliminer l'eau résiduelle. Le solvant (Et<sub>2</sub>O) est éliminé après distillation et le produit final est obtenu sous forme d'un liquide incolore (m = 5.3 g, rendement : 53 %).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.17 {3H, triplet, J<sup>3</sup> = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N=C=N-iPr}, 1.2 {6H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.4 Hz, Et-N=C=N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, 3.21 {2H, quadruplet, J<sup>3</sup> = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N=C=N-iPr}, 3.53 {1H, septuplet, J<sup>3</sup> = 6.4 Hz, Et-N=C=N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}.

**Synthèse de N,N'éthyl-tert-butylurée Et-NH-CO-NH-tBu.**

Un équivalent d'éthylisocyanate (5.15 ml, 65 mmol) est ajouté à une solution de tert-butylamine (4.76 g, 65 mmol) dans 60 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 0°C. Après agitation à température ambiante pendant 2 heures, le solvant est évaporé sous vide, un produit blanc est isolé (m = 9.09 g, rendement : 95 %).

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.07 {3H, triplet, J<sup>3</sup> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-tBu}, 1.3 {9H, singulet, Et-NH-CO-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 3.13 {2H, quadruplet, J<sup>3</sup> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-tBu}, 4.82 {2H, singulet large, Et-NH-CO-NH-tBu}.

### Synthèse de N,N'éthyl-tert-butylcarbodiimide Et-N=C=N-tBu.

Même mode opératoire que la synthèse de Et-N=C=N-iPr avec Et-NH-CO-NH-tBu (9 g, 63 mmol); PhSO<sub>2</sub>Cl (16 ml, 125 mmol); Et<sub>3</sub>N (44 ml, 315 mmol); Et-N=C=N-tBu (m = 3.2 g, rendement : 40%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.21 {3H, triplet, J<sup>3</sup> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N=C=N-tBu}, 1.25 {9H, singulet, Et-N=C=N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 3.21 {2H, quadruplet, J<sup>3</sup> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N=C=N-tBu}.

### Synthèse de iPr-NH-CO-NH-tBu.

Un équivalent de tert-butyloxyisocyanate (6.82 ml, 60 mmol) est ajouté à une solution d'isopropylamine (3.53 g, 60 mmol) dans 60 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 0°C. Après agitation à température ambiante pendant 2 heures, le solvant est évaporé à sec sous vide, un produit blanc est isolé (m = 8.94 g, rendement : 93 %).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.11 {6H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.5 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NH-CO-NH-tBu}, 1.31 {9H, singulet, iPr-NH-CO-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 3.8 {1H, septuplet, J<sup>3</sup> = 6.5 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NH-CO-NH-tBu}, 4.32 {2H, singulet large, iPr-NH-CO-NH-tBu}.

### Synthèse de N,N'isopropyl-tertbutylcarbodiimide iPr-N=C=N-tBu.

Même mode opératoire que la synthèse de Et-N=C=N-iPr avec iPr-NH-CO-NH-tBu (8.46 g, 53 mmol); PhSO<sub>2</sub>Cl (13.7 ml, 106 mmol); Et<sub>3</sub>N (37 ml, 266 mmol); Et-N=C=N-tBu (m = 4.3 g, rendement : 57%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub> 1.14 {6H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.5 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N=C=N-tBu}, 1.2 {9H, singulet, iPr-N=C=N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}, 3.47 {1H, septuplet, J<sup>3</sup> = 6.5 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N=C=N-tBu}.

## III.2/ Synthèse de guanidinate à partir de HfCl<sub>2</sub>[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

### Synthèse de [2-(triméthylsilylamido) N,N'diisopropyl-guanidinato]

(triméthylsilylamido) dichlorohafnium : HfCl<sub>2</sub>[N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[iPr-N(TMS)<sub>2</sub>-iPr-GUA] (18).

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

Un équivalent de N,N'diisopropylcarbodiimide (250 mg, 1.95 mmol) dans 2 ml de toluène est ajouté à une solution de  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$  (1.11 g, 1.95 mmol) dans 20 ml de toluène. La réaction est exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide, un solide blanc est isolé ( $m = 1.14$  g, rendement : 82%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{H}}$  0.29, 0.33, 0.35 {36H, 3 singulets,  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2][\text{iPr-N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-iPr-GUA})]_2$ }, 1.25, 1.29, 1.32 {(12H, 3 doublets,  $J^3 = 6.3$  Hz,  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2][\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-N}(\text{Si}(\text{Me})_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2\text{-GUA})]_2$ }, 3.58, 4.1, 4.23 {(2H, 3 multiplets,  $J^3 = 6.3$  Hz,  $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2][\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-N}(\text{Si}(\text{Me})_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2\text{-GUA})]_2$ }

### III.3/ Synthèse des amidinates à partir de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ et $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$

#### Synthèse de bis[2-(diéthylamido) N,N'diisopropyl-guanidinato] bis (diéthylamido) hafnium : $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr-Et}_2\text{-iPr-GUA})_2$ (19).

Deux équivalents de N,N'diisopropylcarbodiimide (436 mg, 3.3 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  (769 g, 1.64 mmol) dans 15 ml de toluène. La réaction est exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé, un produit blanc est isolé ( $m = 980$  mg, rendement : 81%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{H}}$  0.94 {12H, triplet,  $J^3 = 7$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr}-(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2\text{-iPr-GUA})_2$ }, 1.22 {12H, triplet,  $J^3 = 6.9$  Hz,  $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2)_2(\text{iPr-Et}_2\text{-iPr-GUA})_2$ }, 1.23, 1.33, 1.46, 1.48 {24H, 4 doublet,  $J^3 = 6.5$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Et}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2\text{-GUA})_2$ }, 3 {8H, multiplet,  $J^3 = 7.1$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{iPr}-(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2\text{-iPr-GUA})_2$ }, 3.76 {4H, multiplet,  $J^3 = 6.5$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Et}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2\text{-GUA})_2$ }, 3.86 {8H, quadruplet,  $J^3 = 6.9$  Hz,  $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2)_2(\text{iPr-Et}_2\text{-iPr-GUA})_2$ }. .

#### Synthèse de bis [2-(diméthylamido) N,N'éthyl-isopropyl-guanidinato] bis(diméthylamido) hafnium : $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$ (20).

Deux équivalents de N,N'éthylisopropylcarbodiimide (791 mg, 7 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (1.26 g, 3.56 mmol) dans 15 ml de toluène. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide, un solide blanc est isolé ( $m = 1.93$  g, rendement : 93%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{H}}$  1.21 {6H, triplet,  $J^3 = 7.2$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$ }, 1.26 {12H, doublet,  $J^3 = 6.4$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2\text{-GUA})_2$ }, 2.47 {12H,

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

singulet,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et}-(\text{CH}_3)_2\text{-iPr-GUA})_2$ , 3.07 {4H, singulet  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$ } 3.41 {12H, singulet,  $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Et-Me-iPr-GUA})_2$ , 3.74 {2H, septuplet,  $J^3 = 6.4$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Me-iPr-GUA})_2$ .

$\text{RMN}^{13}\text{C}$  (25°C, ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta_{\text{C}}$  17.46 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2\text{-GUA})_2$ , 25.08 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$ , 39.47 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et}-(\text{CH}_3)_2\text{-iPr-GUA})_2$ , 40.92 { $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Et-Me-iPr-GUA})_2$ , 46.01 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-Me}_2\text{-iPr-GUA})_2$ , 46.98 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Me-iPr-GUA})_2$ , 171.29 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{N-C-N}'\text{-GUA})_2$ .

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1638 m ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), 1498 F, 1359 F, 1341 F, 1276 m, 1232 F, 1211 F, 1167 F, 1126 F, 1056 F, 1034 m, 961 F, 949 F, 927 m, 851 f, 784 f, 769 f, 703 m, 638 f ( $\nu\text{C-C}$ ), ( $\nu\text{C-N}$ ), 544 m, 524 F, 478 f, 450 m, 416 f ( $\nu\text{Hf-N}$ ).

### Synthèse de bis [2-(diméthylamido)N,N'éthyl-tertbutyl-guanidinato] bis (diméthylamido) hafnium : $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ (21).

Deux équivalents de N,N'éthyl-tertbutylcarbodiimide (716 mg, 5.68) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (1 g, 2.8 mmol) dans 15 ml de toluène. Une augmentation de la température est détectée indiquant une réaction exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Un solide blanc est obtenu ( $m = 1.6$  g, rendement : 93%).

$\text{RMN}^1\text{H}$  (25°C, ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta_{\text{H}}$  1.25 {6H, triplet,  $J^3 = 5$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ , 1.37 {18H, singulet,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-GUA})_2$ , 2.48 {12H, singulet,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et}-(\text{CH}_3)_2\text{-tBu-GUA})_2$ , 3.22 {4H, quadruplet,  $J^3 = 5$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ , 3.29 {12H, singulet,  $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ .

$\text{RMN}^{13}\text{C}$  (25°C, ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta_{\text{C}}$  17.56 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ , 31.99 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-GUA})_2$ , 40.25 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et}-(\text{CH}_3)_2\text{-tBu-GUA})_2$ , 40.95 { $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ , 44.48 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ , 52.2 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-GUA})_2$ , 171.25 { $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{N-C-N}'\text{-GUA})_2$ .

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1636 m ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), 1511 F, 1340 F, 1297 F, 1248 F, 1234 F, 1211 F, 1164 F, 1117 F, 1073 F, 1061 F, 1034 m, 1022 m, 992 m, 959 F, 941 F, 889 m, 845 f, 811 f, 762 m, 683 m, 624 f ( $\nu\text{C-C}$ ), ( $\nu\text{C-N}$ ), 558 m, 521 F, 479 m, 450 m, 433 m ( $\nu\text{Hf-N}$ ).

### Synthèse de bis [2-(diméthylamido)N,N'isopropyl-tertbutyl-guanidinato] bis (diméthylamido) hafnium : $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{iPr-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$ (22).

Deux équivalents de N,N'isopropyl-tertbutylcarbodiimide (932 mg, 5.94 mmol) dans 7 ml de toluène sont ajoutés à une solution de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (1 g, 2.8 mmol) dans 18 ml de

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

toluène. Une augmentation de la température est détectée indiquant une réaction exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Un solide blanc est obtenu ( $m = 1.7\text{g}$ , rendement : 93%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, 250 ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{H}}$  1.34 {12H, doublet,  $J^3 = 6.5$  Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub>}, 1.45 {18H, singulet, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GUA)<sub>2</sub>}, 2.53 {12H, singulet, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub>}, 3.35 {12H, singulet, Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub>}, 3.79 {2H, septuplet,  $J^3 = 6.5$  Hz, Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub>}.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{C}}$  24.69 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub>}, 25.62 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub>}, 32.31 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GUA)<sub>2</sub>}, 46.33 {Hf(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Et-Me<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub>}, 46.74 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Me<sub>2</sub>-tBu-GUA)<sub>2</sub>}, 51.97 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(iPr-Me<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GUA)<sub>2</sub>}, 171.44 {Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N-C-N'-GUA)<sub>2</sub>}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>) : 1638 m (νC=N), 1498 F, 1359 F, 1341 F, 1276 m, 1232 F, 1211 F, 1167 F, 1126 F, 1056 F, 1034 m, 961 F, 949 F, 927 m, 851 f, 784 f, 769 f, 703 m, 638 f (νC-C), (νC-N), 544 m, 524 F, 478 f, 450 m, 416 f (νHf-N).

### Synthèse de mono [2-(diéthylamido)N,N'éthyl-isopropyl-guanidinato] tris (diéthylamido) hafnium : Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-iPr-GUA) (23).

Deux équivalents de N,N'éthyl-isopropyl-carbodiimide (595 mg, 5.3 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (1.035 g, 2.22 mmol) dans 20 ml de toluène. La réaction est légèrement exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Le produit est extrait avec 20 ml de pentane. Après évaporation de solvant, un produit huileux est obtenu ( $m = 1$  g, rendement : 78%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_{\text{H}}$  0.86 {6H, triplet,  $J^3 = 7.1$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 1.16 {3H, triplet,  $J^3 = 6.9$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>-iPr-GUA)}, 1.17 {6H, triplet,  $J^3 = 6.7$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-GUA)}, 1.19 {18H, triplet,  $J^3 = 7.2$  Hz, Hf(N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-iPr-GUA)}, 2.8 {4H, quadruplet,  $J^3 = 7.1$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 3.18 {2H, quadruplet,  $J^3 = 6.9$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>-iPr-GUA)}, 3.5 {12H, quadriplet,  $J^3 = 7.2$  Hz, Hf(N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-iPr-GUA)}, 3.63 {6H, septuplet,  $J^3 = 6.7$  Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-GUA)}.

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

### Synthèse de mono [2-(diéthylamido)N,N'éthyl-tertbutyl-guanidinato] tris (diéthylamido) hafnium : Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA) (24).

Un équivalent de N,N'éthyl-tertbutylcarbodiimide (280 mg, 2.22 mmol) dans 5 ml de toluène est ajouté à une solution de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (1.046 g, 2.24 mmol) dans 15 ml de toluène. La réaction est légèrement exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Le produit est extrait avec 15 ml de pentane. Après évaporation de solvant, une huile visqueuse jaunâtre est obtenue (m = 1.25 g, rendement : 95%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 0.96 { 6H, doublet, J<sup>3</sup> = 7.16 Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 1.11 {3H, triplet, J<sup>3</sup> = 7 Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 1.16 {18H, triplet, J<sup>3</sup> = 7 Hz, Hf(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 1.32 {9H, singulet, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GUA)}, 2.93 {4H, quadruplet, J<sup>3</sup> = 7.16 Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 3.21 {2H, quadruplet, J<sup>3</sup> = 7 Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 3.44 {12H, quadruplet, J<sup>3</sup> = 7 Hz, Hf(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ<sub>C</sub> 13.09 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 15.48 {Hf(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 17.86 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 32.16 Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GUA)}, 41.12 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 43.30 {Hf(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 44.88 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 52.25 Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et-Et<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GUA)}, 172.2 {Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(N-C-N'-GUA)}.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1636 m, 1589 f (νC=N), 1500 s, 1484 s, 1419 s, 1367 s, 1340 s, 1279 m, 1236 m, 1215 m, 1186 s, 1156 s, 1117 m, 1070 m, 1043 f, 1029 f, 1003 s, 931 f, 913 f, 874 s, 790 m, 752 f, 700 m, 680 f (νC-C), (νC-N), 570 m, 533 f, 496 m, 440 f (νHf-N).

### Synthèse de mono [2-(diéthylamido)N,N'-isopropyl-tertbutyl-guanidinato] tris (diéthylamido) hafnium: Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA) (25).

Deux équivalents de N,N'isopropyl-tertbutyl-carbodiimide (702 mg, 5 mmol) dans 5 ml de toluène sont ajoutés à une solution de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (890 mg, 2 mmol) dans 20 ml de toluène. La réaction est légèrement exothermique. Après agitation à température ambiante pendant 18 heures, le solvant est évaporé sous vide. Le produit est extrait avec 20 ml de pentane. Après évaporation de solvant, une huile jaune est obtenue (m = 961 mg, rendement : 68%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> 0.98 {6H, triplet, J<sup>3</sup> = 7.2 Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 1.15 {6H, doublet, J<sup>3</sup> = 6.7 Hz, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 1.19 {18H, triplet, J<sup>3</sup> = 7.01 Hz, Hf(N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(iPr-Et<sub>2</sub>-tBu-GUA)}, 1.34 {9H, singulet,

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

$\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-GUA})$ }, 2.88 {4H, quadruplet,  $J^3 = 7.2$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-tBu-GUA})$ }, 3.53 {12H, quadruplet,  $J^3 = 7.1$  Hz,  $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ }, 3.73 {1H, septuplet,  $J^3 = 6.7$  Hz,  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ }.

RMN<sup>13</sup>C (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_C$  13.93 { $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-tBu-GUA})$ }, 15.75 { $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ }, 25.32 { $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ }, 32.45 { $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-GUA})$ }, 44.00 { $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-tBu-GUA})$ }, 46.00 { $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ }, 47.27 { $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Et}_2\text{-tBu-GUA})$ }, 55.33 { $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-GUA})$ }, 171.96 { $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{N-C-N}'\text{-GUA})$ }.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 1633 m (νC=N), 1564 f, 1501 F, 1481 F, 1403 F, 1365 F, 1297 m, 1259 f, 1236 m, 1191 F, 1166 F, 1150 F, 1124 m, 1100 m, 1063 F, 1045 m, 1030 m, 1004 F, 900 f, 874 F, 791 m, 759 f, 738 f, 699 m, 668 f (νC-C), (νC-N), 597 f, 572 m, 532 m, 485 m, 466 f, 449 f, 438 f, 409 f (νHf-N).

## IV/ CONCLUSION

L'utilisation des carbodiimides asymétriques a permis la synthèse des nouveaux mono-guanidates et di-guanidates d'hafnium. Les complexes ont été isolés avec des rendements relativement élevés, ils sont solubles dans la plupart des solvants organiques (pentane, hexane, toluène, diéthylother). Ils ont été caractérisés par IR, RMN du proton et du carbone 13 et par diffraction de rayon X sur monocristal.

L'étude du comportement thermique par ATG de différents complexes synthétisés montre une volatilité plus importante des mono-guanidates par rapport aux di-guanidates aux mono-amidates et aux di-amidates. Les complexes mono-amidates, di-amidates et di-guanidates ont des comportements thermiques semblables. Les di-amidates possèdent une meilleure stabilité thermique. Les di-amidates et les di-guanidates présentent l'avantage d'être moins réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse.

Le dépôt par MOCVD à partir des précurseurs synthétisés permet d'obtenir des films minces de HfO<sub>2</sub> de quelques nanomètres d'épaisseur. Les résultats obtenus sont innovants : les précurseurs utilisés permettent la stabilisation d'une phase d'HfO<sub>2</sub> de structure cristalline de symétrie supérieur à la phase monoclinique à 580°C. De plus, ces précurseurs permettent l'obtention des films de HfO<sub>2</sub> nitruré en absence d'une étape de nitruration. Ce qui rend les



## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

nouveaux guanidates synthétisés très importants et innovants comme précurseurs pour dépôt de HfO<sub>2</sub> par MOCVD à injection liquide.

### V/ REFERENCES

1. A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 2362-2372.
2. P.J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* 2001, **214**, 91-141.
3. S. L. Aeilts, M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* 1998, **17**, 3265-3270.
4. I. Pattison, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 837.
5. N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* 1999, 2483-2484.
6. J. P. Coyle, W. H. Monillas, G. P. A. Yap, S T. Barry, *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 683-689.
7. F. Yuan, Y. Zhu, L. Xiong, *J. Organomet. Chem.* 2006, **691**, 3377-3382.
8. T. Jenke, H. Stoeckli-Evans, U. Bodensieck, G. Suss-Fink, *J. Organomet. Chem.* 1991, **401**, 347-356.
9. H.-K. Yip, C.-M. Che, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Makb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 1369.
10. J. L. Bear, Y. Li, B. Han, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 1395-1398.
11. P. J. Bailey, S. F. Bone, L. A. Mitchell, S. Parsons, K. J. Taylor, L. J. Yellowlees, *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 867-871.
12. F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* 1998, **17**, 179.
13. M. A. Paver, D. S. Wright, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1993, **32**, 428.
14. M. P. Coles, S. E. Sözerli, J. D. Smith, P. B. Hitchcock, *Organometallics* 2007, **26**, 6691-6693.
15. S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* 2000, 1515-1516.
16. A. A. Mohamed, A. Mayer, H. E. Abdou, M. D. Irwin, L. M. Pérez, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* 2007, **47**, 11165-11172.
17. F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, D. J. Timmons, C. C. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 9249-9256.
18. D. B. Soria, J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 2278-2284.

## CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM

19. M. K. T. Tin, N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Dalton Trans.* 1999, 2947-2951.
20. M. K. T. Tin, N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 998-1001.
21. N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* 2000, **19**, 2573-2579.
22. Z. Lu, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* 2001, **20**, 706-712.
23. A. Baunemann, D. Rische, A. Milanov, Y. Kim, M. Winter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* 2005, 3051-3055.
24. A. Baunemann, M. Winter, K. Csapek, C. Gemel, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4665-4672.
25. J. M. Decams, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann, *Polyhedron* 1999, **18**, 2885-2890.
26. G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2550.
27. C. N. Rowley, G. A. Dilabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 1983-1991.
28. A. L. Brazeau, Z. Wang, C. N. Rowley, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 2276-2281.
29. D. Wood, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 5788-5794.
30. P. J. Bailey, K. J. Grant, L. A. Mitchell, S. Pace, A. Parkin, S. Parsons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 1887-1891.
31. A. P. Duncan, S. M. Mullins, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* 2001, **20**, 1808-1819.
32. S. M. Mullins, A. P. Duncan, R. G. Bergman, J. Arnold, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 6952-6963.
33. M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001, 1169-1171.
34. M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Organometallics* 2003, **22**, 5201-5211.
35. F. A. Cotton, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. V. Poplaukhin, Q. Zhao, *Journal of Molecular Structure*, article en ligne.
36. T.-G. Ong, D. Wood, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* 2002, **21**, 1-3.
37. W. P. Kretschmer, C. Dijkhuis, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* 2002, 608-609.
38. P. Bazinet, D. Wood, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 6225-6229.
39. T-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* 2003, **22**, 387-389.
40. M. Zhou, H. Tong, X. Wei, D. Liu, *J. Organomet. Chem.* 2007, **692**, 5195-5202.
41. M. Zhou, S. Zhang, H. Tong, W-H. Sun, D. Liu, *Inorg. Chem. Comm.* 2007, **10**, 1262-1264.

## **CHAPITRE V : GUANIDINATES D'HAFNIUM**

42. C. J. Carmalt, A. C. Newport, S. A. O'Neill, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 615-619.
43. A. Milanov, R. Bhakta, A. Baunemann, H-W. Becker, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Winter, A. Devi, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 11008-11018.
44. R. Thomas, E. Rije, P. Ehrhart, A. Milanov, R. Bhakta, A. Bauneman, A. Devi, R. Fischer, R. Waser, *J. Electrochem. Soc.* 2007, **154**, 77-84.
45. A. Devi, R. Bhakta, A. Milanov, M. Hellwig, D. Barreca, E. Tondello, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Wintera, R. Fischer, *Dalton Trans.* 2007, 1671-1676.
46. M. Zhang, P. Vedantham, D. L. Flynn, P. R. Hanson, *J. Org. Chem.* 2004, **69**, 8340-8344.
47. X. Zhao, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 2002, **65**, 233106.
48. H. Lee, S. Jeon, H. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 2001, **79**, 2615.
49. K. Kita, K. Kyuno, A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* 2005, **86**, 102906.
50. E. Rauwel et al *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**, 12902.
- 51 C. Adelman, S. Van Elshocht, P. Lehnen, T. Conard, S. De Gendt, *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 162902.
52. N. Rochat, K. Dabertrand, V. Cosnier, S. Zoll, P. Besson, U. Weber, *physica status solidi (c)* 2003, **0**, 2961.

**CHAPITRE VI :**  
**NOUVEAUX  $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET  $\beta$ -**  
**DIIMINATE D'HAFNIUM**

<b>I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES CETOIMINATES ET DES DIMINATES.....</b>	<b>173</b>
I.1/ $\beta$ -cétoimines du groupe IIa.....	175
I.2/ $\beta$ -diimines du groupe IVb.....	179
<b>II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>181</b>
<b>III/ PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>186</b>
III.1/ Synthèse de $[\text{CaL}_2]_3$ .....	187
III.2/ Synthèse de $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{L}')_2$ .....	187
<b>IV/ CONCLUSION.....</b>	<b>188</b>
<b>V/ REFERENCES.....</b>	<b>188</b>



## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

Les  $\beta$ -cétiminates et  $\beta$ -diiminates sont des ligands chélatants dont le mode de liaison est respectivement (O, N,  $\eta^2$ ) et (N, N',  $\eta^2$  ou  $\eta^5$ ). Grâce à la chélation, ce sont des composés généralement plus stables à l'hydrolyse que les amidures, amidinates et guanidines. Dans ce chapitre, nous allons étudier la synthèse et la caractérisation de nouveaux  $\beta$ -cétiminates de calcium et  $\beta$ -diiminates d'hafnium.

### I/ SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE DES CETOIMINATES ET DES DIIMINATES

Les  $\beta$ -cétiminates et  $\beta$ -diiminates sont des ligands monoanioniques bidentates (figure 1). Due à la délocalisation  $\pi$  de charge entre six atomes : azote, oxygène (deux azotes pour les diiminates), trois carbones et l'ion métallique, ce sont des composés pseudoaromatiques ce que leur confère une stabilisation.

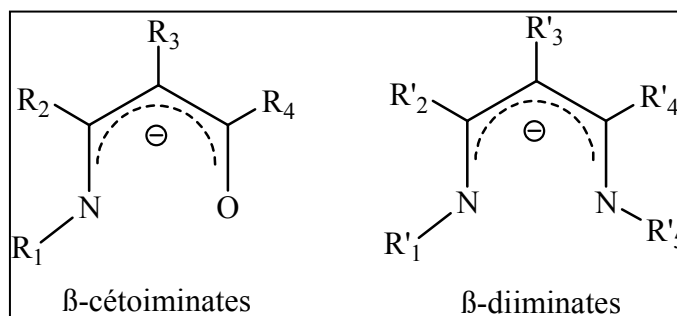


Figure 1

Nous nous sommes intéressés aux  $\beta$ -cétiminates et  $\beta$ -diiminates, précurseurs MOCVD potentiels, en particulier à partir métaux utilisés pour des matériaux fonctionnels tels que  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ .

Ce type de ligand offre la possibilité de fonctionnalisation par modification des substituants de la partie imino ( $\text{R}_1$ ,  $\text{R}'_1$  et  $\text{R}'_5$ ). Cette modification a pour effet de saturer la sphère de coordination, et donc de diminuer l'oligomérisation des complexes et d'améliorer leur volatilité. Une bonne volatilité de précurseurs de baryum non-fluorés a été atteinte avec des ligands  $\beta$ -cétiminates substitués par des chaînes polyéther  $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OR}$  ( $x = 0-2$ ,  $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) <sup>[1,2]</sup>.

Il existe plusieurs types de  $\beta$ -cétiminates:

1) Les  $\beta$ -cétiminates classiques ("simples"), le substituant sur l'atome d'azote n'étant pas fonctionnel. Les substituants peuvent être:

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

- des groupes alkyle ou aryle simples ou substitués. Les cétoimines ayant des aryles halogénés sont populaires en catalyse (polymérisation et oligomérisation d'éthylène [3, 4]). Pour la MOCVD, les groupements aryle ne sont pas favorables car la contamination en carbone est importante. Les halogènes peuvent dégrader les propriétés des couches bien que le fluor améliore souvent la volatilité. Avec  $R_1 = H$ , des cétoimines de Cu ont démontré une bonne volatilité et stabilité thermique pour être utilisés comme précurseurs en MOCVD [5].
- un groupement alkyle substitué avec un autre groupe donneur d'électrons, par exemple le dialkylaminoéthyle utilisé dans ce travail ou substitués avec des chaînes polyéther [6].
- un groupement alkylène pontant les deux entités cétoimines. Ce type de ligands n'a pas été étudié dans ce travail, mais il peut avoir des avantages dus à son effet "superchélatant" (liaison entre les deux chélates pseudoaromatiques) [1, 7, 8].

2) les  $\beta$ -cétoimines bifonctionnelles avec des substituants alcoxy par exemple ( $=N-CH_2CHR-O$ ). Le substituant sur l'atome d'azote imino étant fonctionnel. Les complexes avec ce type de ligands sont intéressants, des complexes de titane tel que  $Ti(4-(2\text{-méthyléthoxy})\text{imino-2-pentanoate})_2$ ,  $[Ti(2\text{meip})_2]$  (figure 2) par exemple ont une excellente volatilité, une bonne stabilité chimique et forment des couches d'oxyde à basse température due à une décomposition facile et sélective [9, 10].

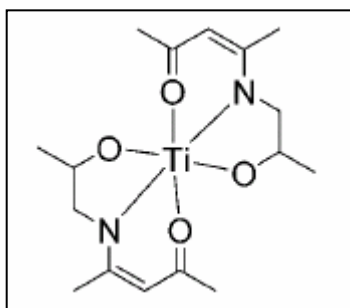


Figure 2 : Structure moléculaire de  $[Ti(2\text{meip})_2]$

Les  $\beta$ -diimines sont utilisés surtout sous la forme simple, les substituants sur les deux atomes d'azotes étaient des groupements alkyles et aryles non fonctionnalisés. Nous allons nous intéresser surtout aux  $\beta$ -cétoimines du groupe IIa et aux  $\beta$ -diimines du groupe IVa.

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

### I.1/ $\beta$ -cétioimines de groupe (IIA)

Les cétioimines de métaux de groupe IIA sont de plus en plus utilisés comme précurseurs pour le dépôt par MOCVD.

Studebaker et al ont publié la synthèse de nouveaux  $\beta$ -cétioimines de baryum de formule générale  $Ba[(R\text{COCHC}(R')N)_2(R'')]_2$  ( $R = \text{tert-butyl}$  ou  $\text{CF}_3$ ;  $R' = \text{tert-butyl}$ ,  $\text{methyl}$ , ou  $\text{CF}_3$ ;  $R'' = -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ou  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) (figure 3) [1].

Les complexes ont été synthétisés par addition de ligand neutre  $\text{H}_2\text{L}$  sur  $\text{BaH}_2$  entre 105 et 120°C et isolés après sublimation ou cristallisation sous forme de solides blancs.

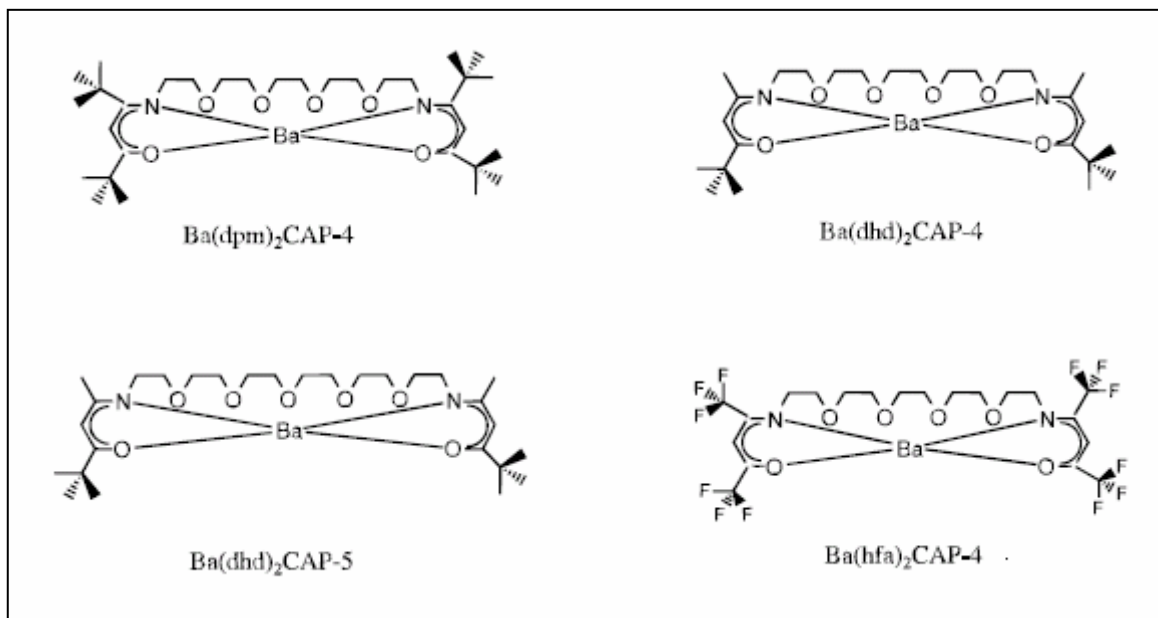


Figure 3 :  $\beta$ -cétioimines de Ba fonctionnalisés

Les complexes  $Ba(dhd)_2\text{CAP-4}$  et  $Ba(hfa)_2\text{CAP-4}$  se décomposent avant sublimation. L'analyse thermogravimétrique montre que le complexe  $Ba(dmp)_2\text{CAP-4}$  sublime en petite quantité avant décomposition tandis que le complexe  $Ba(dhd)_2\text{CAP-5}$  est le plus stable thermiquement donc le meilleur précurseur pour le dépôt de  $\text{BaTiO}_3$  par MOCVD (figure 4).

Des  $\beta$ -cétioimines fonctionnalisés de Ba ont été synthétisés de la même façon.  $Ba(\text{miki})_2$ ,  $Ba(\text{diki})_2$ ,  $Ba(\text{triki})_2$ ,  $Ba(\text{dpmiki})_2$ ,  $Ba(\text{dpdiki})_2$  et  $Ba(\text{dptriiki})_2$  ont été isolés par réaction de deux équivalents de ligand avec un équivalent de  $\text{BaH}_2$  avec des rendements entre 39 et 71 % (figure 5) [2, 11]. Les thermogrammes montrent une stabilité thermique faible des complexes isolés (résidu élevé). Seul  $Ba(\text{diki})_2$  a été utilisé pour le dépôt de  $\text{BaPbO}_3$  sur un substrat de  $\text{MgO}$ .



## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

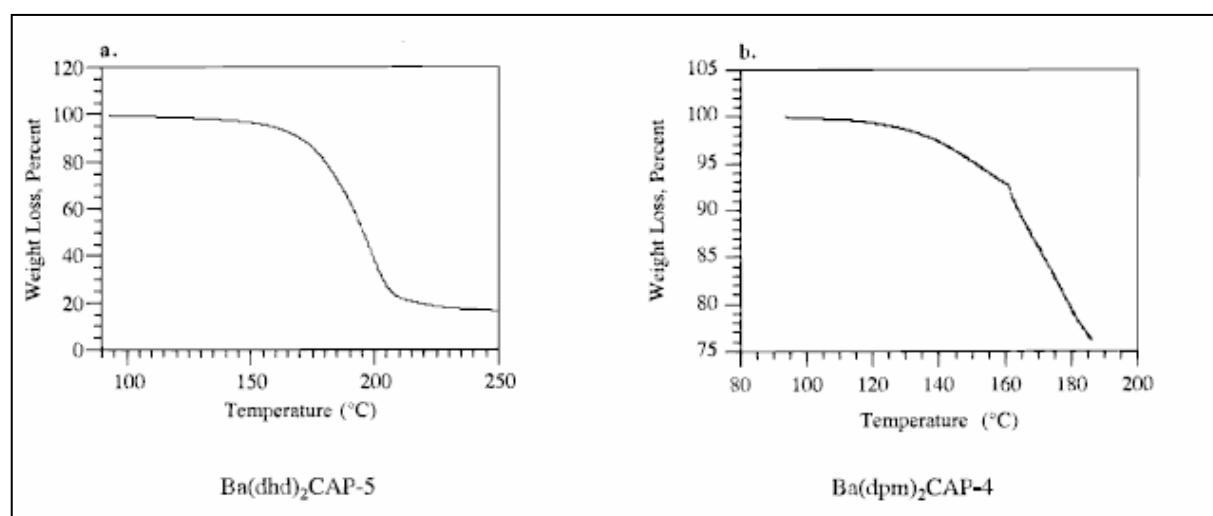


Figure 4 : Spectres ATG de Ba(dmp)<sub>2</sub>CAP-4 et Ba(dhd)<sub>2</sub>CAP-5

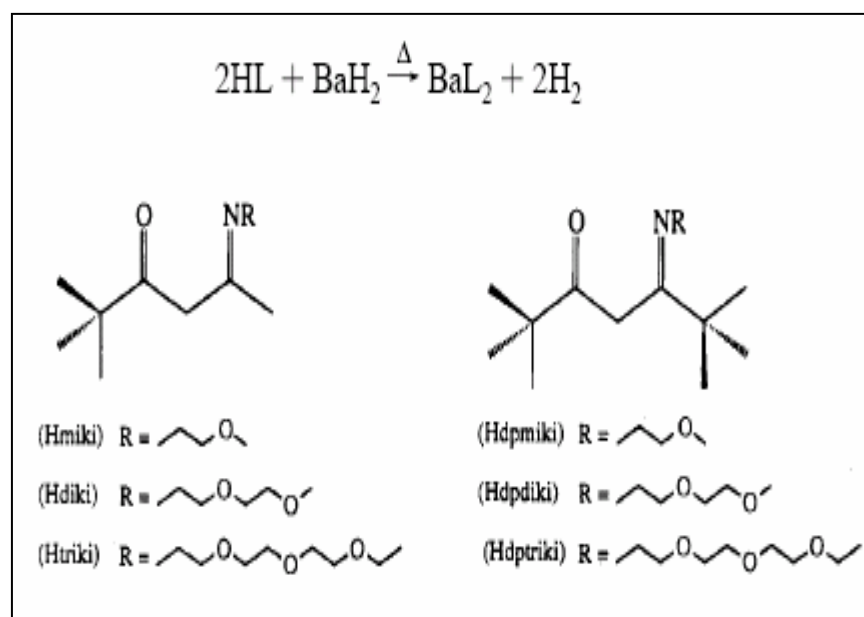


Figure 5 : Structure de diki et triki

Neumayer et al ont étudié la synthèse de  $\beta$ -cétotoimines fonctionnalisées de Ba en faisant réagir à 50°C de BaH<sub>2</sub> avec deux équivalents de HL où L = hfadiki, hfaethyldiki, hfatriki (figure 6). Les 3 complexes 1, 2 et 3 subliment à 160°C sous 0,05 Torr. L'analyse thermogravimétrique montre que ces  $\beta$ -cétotoimines fluorées de baryum sont plus volatiles que les analogues non fluorés <sup>[12]</sup>.

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

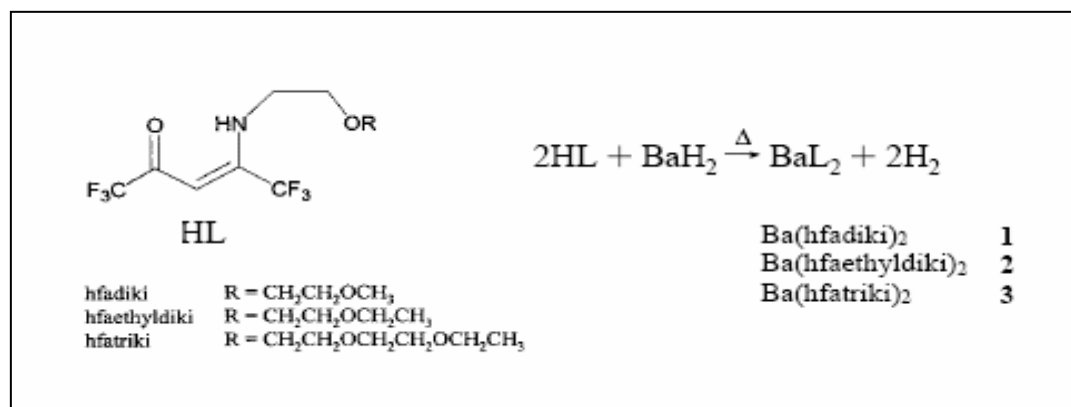


Figure 6 : Synthèse de BaL<sub>2</sub>

Outtara et al ont reporté la synthèse de bis[4-N-(cyclohexylimino)-2-pentanonato] de magnésium par addition de dibutylmagnésium sur le 4-N-cyclohexylimino-2-pentanone à 0°C. Le complexe isolé est monomérique (figure 7) [13].

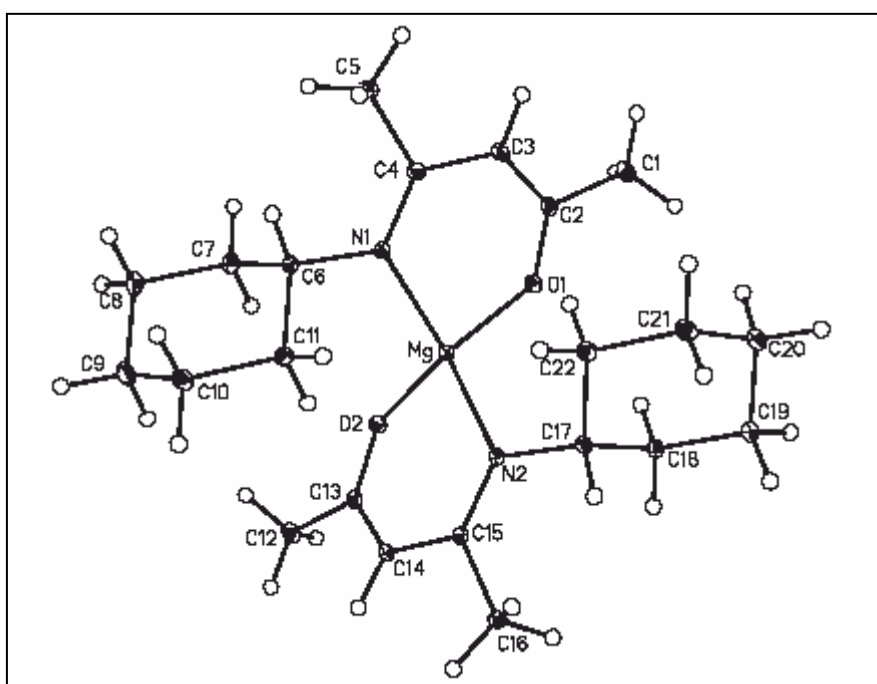


Figure 7 : Structure moléculaire de bis[4-N-(cyclohexylimino)-2-pentanonato] magnésium

Au laboratoire, des travaux de Pasko et al ont été effectués sur la synthèse de  $\beta$ -cétotoiminate fonctionnalisés de Ca, Sr et Ba. La réaction du métal avec deux équivalents de 4-(2-diisopropylamino-éthylamino)-pent-3-èn-2-one (HL<sup>iPr</sup>) en présence de NH<sub>3</sub> permet d'isoler des complexes trinocléaires avec des rendement de 20 à 60% (figure 8) [6].

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

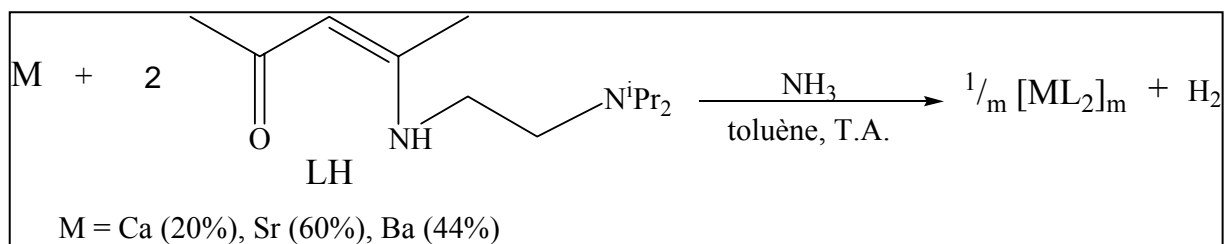


Figure 8 : Synthèse de  $\beta$ -cétotoiminate de Ca, Sr et Ba

Le complexe de Sr a été caractérisé par diffraction de rayon X sur monocristal. La structure moléculaire se présente sous forme d'un trimère  $[\text{SrL}_2]_3$  (figure 9). Le spectre RMN du proton de  $[\text{CaL}_2]_m$  montre la présence de deux types de ligands cétotoiminate avec un rapport 1 : 2. Ce rapport suppose que la structure de complexe de Ca doit être similaire à celle de Sr.

Dans ce chapitre nous allons développer la synthèse du complexe analogue de Ca en essayant d'améliorer le rendement de la réaction et de confirmer sa structure moléculaire.

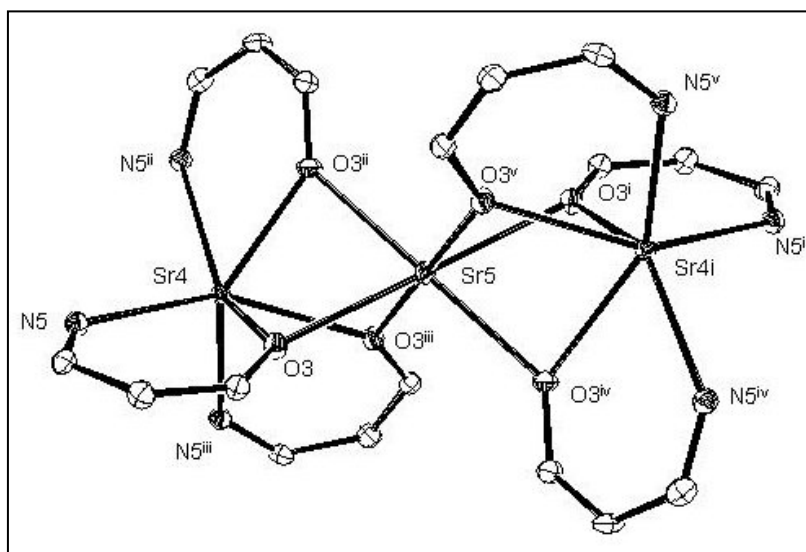


Figure 9 : Structure moléculaire de  $[\text{SrL}_2]_3$ . Les substituants ont été omis pour plus de clarté (L = N,N'-di(isopropyl)aminométhylamino-2-pentèn-4-one)

Les autres métaux dont les cétotoiminate ont été utilisés en CVD sont : le titane <sup>[10, 15, 16]</sup>, le cérium <sup>[16, 17]</sup>, le cuivre <sup>[18]</sup>, le palladium <sup>[19]</sup>, l'argent <sup>[20]</sup> et l'indium <sup>[21]</sup>.

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

### I.2/ $\beta$ -diiminates du groupe IVb

Les  $\beta$ -diiminates de groupe IVb ont été très étudiés ces dix dernières années. Le premier diiminate a été publié en 1998, le complexe  $\text{Ti}[(\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{Me}))_2\text{CH}]\text{Cl}_2(\text{thf})_2$  a été synthétisé à partir du  $\beta$ -diiminate de lithium et de  $\text{TiCl}_3(\text{thf})_3$  [22].

Dans une revue publiée en 2002, Lappert décrit de façon détaillée la chimie des  $\beta$ -diiminates. Les  $\beta$ -diiminates du groupe IVb sont synthétisés généralement par échange de ligands (figure 10) [23]. Les différents complexes évoqués dans cette revue possèdent des groupements  $\text{R}'_1$  et  $\text{R}'_5$  aryles, ils sont utilisés en catalyse dans la polymérisation des éthylènes et la copolymérisation éthylène/ $\alpha$ -oléfines.

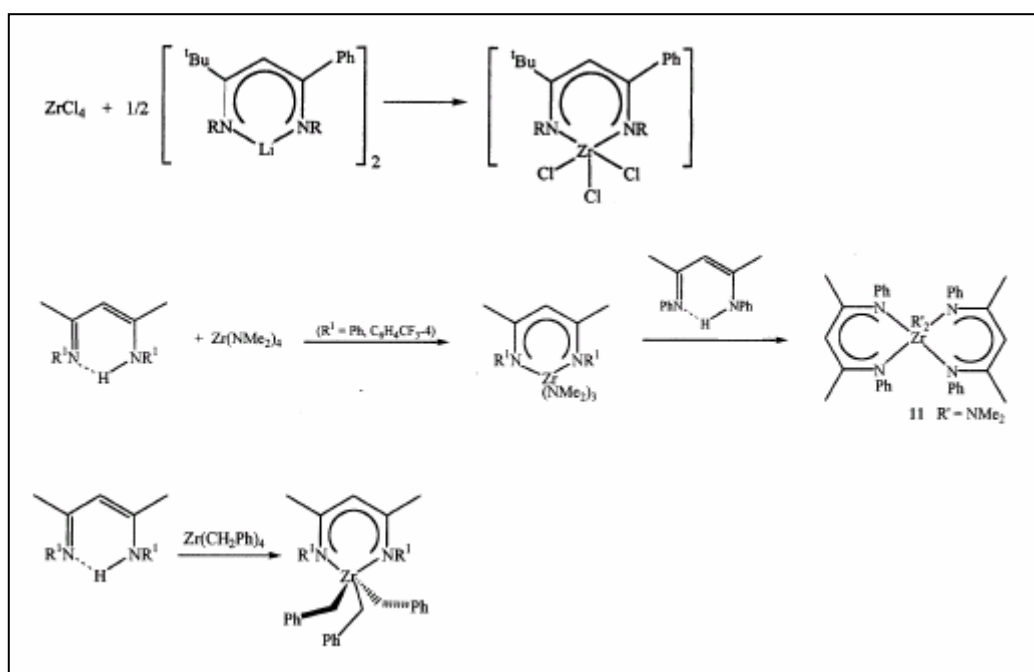


Figure 10 : Différentes méthodes de synthèse des diiminates de zirconium

Des  $\beta$ -diiminates très encombrés ont été également utilisés dans la polymérisation d'éthylène : le  $\text{ZrCpCl}_2(\text{dend})$  et  $\text{TiCpCl}_2(\text{dend})$  (figure 11) [24].

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

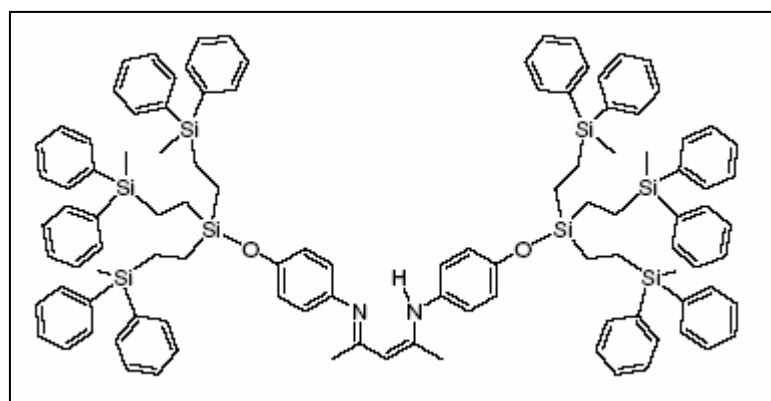


Figure 11 : Structure du ligand dend

$Zr(Nacnac)Cl_3$  ( $Nacnac = (Ar)NC(tBu)CHC(tBu)N(Ar)$ ,  $Ar = 2,6-[CH(CH_3)_2]_2C_6H_3$ ) a été synthétisé par métathèse en faisant réagir  $ZrCl_4$  avec un équivalent de  $LiNacnac$  pendant 3 jours à  $80^\circ C$  [25]. Les composés  $Ti(Nacnac)Cl_2$ ,  $Ti(NacNac)_2Cl$ ,  $TiCl_3(Nacnac)(THF)$  et  $HfCl_3(Nacnac)(THF)$  ont également été préparés par la même réaction de métathèse [26, 27]. Ces complexes ont été utilisés pour des applications en catalyse.

L'utilisation de  $\beta$ -diiminates du groupe IVb pour une application en CVD a été rapportée par Franceschini et al en 2003 [28]. Des complexes penta- et hexa-coordiné ont été isolé par réaction entre  $Zr(NR_2)_4$  et le N-méthyl-4-(méthylimino)pent-2-èn-2-amine (figure 12). Le complexe **1** a été obtenu avec un bon rendement (67%) à température ambiante, mais un chauffage à  $90^\circ C$  est nécessaire pour substituer les deux ligands diéthylamido dans le cas du complexe **2** et le ligand diméthylamido dans le cas du complexe **3**. La difficulté de substitution à température ambiante augmente avec l'encombrement stérique.

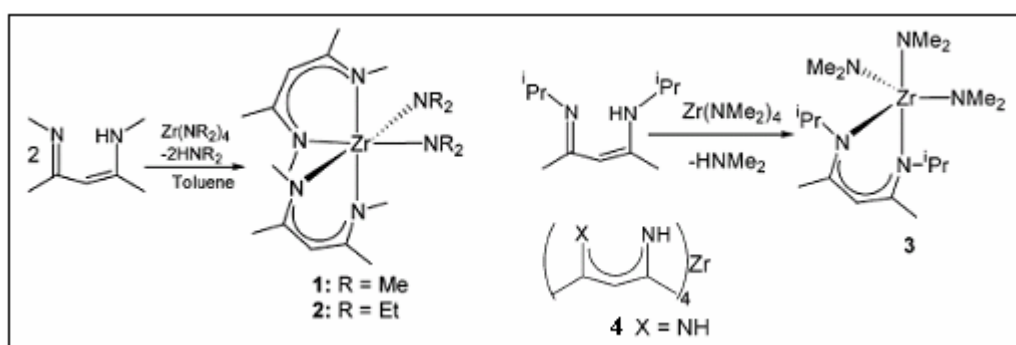


Figure 12 : Synthèse de complexes penta- et hexa-coordinés de zirconium

Le complexe homoleptique octa-coordiné tetrakis(4-imino-2-en-2-amido) de zirconium (**4**) a été isolé selon deux voies :

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

- par réaction entre  $ZrCl_4(thf)_2$  et quatre équivalents de diimines de lithium.

- par réaction entre  $Zr(NMe_2)_4$  et quatre équivalents de ligand diimine.

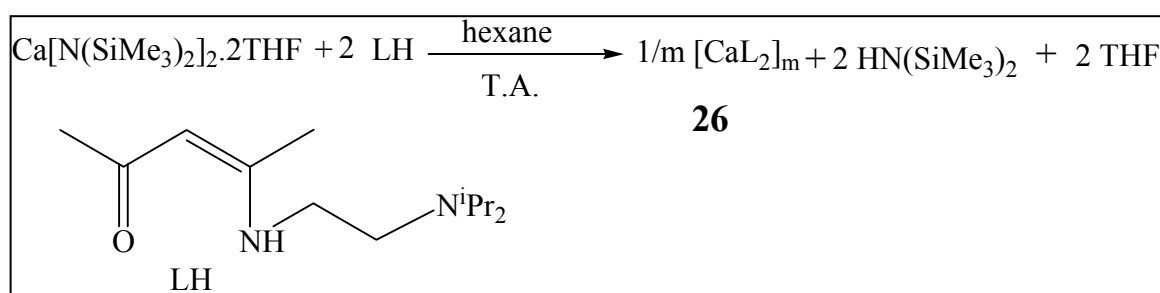
L'étude de la stabilité à l'air montre que le complexe hexa-coordiné **1** est plus stable que le complexe octa-coordiné **4** qui est à son tour plus stable que  $Zr(NMe_2)_4$ .

L'analyse thermogravimétrique montre que les différents complexes ne sont pas stables thermiquement (résidu vers 40%) et qu'il n'y a pas une corrélation simple entre le nombre de coordination et la volatilité.

## II/ RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le premier objectif de notre travail fut d'essayer de synthétiser le  $\beta$ -cétotoimate fonctionnalisé de Ca (figure 7) en essayant d'améliorer le rendement, de déterminer sa structure et d'étudier son comportement thermique.

Pour améliorer le rendement, nous avons choisi de partir du bis-(triméthylsilylamidure) de calcium  $Ca[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot 2THF$  au lieu du métal <sup>[29]</sup>. La réaction entre  $Ca[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot 2THF$  et deux équivalents de N,N'-di(isopropyl)aminométhylamino-2-pentèn-4-one ( $HL^{ipr}$ ) à température ambiante permet d'isoler des cristaux blancs caractérisés par diffraction de rayon X sur monocristal, IR-TF et RMN du proton (équation 1). Le rendement de la réaction est de 60%. Le produit isolé est soluble dans l'hexane, le toluène et le diéthyléther.



Équation 1 : Synthèse de  $\beta$ -cétotoimate de calcium

Une sélection des longueurs de liaison, distances inter-atomiques et angles de est listée dans le tableau 1. Les détails des conditions d'enregistrement et des résultats de l'affinement sont résumés dans le tableau 2.

La caractérisation par diffraction de rayon X sur monocristal montre une structure moléculaire  $[CaL_2]_3$  (**26**) (figure 13) similaire à la structure  $[SrL_2]_3$  (figure 9). Les atomes de calcium

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

présentent une coordination octaédrique. L'atome Ca central est coordonné par six atomes O pontants avec une distance Ca-O variant entre 2,344 et 2,351 Å. Les atomes Ca terminaux sont coordonnés avec trois atomes O pontants avec une distance Ca-O variant entre 2,311 et 2,335 Å et trois atomes N de ligand  $\beta$ -cétimine avec une distance Ca-N variant entre 2,432 et 2,452 Å. Néanmoins toutes ces longueurs de liaison sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour des composés semblables [6].

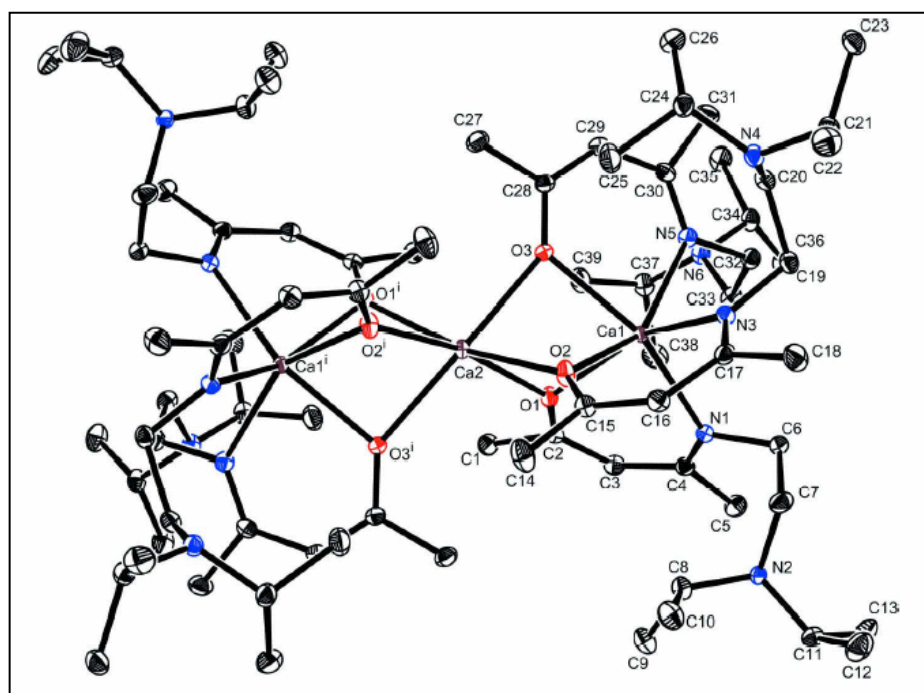


Figure 13 : Structure moléculaire de  $\{Ca[OC(Me)CHC(Me)NCH_2CH_2N(iPr)_2]_2\}_3$  (26)

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Ca1-O1	2,3348 (10)	O2-Ca1-O3	76,06 (4)
Ca1-O2	2,3107 (10)	O2-Ca1-O1	76,59 (4)
Ca1-O3	2,3136 (10)	O3-Ca1-O1	76,13 (4)
Ca1-N1	2,4323 (12)	O2-Ca1-N1	111,34 (4)
Ca1-N3	2,4522 (12)	N1-Ca1-N3	97,92 (4)
Ca1-N5	2,4510 (12)	O1-Ca2-O2	75,68 (4)
Ca2-O1	2,3442 (10)	O2-Ca2-O3	74,63 (4)
Ca2-O2	2,3490 (10)	O1-Ca1-O3	75,24 (3)
Ca2-O3	2,3506 (10)		

Tableau 1 : Principaux distances interatomiques (Å) et angles (°) de la structure de  $\{Ca[OC(Me)CHC(Me)NCH_2CH_2N(iPr)_2]_2\}_3$  (26)

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

Formule affinée	$[\text{Ca}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1558,51
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
Température (K)	110
Z	4
Paramètre de maille	-
a (Å)	24,1444 (3)
b (Å)	15,3089 (2)
c (Å)	26,6679 (5)
$\beta$ (deg)	107,132 (1)
V (Å <sup>3</sup> )	9419,7 (3)
Nombre de réflexions indépendantes	10664
$R_{\text{int}}$	0.035
Couleur du cristal	incolore
Forme du cristal	prisme
Dimensions du cristal ( $\text{mm}^3$ )	$0,33 \times 0,3 \times 0,25$
Densité ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.099
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,23
R / $R_w$ (avec $I/\sigma(I) > 2$ )	0,041 / 0,105
S	1,03
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0,21 / -0,23
Nombre de réflexions utilisées	10664
Nombre de paramètres affinés	547

Tableau 2 : Conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure de  $\{\text{Ca}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{iPr})_2]_2\}_3$  (26)

Les données RMN du proton montrent la présence simultanée des deux espèces en équilibre dont le rapport est en fonction de la concentration. Cette coprésence peut être attribuée à un équilibre entre la forme trimérique et une forme dimérique (figure 14) qui peut être similaire au tétrakis( $\beta$ -cétoiminate)di-magnésium<sup>[30]</sup>.

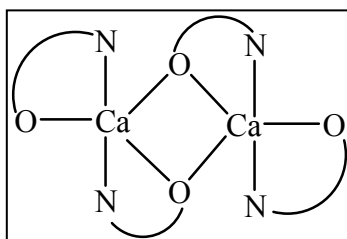


Figure 14 : Structure proposée pour  $\text{Ca}_2[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{iPr})_2]_4$

Un test de sublimation de  $[\text{CaL}_2]_3$  montre que le produit n'est pas volatil en chauffant jusqu'à  $180^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-4}$  torr.



## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

Les spectres ATG de  $[\text{CaL}_2]_3$  et  $[\text{SrL}_2]_3$  montrent un comportement thermique similaire pour les deux complexes (figure 15).  $[\text{CaL}_2]_3$  est stable jusqu'à 210°C et  $[\text{SrL}_2]_3$  est stable jusqu'à 190°C. Le complexe de Sr apparaît légèrement plus volatil que celui de calcium.

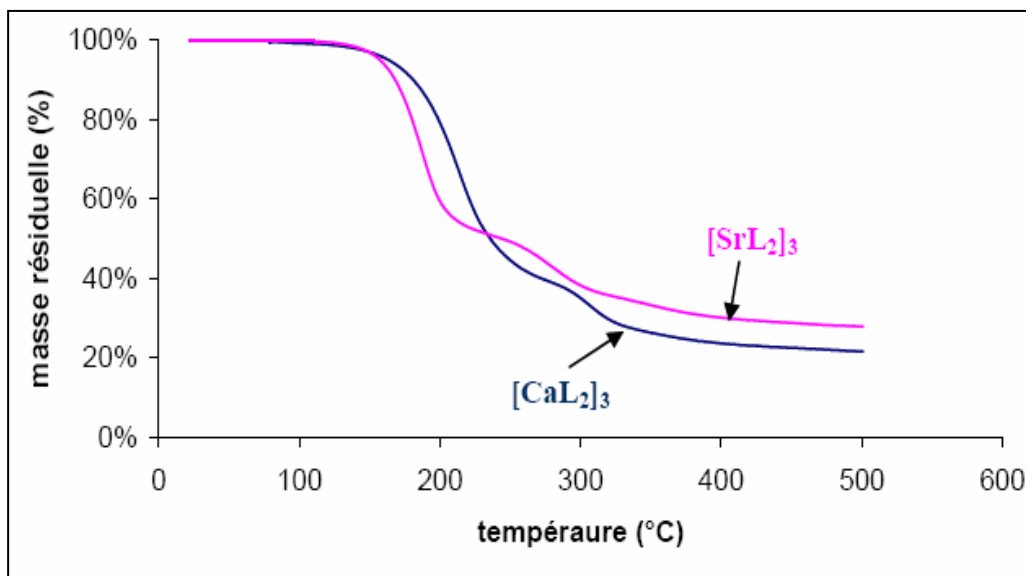
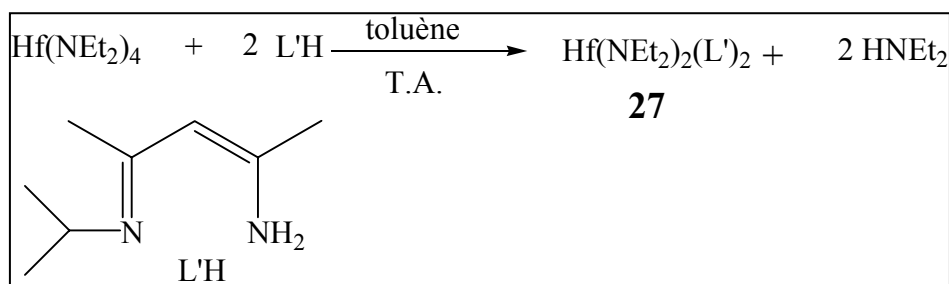


Figure 15 : Comparaison des spectres ATG de  $\{\text{Sr}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{iPr})_2]_2\}_3$  et de  $\{\text{Ca}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{iPr})_2]_2\}_3$

Le second objectif de notre travail fut d'essayer de synthétiser un  $\beta$ -diiminate d'hafnium, de le caractériser et d'étudier son comportement thermique.

Pour diminuer l'encombrement stérique et faciliter la synthèse, nous avons utilisé un ligand  $\beta$ -diimine dissymétrique et peu encombré sur les deux azotes chélatants : le 4-(isopropylimino)pent-2-ène-2-amine  $\text{H}_2\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{iPr}) = \text{HL}'$ .

La réaction entre  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$  et deux équivalents de  $\text{HL}'$  permet d'isoler à température ambiante un complexe hétéroleptique de formule  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2(\text{L}')_2$  (**27**) (équation 2). Le rendement de la réaction est de 87%. Le complexe isolé est soluble dans le toluène et l'hexane.



Équation 2 : Synthèse de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2[\text{HNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{iPr})_2]$

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

Le complexe isolé a été caractérisé par RMN du proton et par IR-TF. Le spectre RMN du proton montre que les groupements  $\text{CH}_2$  de  $\text{NEt}_2$  ne sont pas équivalents. Ce qui impliquerait une dissymétrie de la structure moléculaire. L'étude de rapport d'intégration montre la présence de deux ligands amido pour deux ligands  $\beta$ -diiminate (figure 16).

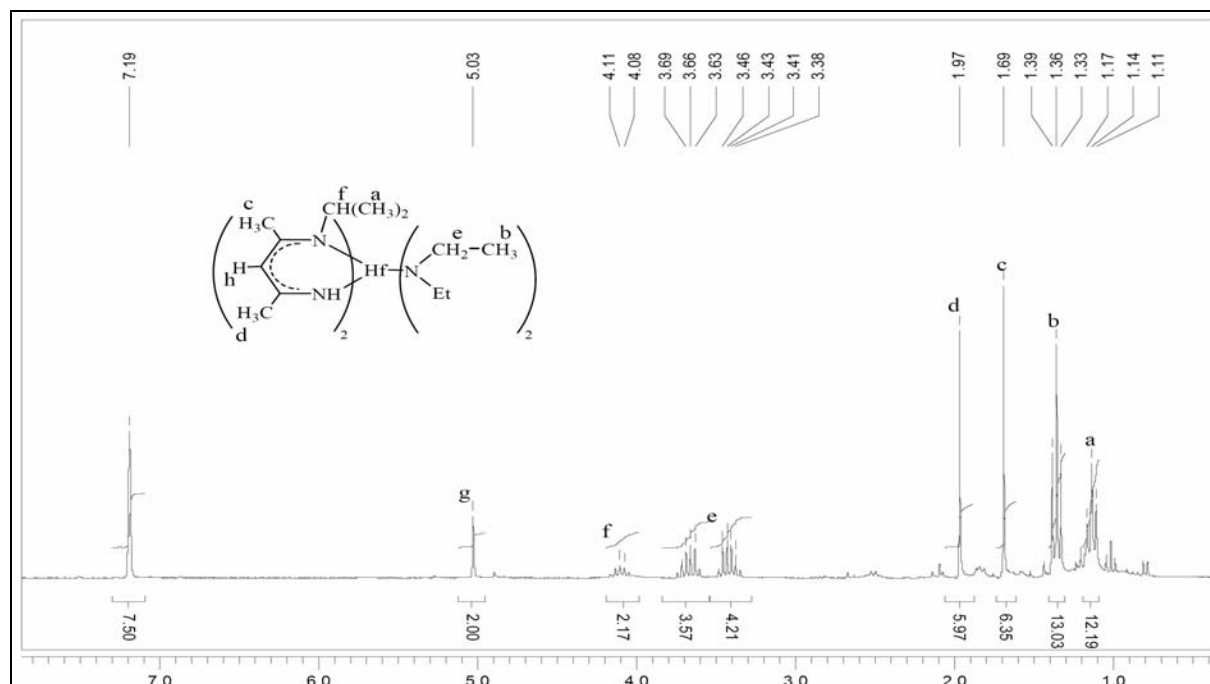


Figure 16 : RMN du proton de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2[\text{HNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{iPr})_2]$  (27)

Le complexe isolé possède une bonne volatilité et est sublimable à  $75\text{-}80^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-4}$  torr. Le spectre ATG montre qu'il est peu stable thermiquement (résidu élevé) (figure 17). La comparaison des spectres ATG de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2[\text{HNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{iPr})_2]$  (27) et d'un analogue  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2[(\text{Me})\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})_2]$ <sup>[28]</sup> (figure 18) montre que le complexe de zirconium est plus volatil et que la stabilité thermique de deux complexes est assez semblable. Cette volatilité moindre peut être expliquée par la présence d'un atome d'hydrogène, source d'interaction intermoléculaire par interaction hydrogène.

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

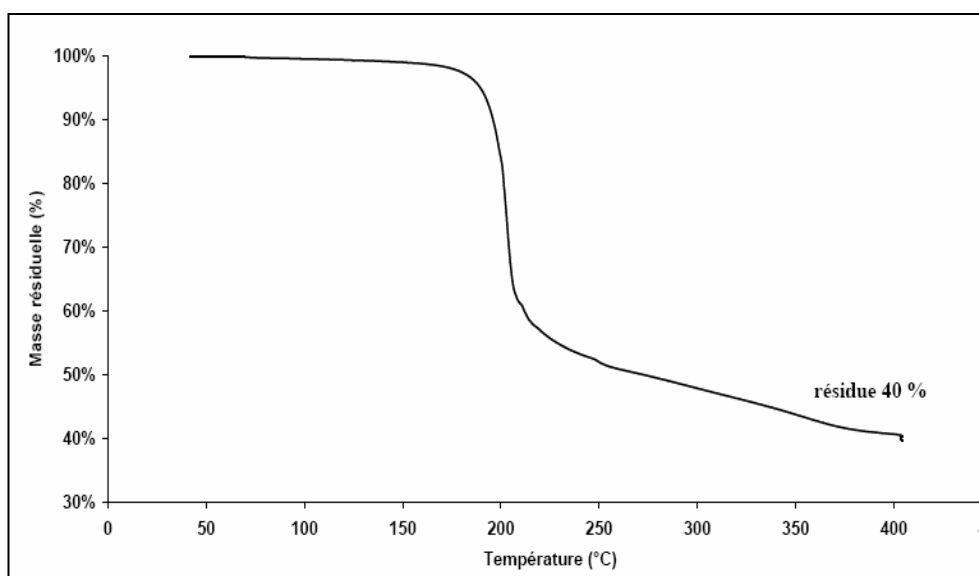


Figure 17 : Spectre ATG de  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2[\text{HNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{iPr})_2]$

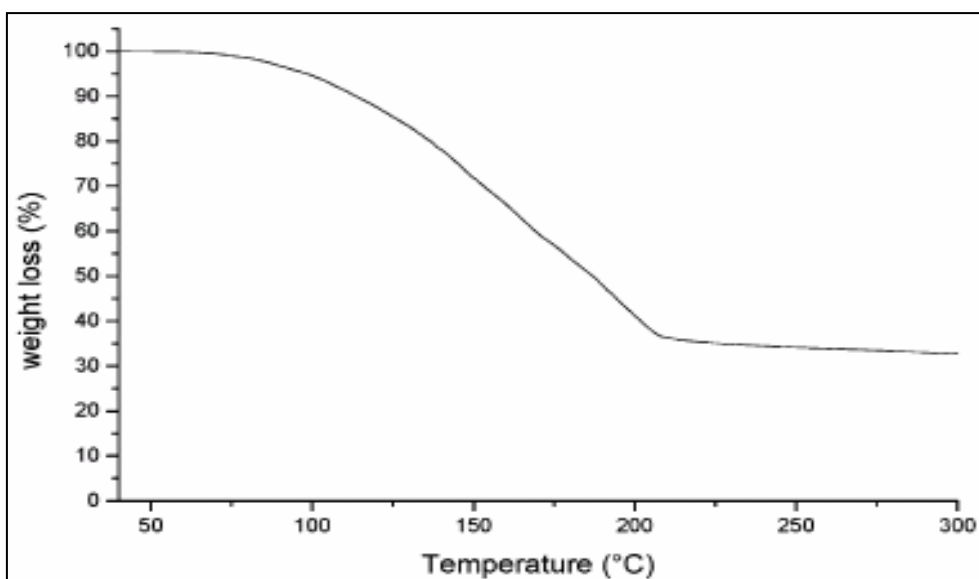


Figure 18 : Spectre ATG de  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2[(\text{Me})\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})_2]$

### III/ PARTIE EXPERIMENTALE

Le  $\text{N,N}'$ -di(isopropyl)aminométhylamino-2-pentèn-4-one ( $\text{HL}^{\text{iPr}}$ )<sup>[6]</sup>, le 4-(isopropylimino)pent-2-ène-2-amine ( $\text{HL}'$ )<sup>[31]</sup> et le bis[bis(triméthylsilyl)amido] de calcium  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ <sup>[29]</sup> ont été synthétisés selon la littérature.

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

### III.1/ Synthèse de $\{Ca[OC(Me)CHC(Me)NCH_2CH_2N(iPr)_2]_2\}_3$

Une solution de 885 mg (3.91 mmol) de N'-di(isopropyl)aminométhylamino-2-pentèn-4-one (HL<sup>iPr</sup>) dans 2 ml d'hexane est ajoutée à une solution de 989 mg (1.96 mmol) de bis[bis(triméthylsilyl)amido] de calcium  $Ca[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot 2THF$  dans 10 ml d'hexane. Après agitation pendant 24 heures à température ambiante et concentration, le complexe est isolé sous forme des cristaux blancs (m = 648 mg, rendement : 68%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, CDCl<sub>3</sub>):  $[CaL_2]_3$ :  $\delta_H$  0.90 [72H, doublet,  $CH_3(iPr)$ ,  $J^3 = 6.5$  Hz]; 1.73, 1.85 [36H, singulet, Me(acac)]; 2.33 (12H, triplet,  $CH_2-NiPr_2$ ,  $J^3 = 5.8$  Hz); 2.88 [12H, septuplet,  $CH(iPr)$ ,  $J^3 = 6.6$  Hz]; 3.22 [12H, triplet,  $J^3 = 5.8$  Hz,  $CH_2-N(acac)$ ]; 4.54 [6H, singulet,  $CH(acac)$ ].  $Ca_2L_4$ :  $\delta_H$  1.01 [48H, doublet,  $CH_3(iPr)$ ,  $J^3 = 6.6$  Hz]; 1.92, 1.99 [24H, singulet, Me(acac)]; 2.59 [8H, triplet,  $CH_2-NiPr_2$ ,  $J^3 = 7.4$  Hz]; 3.00 [8H, septuplet,  $J^3 = 6.5$  Hz,  $CH(iPr)$ ]; 3.2 [8H, triplet,  $J^3 = 5.8$  Hz,  $CH_2-N(acac)$ ]; 4.94 [4H, singulet,  $CH(acac)$ ].

IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1618m( $\nu C=O$ ); 1589m, 1578f, 1517m( $\nu C=C$ ); 498f( $\nu Ca-N$ ).

### III.2/ Synthèse de $Hf(NEt_2)_2[HNC(Me)CHC(Me)N(iPr)_2]$

Une solution de 490 mg (3.5 mmol) de 4-(isopropylimino)pent-2-ène-2-amine (HL') dans 2 ml de toluène est ajoutée à une solution de 850 mg (1.8 mmol) de tétrakis[diéthylamido] d'hafnium  $Hf(NEt_2)_4$  dans 10 ml de toluène. Après agitation pendant 18 heures à température ambiante, puis évaporation de solvant, un solide jaune est obtenu (m = 920 mg, rendement : 87%).

RMN<sup>1</sup>H (25°C, ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta_H$  1.02 [12H, triplet,  $CH_3(iPr-L')$ ,  $J^3 = 7,0$  Hz]; 1.36 [12H, triplet,  $CH_3(NEt_2)$ ,  $J^3 = 6.9$  Hz]; 1.69 [6H, singulet,  $CH_3(Me-L')$ ]; 1.97 [6H, singulet,  $CH_3(Me-L')$ ]; 3.46, 3.66 [8H, 2 multiplet,  $CH_2(NEt_2)$ ,  $J^3 = 6.8$  Hz]; 4.1 [2H, multiplet,  $CH(iPr-L')$ ,  $J^3 = 7,0$  Hz]; 5.03 [2H, singulet,  $CH(L')$ ].

IR (Nujol,  $cm^{-1}$ ): 1615 F ( $\nu C=N$ ), 1587 F, 1525 F, 1515 F ( $\nu C=C$ ), 501 f, 480 m, 463 m, 434 f, 410 f ( $\nu Hf-N$ ).

### IV/ CONCLUSION

Un  $\beta$ -cétioiminate fonctionnalisé de calcium  $\{\text{Ca}[\text{MeC}(\text{O})\text{CCMeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^i\text{Pr}_2)]_2\}_3$  a été synthétisé et sa structure confirmée par diffraction de rayon X sur monocristal. La structure de  $\{\text{Ca}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(i\text{Pr})_2]_2\}_3$  est similaire à celle de  $\{\text{Ca}[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(i\text{Pr})_2]_2\}_3$ . La comparaison de spectres ATG des deux complexes montre un comportement thermique similaire pour les deux complexes.

Un nouveau  $\beta$ -diiminate dissymétrique d'hafnium  $\text{Hf}[\text{NEt}_2]_2[\text{HNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(i\text{Pr})_2]$  a été synthétisé dans des conditions douces avec un bon rendement. Le spectre ATG montre une volatilité mais une faible stabilité thermique du complexe isolé.

Les produits isolés sont des précurseurs potentiels pour le dépôt de films contenant du Ca ou de Hf par MOCVD à injection liquide où la volatilité est un facteur moins important.

### V/ REFERENCES

1. D. B. Studebaker, D. A. Neumayer, B. J. Hinds, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 3148.
2. D. L. Schulz, B. J. Hinds, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 249.
3. Kim, J.-W. Hwang, Y. Kim, M. H. Lee, Y. Han, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* 2001, **620**, 1.
4. L.-Y. Wang, Q. Wu, *European Polymer Journal* 2007, **43**, 3970-3975.
5. P. A. Stabnikov, G. I. Zharkova, I. A. Baidina, S. V. Tkachev, V. V. Krisyuk, I. K. Igumenov, *Polyhedron* 2007, **26**, 4445-4450.
6. S. Pasko, L. G. Hubert-Pfalzgraf, P. Richard, A. Abrutis, *Inorg. Chem. Commun.* 2005, **8**, 483-487.
7. F. Corazza, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990, **4**, 1335.
8. A. Bastianini, G.A. Battiston, F. Benetollo, R. Gerbasi, M. Porchia, *Polyhedron* 1997, **16**, 1105.
9. S. Doherty, R. J. Errington, N. Housley, J. Ridland, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Organometallics* 1999, **18**, 1018.
10. Y. S. Min, Y. J. Cho, D. Kim, J.-H. Lee, B. M. Kim, S. K. Lim, I. K. Lee, W. I. Lee, *Chem. Vap. Dep.* 2001, **7**, 146.

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

11. D. L. Schulz, B. J. Hinds, D. A. Neumayer, C. L. Stern, T. J. Marks, *Chem. Mater.* 1993, **5**, 1605-1617.
12. D. A. Neumayer, J. A. Belot, R. L. Feezel, C. Reedy, C. L. Stern, T. J. Marks, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 5625-5633.
13. T. S. Ou wattara, R. J. Butcher, J. S. Matthews, *J. Coord. Chem.* 2005, **58**, 461-465.
14. S.H. Hong, S.K. Rim, I.-M. Lee, Y.S. Min, D. Kim, W.I. Lee, *Thin Solid Films*, 2002, **409**, 82.
15. S. Lim, B. Choi, Y. Min, D. Kim, I. Yoon, S. S. Lee, I-M. Lee, *J. Organomet. Chem.* 2004, **689**, 224-237.
16. J.A. Belot, A. Wang, R. J. McNeely, L. Liable-Sands, A. Rheingold, T.J. Marks, *Chem. Vap. Dep.* 1999, **5**, 65.
17. N.L. Edleman, A. Wang, J.A. Belot, A.W. Metz, J.R. Babcock, A.M. Kawaoka, J. Ni, M.V. Metz, C.J. Flaschenriemk, C.L. Stern, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, P.R. Markworth, R.P.H. Chang, M.P. Chudzik, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, *Inorg. Chem.* 2002, **41**, 5005-5023.
18. G.G. Condorelli, G. Malandrino, I.L. Fragalà, *Chem. Vap. Dep.* 1999, **5**, 237.
19. Y.-H. Liu, Y.-C. Cheng, Y.-L. Tung, Y. Chi, Y.-L. Chen, C.-S. Liu, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 135.
20. D.A. Edwards, R.M. Harker, M.F. Mahon, K.C. Molloy, *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 1771.
21. A. J. Carty, L. Scoles, K. A. Udachin, *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 6041-6049.
22. W-K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* 1998, **17**, 4541-4543.
23. L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* 2002, **102**, 3031-3065.
24. R. Andre's, E. de Jesu's, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Go'mez, *J. Organomet. Chem.* 2005, **690**, 939-943.
25. F. Basuli, U. J. Kilgore, D. Brown, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics* 2004, **23**, 6166-6175.
26. G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, J. Magull, T. Labahn, D. Vidovic, M. Noltemeyer, H-G. Schmidt, N. S. Hosmane, *Polyhedron* 2003, **22**, 2669-2681.
27. H. Hamaki, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* 2006, **25**, 2457-2464.
28. P. L. Franceschini, M. Morstein, H. Berke, H. W. Schmalte, *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 7273-7282.
29. M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 1991, **30**, 96-101.

## CHAP.VI : $\beta$ -CETOIMINATE DE CALCIUM ET $\beta$ -DIIMINATE D'HAFNIUM

30. F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, S. Ciurli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2341-2345.

31. N. Kuhn, J. Fahl, S. Fuchs, M. Steimann, G. Henkel, A. H. Maulitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, **625**, 2108-2114.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les matériaux oxydes à haute constante diélectrique sont étudiés pour le remplacement de SiO<sub>2</sub> comme matériaux de grille dans les circuits intégrés (processeurs, blocs de mémoire, ...). L'utilisation de ces matériaux peut permettre d'augmenter le degré d'intégration et la performance des composants tout en diminuant la puissance et donc le risque d'échauffement excessif ainsi que la consommation d'énergie. Les matériaux les plus prometteurs sont les oxydes, silicates ou aluminates de hafnium et de zirconium, objets principaux de cette étude.

La MOCVD est une technique de choix pour l'obtention de couches minces de haute qualité, homogènes en épaisseur et en propriétés de ces matériaux. Des vitesses de dépôt élevées, la simplicité du procédé sont d'autres atouts pour une exploitation industrielle. Le contrôle de la composition et de la vitesse de dépôt est particulièrement facile avec la MOCVD à injection liquide utilisée dans ce travail.

Cependant, de nombreux problèmes restent à résoudre pour l'utilisation de nouveaux matériaux diélectriques. Par exemple un problème important est l'obtention d'une interface substrat (Si)/ oxyde de grille de qualité suffisante, avec un minimum de défauts (présence d'impuretés comme le carbone, interdiffusion...). Ces problèmes peuvent a priori être résolus par le choix d'un précurseur approprié. La recherche de nouveaux précurseurs volatiles, faciles à manipuler, se décomposant à basse température sans résidus carbonés est nécessaire.

Nos tentatives pour résoudre ce problème étaient basées sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes moléculaires pour le dépôt des oxydes des métaux par MOCVD à injection liquide. L'utilisation de différents ligands permet de contrôler les propriétés des complexes, dont les plus importants sont : la volatilité, la stabilité thermique et la stabilité à l'hydrolyse.

1) L'essai de synthétiser des nouveaux amidures d'hafnium plus stable à l'hydrolyse que les amidure conventionnelles [Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> et Hf(NEtMe)<sub>4</sub>] a été limitée par la difficulté de substitution des atomes de chlore par quatre groupements amidures encombrants stériquement tel que TMP et NCy<sub>2</sub>. Les complexes isolés possèdent toujours un atome de chlore indésirable pour le dépôt.

2) L'utilisation d'un ligand bidentate tel que le ligand amidinate permet la synthèse des nouveaux précurseurs d'amidinate d'hafnium et de zirconium. Ces complexes de formule générale M(NR<sub>2</sub>)<sub>4-n</sub>(R<sub>2</sub>-Me-R<sub>3</sub>-AMD)<sub>n</sub> (M= Hf, Zr) sont très prometteurs car plus stables à l'hydrolyse que les amidures et possédant relativement une bonne stabilité thermique. L'étude du comportement thermique par ATG des différents composés synthétisés a permis d'étudier



l'effet de R, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, n et M sur la volatilité et la stabilité thermique des complexes. En conclusion :

- Le di-amidinate symétrique (R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub>) est plus volatil et plus stable thermiquement que le di-amidinate asymétrique (R<sub>2</sub> ≠ R<sub>3</sub>) de même masse molaire.
- Plus R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont volumineux, plus le complexe sera volatil et instable thermiquement.
- Les mono-amidines (n = 1) sont plus volatiles et moins stables thermiquement que les di-amidines (n = 2).
- Les amidines d'hafnium (M = Hf) sont plus volatiles et plus stables thermiquement que les amidines de zirconium (M = Zr).
- Les amidines sont plus volatiles dans le cas où R = Et, Me que dans le cas où R = Me.

3) La troisième approche que nous avons suivie est l'utilisation d'un ligand bidentate d'une grande similitude du ligand amidinate : le guanidinate. L'insertion des carbodiimides dissymétriques (R<sub>2</sub> ≠ R<sub>3</sub>) a permis la synthèse des di-guanidines Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>-Me<sub>2</sub>-R<sub>3</sub>-GUA)<sub>2</sub> dans le cas de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> et des mono-guanidines Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(R<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>-R<sub>3</sub>-GUA) dans le cas de Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. La synthèse de mono-guanidines n'avait jamais été décrite auparavant. L'étude du comportement thermique par ATG de différents composés synthétisés a permis d'étudier l'effet de R, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, n et M sur la volatilité et la stabilité thermique des complexes. Ces propriétés sont comparées avec ceux des amidines. En conclusion :

- Dans le cas des di-guanidines, pour R constant, plus R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont volumineux, plus le complexe sera volatil.
- Dans le cas des mono-guanidines, pour R constant, plus R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont volumineux, plus le complexe sera volatil.
- Les di-guanidines dissymétriques sont plus volatiles et plus stables thermiquement des ceux symétriques.
- Les di-amidines sont plus stables à la température mais moins volatils que les di-guanidines.
- Les mono-guanidines sont plus volatils que les mono-amidines, les di-amidines et les di-guanidines correspondants. Cette volatilité importante fait de ces complexes des précurseurs intéressants pour la MOCVD à injection liquide.

Le dépôt par MOCVD à partir des précurseurs synthétisés permet d'obtenir des films minces de HfO<sub>2</sub> de quelques nanomètres d'épaisseur. Les résultats obtenus sont innovants : les précurseurs utilisés permettent la stabilisation d'une phase d'HfO<sub>2</sub> de structure cristalline de

symétrie supérieure à la phase monoclinique à 580°C. De plus, ces précurseurs permettent l'obtention des films de HfO<sub>2</sub> nitruré en absence d'une étape de nitruration. Ce qui rend les nouveaux guanidates synthétisés très intéressants comme précurseurs pour le dépôt de HfO<sub>2</sub> par MOCVD à injection liquide.

4) L'oligomérisation du composé dans le cas du bis(diisopropylaminoéthylamino-2-pentèn-4-onate) de calcium [CaL<sub>2</sub>]<sub>3</sub> expliquent la faible volatilité, les « pinces » dialkylaminoéthyle ne remplissent pas de fonctions de N-donneur intramoléculaire. Le dérivé du Ca est un trimère linéaire basé sur des atomes de Ca hexacoordiné comme l'a montré l'étude par diffraction des RX sur monocristal. L'atome de Ca central est entouré par les atomes d'oxygène pontant des ligands chélatants les deux autres atomes de Ca.

5) L'utilisation d'un ligand β-diimine peu encombré sur les deux azotes chélatants permet la synthèse d'un nouveau β-diiminate d'hafnium monomérique : Hf[NEt<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[HNC(Me)CHC(Me)N(iPr)]<sub>2</sub>. Le complexe isolé possède une bonne volatilité mais une faible stabilité thermique.

L'ensemble des nouveaux précurseurs synthétisés dans ce travail a été caractérisés par de nombreuses techniques telles que la microanalyse, les spectroscopies IR, RMN du proton ou du carbone 13, diffraction de rayon X et par ATG. Les couches déposées ont été caractérisées par DRX, XPS, ATR et XRR.

Les objectifs fixés dans le cadre de ce travail ont été atteints : plusieurs nouveaux composés métal-organiques ont été synthétisés et évalués comme précurseurs pour la MOCVD d'oxydes binaires et ternaires. Certains précurseurs apportent des avantages importants dans le dépôt de HfO<sub>2</sub> par MOCVD.

Parmi les perspectives de ce travail on peut envisager:

- 1) La synthèse des mono-amidates d'hafnium et de zirconium en partant des ligands amidines dissymétriques et symétriques (R<sub>2</sub> ≠ R<sub>3</sub>).
- 2) La synthèse des mono-guanidates et des di-guanidates de zirconium pour étudier l'effet du métal sur la volatilité et la stabilité thermique des complexes et l'utilisation de ces complexes pour le dépôt de ZrO<sub>2</sub> par MOCVD.
- 3) L'évaluation des différents complexes synthétisés (mono-amidates, di-amidates, mono-guanidates, di-guanidates, β-cétoiminate et β-diiminate) pour le dépôt de HfO<sub>2</sub> par MOCVD.
- 4) L'évaluation et la comparaison des propriétés électriques des couches déposées à partir des nouveaux précurseurs, l'établissement de relations entre les propriétés des

précurseurs et leurs conditions de dépôt d'une part et les propriétés des couches d'autre part.

Acta Crystallographica Section E

**Structure Reports**

**Online**

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

**Hexakis $\{\mu_2$ -4-[2-(diisopropylamino)ethylamino]pent-3-en-2-onato- $\kappa^3 N, O:O$ }tricalcium(II) hexane solvate**

**P. Richard, M. Eleter, L. G. Hubert-Pfalzgraf and S. Daniele**

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site or institutional repository provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases other than as specified above is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

For further information see <http://journals.iucr.org/services/authorrights.html>

## Hexakis[ $\mu_2$ -4-[2-(diisopropylamino)ethyl-amino]pent-3-en-2-onato- $\kappa^3$ N,O:O]tri-calcium(II) hexane solvate

P. Richard,<sup>a\*</sup> M. Eleter,<sup>b</sup> L. G. Hubert-Pfalzgraf<sup>b‡</sup> and S. Daniele<sup>b</sup>

<sup>a</sup>ICMUB, UMR CNRS 5260, Faculté des Sciences, 9 Avenue Alain Savary, 2100 Dijon, France, and <sup>b</sup>Université Claude Bernard Lyon 1, Institut de Recherche sur la Catalyse-UPR, 5401, 2 av. A. Einstein, 69100 Villeurbanne, France  
Correspondence e-mail: philippe.richard@u-bourgogne.fr

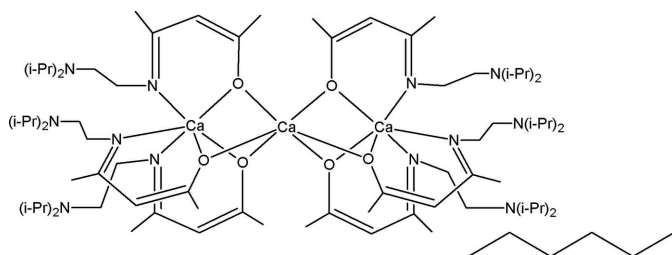
Received 25 June 2007; accepted 28 June 2007

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 110$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002$  Å; disorder in main residue;  $R$  factor = 0.041;  $wR$  factor = 0.105; data-to-parameter ratio = 19.5.

The title compound,  $[\text{Ca}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ , is a trinuclear complex with all Ca atoms presenting octahedral coordination. The central Ca atom (as well as the hexane solvent molecule) is located on a crystallographic twofold rotation axis and is coordinated by six bridging O atoms, with Ca—O distances ranging from 2.344 (1) to 2.351 (1) Å. The terminal Ca atoms are coordinated by three bridging O atoms, with Ca—O distances ranging from 2.311 (1) to 2.335 (1) Å, and three N atoms of the  $\beta$ -ketoiminate ligands, with Ca—N distances ranging from 2.432 (1) to 2.452 (1) Å. One of the diisopropylamino groups is disordered over two positions, with site occupancy factors of *ca* 0.54 and 0.46.

### Related literature

For related literature, see: Corazza *et al.* (1988); Deacon *et al.* (2004); Matthews *et al.* (2005); Pasko *et al.* (2005); Sanchez *et al.* (2002); Sarazin *et al.* (2006); Westerhausen (1991); Westerhausen *et al.* (2003).



‡ Deceased.

### Experimental

#### Crystal data

$[\text{Ca}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$   
 $M_r = 1558.51$   
 Monoclinic,  $C2/c$   
 $a = 24.1444$  (3) Å  
 $b = 15.3089$  (2) Å  
 $c = 26.6679$  (5) Å  
 $\beta = 107.132$  (1)°  
 $V = 9419.7$  (3) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$   
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 0.23$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 110$  (2) K  
 $0.3 \times 0.3 \times 0.25$  mm

#### Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer  
 Absorption correction: none  
 19153 measured reflections  
 10664 independent reflections  
 8196 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.035$

#### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$   
 $wR(F^2) = 0.105$   
 $S = 1.03$   
 10664 reflections  
 547 parameters  
 14 restraints  
 H-atom parameters constrained  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.21$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.23$  e Å<sup>-3</sup>

**Table 1**

Selected bond lengths (Å).

Ca1—O1	2.3348 (10)	Ca1—N5	2.4510 (12)
Ca1—O2	2.3107 (10)	Ca2—O1	2.3442 (10)
Ca1—O3	2.3136 (10)	Ca2—O2	2.3490 (10)
Ca1—N1	2.4323 (12)	Ca2—O3	2.3506 (10)
Ca1—N3	2.4522 (12)		

Data collection: *KappaCCD Server Software* (Nonius, 1997); cell refinement: *DENZO-SMN* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO-SMN*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP III* (Burnett & Johnson, 1996) and *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *SHELXL97* and *WinGX* (Farrugia, 1999).

Financial support from the CNRS and the Région de Bourgogne is gratefully acknowledged. DR is indebted to the MENRT for his grant.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: DN2209).

### References

- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEP III*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Corazza, F., Floriani, C., Chiesi-Villa, A., Guastini, C. & Ciurli, S. (1988). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2341–2345.
- Deacon, G. B., Junk, P. C. & Leary, S. G. (2004). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1541–1543.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Matthews, J. S., Ouattara, T. S. & Butcher, R. J. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, m2598–m2600.
- Nonius (1997). *KappaCCD Server Software*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Pasko, S., Hubert-Pfalzgraf, L., Richard, P. & Abrutis, A. (2005). *Inorg. Chem. Commun.* **8**, 483–487.
- Sanchez, M., Harvey, M. J., Nordstrom, F., Parkin, S. & Atwood, D. A. (2002). *Inorg. Chem.* **41**, 5397–5402.

## metal-organic compounds

---

Sarazin, Y., Howard, R. H., Hughes, D. L., Humphrey, S. M. & Bochmann, M. (2006). *Dalton Trans.* pp. 340–350.  
Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.

Westerhausen, M. (1991). *Inorg. Chem.* **30**, 96–101.  
Westerhausen, M., Schneiderbauer, S., Kneifel, A. N., Soeltl, Y., Mayer, P., Noth, H., Zhong, Z., Dijkstra, P. J. & Feijen, J. (2003). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 3432–3439.

## **supplementary materials**

*Acta Cryst.* (2007). E63, m2049-m2050 [ doi:10.1107/S1600536807031789 ]

**Hexakis{ $\beta$ -2-[2-(diisopropylamino)ethylamino]pent-3-en-2-onato- $\mu^3$ N,O,O}tricalcium(II) hexane solvate**

**P. Richard, M. Eleter, L. G. Hubert-Pfalzgraf and S. Daniele**

**Comment**

The title compound was obtained by reaction between the Ca silylamide  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$  (Westerhausen, 1991) and the ketoimine. Its solid state structure is similar to that of the strontium derivative. However,  $^1\text{H}$  NMR data in solution ( $\text{CDCl}_3$  or  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) show the presence of two different molecular species. In concentrated solution (1.4 M in  $\text{CDCl}_3$ ), one specie accounts for about 90% of the resonances while the amount of the second specie increases by dilution. These data suggest an equilibrium between a trinuclear form (I) having the solid state structure and a dimeric structure which could be similar to that reported for a tetrakis( $\beta$ -ketoiminate)di-magnesium (Corazza *et al.*, 1988).

In the title compound (I), the Ca atoms are hexacoordinated. The ketoiminate ligands are linked to the two terminal Ca atoms in a "three blades propeller" mode while the central Ca atom is bonded to the six bridging oxygen atoms of the six ligands and exhibits a distorted trigonal antiprismatic geometry. This coordination scheme is similar to that reported for the Sr analog (Pasko *et al.*, 2005). An other very similar coordination scheme was also reported for a trimagnesium compound linked to a slightly different  $\beta$ -ketoiminate ligand (Matthews *et al.*, 2005). For the terminal Ca atoms, the Ca—N distances [Ca1—N1 2.4323 (12), Ca1—N3 2.4522 (12) and Ca1—N5 2.4510 (12) Å] are in good agreement with those observed for the few  $\beta$ -ketoiminate known (Sanchez *et al.*, 2002; Sarazin *et al.*, 2006 & Westerhausen *et al.*, 2003) while, due to the bridging nature of the O atoms, the Ca—O distances [Ca1—O1 2.335 (1), Ca1—O2 2.311 (1) and Ca1—O3 2.314 (1) Å] are longer than those reported. The Ca—O distances for the central Ca atom [Ca2—O1 2.344 (1), Ca2—O2 2.349 (1) & Ca2—O3 2.351 (1) Å] are in good agreement with those observed for bridging O atoms (see for example Deacon *et al.*, 2004).

**Experimental**

Synthesis of calcium 4-(2-diisopropylamino-ethylamino)-pent-3-en-2-onate  $[\text{CaLiPr}_2]_3$ . A solution of 885 mg (3.91 mmol) of 4-(2-diisopropylamino-ethylamino)-pent-3-en-2-one in 2 ml of hexane was added to 989 mg (1.96 mmol) of  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$  in 10 ml of hexane. After stirring for 24 h at rt, concentration gave a white crystalline solid (648 mg, 68%). FT—IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1618m ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ); 1589m, 1578 s, 1517m ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ); 498 s ( $\nu\text{Ca}=\text{N}$ ).  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 1.01 [d, 72H, Me(iPr), 3 J = 6.65 Hz]; 1.92, 1.99 [s, 36H, Me(acac)]; 2.59 (t, 12H,  $\text{CH}_2\text{—NiPr}_2$ , 3 J = 7.43 Hz); 3.00 [sep, 12H, CH(iPr)], 3 J = 6.71 Hz]; 3.2 [t, 12H,  $\text{CH}_2\text{—N(acac)}$ ]; 4.94 [s, 6H, CH(acac)] for B; 0.90 [d, 72H, Me(iPr), 3 J = 6.47 Hz]; 1.73, 1.85 [s, 36H, Me(acac)]; 2.33 (t, 12H,  $\text{CH}_2\text{—NiPr}_2$ , 3 J = 5.84 Hz); 2.88 [sep, 12H, CH(iPr), 3 J = 6.64 Hz]; 3.22 [t, 12H,  $\text{CH}_2\text{—N(acac)}$ ]; 4.54 [s, 6H, CH(acac)] for (I).



## supplementary materials

---

### Refinement

The complex as well as the solvate molecule are located on a twofold axis and only the half of these molecules are present in the asymmetric unit. One of the di(isopropyl)-amino groups was found to be disordered over two positions [occupancies: 0.537:0.463]. The lengths of equivalent bonds in both components of the disordered groups were restrained to be similar during refinement. All H atoms were placed in idealized positions (C—H=0.93 to 0.98 Å) and refined using a riding model [ $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{CH}, \text{CH}_2)$  and  $1.5U_{\text{eq}}(\text{CH}_3)$ ]. Torsion angles of the methyl groups attached to  $sp^2$  C were refined.

### Figures

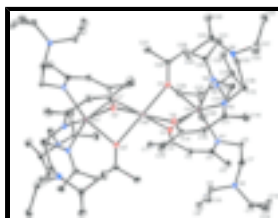


Fig. 1. Molecular view of (I) with the atom labelling scheme. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. For clarity, the hexane solvate molecule is not shown and only one component of the disordered diethyl amino group is shown. [Symmetry code: (i)  $-x, y, -z + 1/2$ ]

### Hexakis[ $\mu_2$ -4-[2-(diisopropylamino)ethylamino]pent-3-en-2-onato- $\kappa^3$ N,O}tricalcium(II) hexane solvate

#### Crystal data

$[\text{Ca}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O})_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$

$M_r = 1558.51$

Monoclinic,  $C2/c$

Hall symbol:  $-C 2yc$

$a = 24.1444$  (3) Å

$b = 15.3089$  (2) Å

$c = 26.6679$  (5) Å

$\beta = 107.1320$  (10)°

$V = 9419.7$  (3) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F_{000} = 3440$

$D_x = 1.099$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 9659 reflections

$\theta = 1\text{--}27.5^\circ$

$\mu = 0.23$  mm<sup>-1</sup>

$T = 110$  (2) K

Prism, colourless

$0.3 \times 0.3 \times 0.25$  mm

#### Data collection

Nonius KappaCCD  
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Monochromator: graphite

$T = 110$ (2) K

$\varphi$  scans ( $\kappa = 0$ ) + additional  $\omega$  scans

Absorption correction: none

19153 measured reflections

10664 independent reflections

8196 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.035$

$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$

$\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$

$h = -30 \rightarrow 30$

$k = -19 \rightarrow 18$

$l = -34 \rightarrow 34$

Refinement

Refinement on $F^2$	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.105$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0458P)^2 + 5.2682P]$
$S = 1.03$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
10664 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
547 parameters	$\Delta\rho_{\max} = 0.21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
14 restraints	$\Delta\rho_{\min} = -0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Primary atom site location: heavy-atom method	Extinction correction: none

Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
C1	0.03612 (7)	0.01492 (10)	0.19167 (6)	0.0264 (3)	
H1A	0.0676	0.0495	0.2127	0.040*	
H1B	0.0508	-0.0279	0.1726	0.040*	
H1C	0.0171	-0.0140	0.2140	0.040*	
C2	-0.00666 (6)	0.07331 (9)	0.15352 (6)	0.0201 (3)	
C3	-0.02456 (6)	0.05069 (10)	0.10133 (6)	0.0224 (3)	
H3	-0.0098	-0.0018	0.0933	0.027*	
C4	-0.06277 (6)	0.09587 (10)	0.05709 (6)	0.0212 (3)	
C5	-0.07075 (7)	0.05060 (11)	0.00496 (6)	0.0306 (4)	
H5A	-0.1112	0.0392	-0.0112	0.046*	
H5B	-0.0498	-0.0036	0.0106	0.046*	
H5C	-0.0564	0.0874	-0.0175	0.046*	
C6	-0.12108 (6)	0.21628 (11)	0.01393 (6)	0.0261 (3)	
H6A	-0.1571	0.2383	0.0183	0.031*	
H6B	-0.1306	0.1766	-0.0157	0.031*	
C7	-0.08580 (7)	0.29214 (11)	0.00281 (7)	0.0302 (4)	
H7A	-0.1095	0.3259	-0.0265	0.036*	
H7B	-0.0744	0.3301	0.0332	0.036*	

## supplementary materials

---

N2	-0.0335 (4)	0.2609 (9)	-0.0097 (4)	0.0202 (16)	0.54
C8	0.01620 (13)	0.2779 (2)	0.03670 (14)	0.0250 (6)	0.54
H8	0.0034	0.2633	0.0673	0.030*	0.54
C9	0.0646 (3)	0.2142 (4)	0.0370 (3)	0.0333 (11)	0.54
H9A	0.0492	0.1560	0.0315	0.050*	0.54
H9B	0.0941	0.2172	0.0702	0.050*	0.54
H9C	0.0810	0.2292	0.0094	0.050*	0.54
C10	0.0389 (2)	0.3719 (3)	0.04501 (17)	0.0337 (9)	0.54
H10A	0.0077	0.4107	0.0452	0.051*	0.54
H10B	0.0546	0.3879	0.0171	0.051*	0.54
H10C	0.0687	0.3760	0.0780	0.051*	0.54
C11	-0.02796 (17)	0.2864 (2)	-0.06088 (13)	0.0274 (7)	0.54
H11	0.0129	0.2784	-0.0587	0.033*	0.54
C12	-0.0434 (3)	0.3802 (4)	-0.0801 (2)	0.0430 (13)	0.54
H12A	-0.0212	0.4205	-0.0544	0.064*	0.54
H12B	-0.0839	0.3901	-0.0854	0.064*	0.54
H12C	-0.0347	0.3887	-0.1127	0.064*	0.54
C13	-0.0619 (2)	0.2222 (3)	-0.10225 (16)	0.0387 (9)	0.54
H13A	-0.0518	0.1636	-0.0903	0.058*	0.54
H13B	-0.0526	0.2316	-0.1344	0.058*	0.54
H13C	-0.1027	0.2310	-0.1080	0.058*	0.54
N2X	-0.0405 (5)	0.2711 (11)	-0.0197 (4)	0.0208 (18)	0.46
C8X	0.02092 (15)	0.2937 (2)	0.00340 (18)	0.0322 (8)	0.46
H8X	0.0402	0.2847	-0.0238	0.039*	0.46
C9X	0.0489 (3)	0.2328 (5)	0.0481 (3)	0.051 (2)	0.46
H9X1	0.0415	0.1735	0.0365	0.077*	0.46
H9X2	0.0331	0.2433	0.0766	0.077*	0.46
H9X3	0.0900	0.2430	0.0596	0.077*	0.46
C10X	0.0314 (3)	0.3897 (4)	0.0215 (2)	0.0450 (14)	0.46
H10D	0.0131	0.4278	-0.0072	0.068*	0.46
H10E	0.0722	0.4013	0.0332	0.068*	0.46
H10F	0.0152	0.3998	0.0499	0.068*	0.46
C11X	-0.06212 (19)	0.2748 (3)	-0.07734 (16)	0.0252 (7)	0.46
H11X	-0.1033	0.2593	-0.0865	0.030*	0.46
C12X	-0.0600 (3)	0.3671 (4)	-0.0997 (2)	0.0349 (13)	0.46
H12D	-0.0773	0.4079	-0.0814	0.052*	0.46
H12E	-0.0810	0.3675	-0.1364	0.052*	0.46
H12F	-0.0204	0.3832	-0.0952	0.052*	0.46
C13X	-0.0344 (2)	0.2077 (4)	-0.1049 (2)	0.0426 (13)	0.46
H13D	-0.0355	0.1511	-0.0897	0.064*	0.46
H13E	0.0051	0.2238	-0.1007	0.064*	0.46
H13F	-0.0554	0.2060	-0.1415	0.064*	0.46
C14	0.03140 (7)	0.43725 (11)	0.18893 (8)	0.0356 (4)	
H14A	0.0389	0.4394	0.2263	0.053*	
H14B	0.0341	0.4950	0.1759	0.053*	
H14C	0.0594	0.4000	0.1805	0.053*	
C15	-0.02842 (6)	0.40173 (9)	0.16407 (6)	0.0221 (3)	
C16	-0.06666 (6)	0.44917 (10)	0.12539 (6)	0.0240 (3)	
H16	-0.0512	0.4992	0.1149	0.029*	

## supplementary materials

C17	-0.12707 (6)	0.43358 (10)	0.09841 (6)	0.0223 (3)
C18	-0.15555 (7)	0.50790 (11)	0.06224 (7)	0.0341 (4)
H18A	-0.1637	0.4894	0.0264	0.051*
H18B	-0.1299	0.5573	0.0684	0.051*
H18C	-0.1911	0.5239	0.0691	0.051*
C19	-0.21716 (6)	0.35616 (10)	0.08018 (6)	0.0228 (3)
H19A	-0.2268	0.2999	0.0631	0.027*
H19B	-0.2301	0.4013	0.0538	0.027*
C20	-0.24847 (6)	0.36647 (10)	0.12203 (6)	0.0224 (3)
H20A	-0.2888	0.3504	0.1071	0.027*
H20B	-0.2315	0.3266	0.1507	0.027*
C21	-0.29068 (6)	0.51364 (10)	0.11119 (6)	0.0244 (3)
H21	-0.2969	0.4976	0.0744	0.029*
C22	-0.27038 (8)	0.60871 (11)	0.11683 (7)	0.0349 (4)
H22A	-0.2335	0.6129	0.1101	0.052*
H22B	-0.2667	0.6286	0.1518	0.052*
H22C	-0.2982	0.6443	0.0921	0.052*
C23	-0.34947 (7)	0.50708 (11)	0.12156 (7)	0.0296 (4)
H23A	-0.3625	0.4475	0.1175	0.044*
H23B	-0.3770	0.5432	0.0970	0.044*
H23C	-0.3458	0.5263	0.1566	0.044*
C24	-0.23473 (7)	0.46046 (11)	0.20018 (6)	0.0267 (3)
H24	-0.2443	0.5201	0.2081	0.032*
C25	-0.17030 (7)	0.44731 (12)	0.22745 (7)	0.0344 (4)
H25A	-0.1482	0.4865	0.2127	0.052*
H25B	-0.1598	0.3881	0.2226	0.052*
H25C	-0.1623	0.4590	0.2643	0.052*
C26	-0.27080 (8)	0.39859 (13)	0.22335 (7)	0.0381 (4)
H26A	-0.3112	0.4076	0.2059	0.057*
H26B	-0.2630	0.4103	0.2601	0.057*
H26C	-0.2607	0.3392	0.2185	0.057*
C27	-0.12638 (7)	0.22155 (11)	0.30709 (6)	0.0272 (3)
H27A	-0.0917	0.1914	0.3261	0.041*
H27B	-0.1575	0.2054	0.3209	0.041*
H27C	-0.1201	0.2834	0.3108	0.041*
C28	-0.14193 (6)	0.19710 (9)	0.24988 (6)	0.0200 (3)
C29	-0.19634 (6)	0.16570 (10)	0.22532 (6)	0.0229 (3)
H29	-0.2209	0.1629	0.2464	0.027*
C30	-0.22169 (6)	0.13627 (9)	0.17216 (6)	0.0215 (3)
C31	-0.28271 (7)	0.10094 (12)	0.16156 (7)	0.0319 (4)
H31A	-0.3098	0.1416	0.1401	0.048*
H31B	-0.2913	0.0929	0.1942	0.048*
H31C	-0.2857	0.0459	0.1437	0.048*
C32	-0.22305 (6)	0.10384 (10)	0.08364 (6)	0.0232 (3)
H32A	-0.2188	0.1442	0.0570	0.028*
H32B	-0.2641	0.0960	0.0789	0.028*
C33	-0.19624 (7)	0.01598 (10)	0.07648 (6)	0.0252 (3)
H33A	-0.2093	0.0001	0.0396	0.030*
H33B	-0.1544	0.0223	0.0865	0.030*

## supplementary materials

---

C34	-0.26656 (7)	-0.09638 (10)	0.08128 (6)	0.0269 (3)
H34	-0.2935	-0.0493	0.0654	0.032*
C35	-0.29155 (8)	-0.14053 (12)	0.12123 (7)	0.0351 (4)
H35A	-0.2909	-0.1002	0.1490	0.053*
H35B	-0.2687	-0.1909	0.1356	0.053*
H35C	-0.3308	-0.1582	0.1043	0.053*
C36	-0.26749 (8)	-0.16028 (11)	0.03701 (7)	0.0367 (4)
H36A	-0.2518	-0.1324	0.0120	0.055*
H36B	-0.3067	-0.1779	0.0200	0.055*
H36C	-0.2446	-0.2107	0.0512	0.055*
C37	-0.16169 (7)	-0.11353 (11)	0.13201 (7)	0.0299 (4)
H37	-0.1782	-0.1655	0.1436	0.036*
C38	-0.12600 (8)	-0.14521 (12)	0.09636 (8)	0.0420 (5)
H38A	-0.1512	-0.1728	0.0658	0.063*
H38B	-0.0974	-0.1864	0.1151	0.063*
H38C	-0.1071	-0.0963	0.0859	0.063*
C39	-0.12278 (7)	-0.06952 (12)	0.18109 (7)	0.0376 (4)
H39A	-0.1458	-0.0505	0.2029	0.056*
H39B	-0.1040	-0.0201	0.1711	0.056*
H39C	-0.0941	-0.1103	0.2002	0.056*
C40	0.47431 (10)	0.18978 (15)	0.26053 (9)	0.0564 (6)
H40A	0.4784	0.1415	0.2849	0.068*
H40B	0.4748	0.2434	0.2801	0.068*
C41	0.41649 (11)	0.18220 (16)	0.21952 (10)	0.0638 (6)
H41A	0.4138	0.1253	0.2030	0.077*
H41B	0.4142	0.2260	0.1927	0.077*
C42	0.36531 (11)	0.19359 (19)	0.24107 (11)	0.0717 (7)
H42A	0.3299	0.1881	0.2130	0.108*
H42B	0.3670	0.2503	0.2568	0.108*
H42C	0.3667	0.1496	0.2670	0.108*
Ca1	-0.107689 (11)	0.224696 (18)	0.140247 (11)	0.01547 (7)
Ca2	0.0000	0.22675 (3)	0.2500	0.01720 (9)
O1	-0.02404 (4)	0.14111 (7)	0.17375 (4)	0.0220 (2)
O2	-0.03891 (4)	0.32665 (6)	0.18186 (4)	0.0243 (2)
O3	-0.10101 (4)	0.20875 (7)	0.22811 (4)	0.0230 (2)
N1	-0.08916 (5)	0.16878 (8)	0.06134 (5)	0.0203 (3)
N3	-0.15417 (5)	0.36245 (8)	0.10367 (5)	0.0199 (3)
N4	-0.24532 (5)	0.45532 (8)	0.14261 (5)	0.0211 (3)
N5	-0.19571 (5)	0.14134 (8)	0.13566 (5)	0.0205 (3)
N6	-0.21080 (5)	-0.05430 (8)	0.10712 (5)	0.0231 (3)

### Atomic displacement parameters ( $\text{Å}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0279 (8)	0.0246 (8)	0.0268 (8)	0.0088 (7)	0.0079 (7)	0.0032 (7)
C2	0.0179 (7)	0.0195 (7)	0.0243 (8)	0.0009 (6)	0.0084 (6)	0.0006 (6)
C3	0.0250 (8)	0.0184 (7)	0.0254 (8)	0.0009 (6)	0.0097 (6)	-0.0040 (6)
C4	0.0199 (7)	0.0239 (7)	0.0210 (8)	-0.0044 (6)	0.0078 (6)	-0.0037 (6)

## supplementary materials

C5	0.0334 (9)	0.0341 (9)	0.0243 (8)	0.0004 (7)	0.0088 (7)	-0.0089 (7)
C6	0.0210 (7)	0.0388 (9)	0.0191 (8)	0.0052 (7)	0.0067 (6)	0.0022 (7)
C7	0.0357 (9)	0.0300 (9)	0.0291 (9)	0.0100 (7)	0.0162 (7)	0.0094 (7)
N2	0.018 (3)	0.026 (4)	0.017 (3)	0.006 (2)	0.005 (2)	0.008 (2)
C8	0.0229 (16)	0.0235 (15)	0.0258 (17)	0.0013 (13)	0.0029 (13)	0.0006 (14)
C9	0.024 (3)	0.033 (2)	0.039 (3)	0.0037 (18)	0.0027 (17)	0.0006 (18)
C10	0.029 (2)	0.030 (2)	0.040 (3)	-0.0002 (16)	0.006 (2)	-0.0024 (19)
C11	0.0266 (17)	0.0329 (18)	0.0244 (17)	-0.0036 (15)	0.0101 (15)	0.0048 (14)
C12	0.053 (4)	0.041 (3)	0.035 (3)	-0.010 (2)	0.012 (2)	0.011 (2)
C13	0.057 (3)	0.040 (2)	0.0202 (18)	-0.007 (2)	0.012 (2)	-0.0016 (17)
N2X	0.016 (2)	0.016 (3)	0.025 (4)	0.005 (2)	-0.002 (2)	0.008 (3)
C8X	0.0245 (18)	0.032 (2)	0.036 (2)	-0.0019 (15)	0.0021 (16)	0.0067 (17)
C9X	0.033 (4)	0.040 (4)	0.064 (5)	-0.016 (3)	-0.013 (3)	0.016 (3)
C10X	0.045 (3)	0.033 (3)	0.046 (4)	-0.017 (2)	-0.003 (3)	0.003 (3)
C11X	0.024 (2)	0.032 (2)	0.0212 (19)	-0.0042 (17)	0.0091 (16)	0.0009 (17)
C12X	0.034 (3)	0.037 (3)	0.037 (4)	-0.002 (2)	0.014 (3)	0.010 (3)
C13X	0.052 (3)	0.045 (3)	0.039 (3)	0.006 (3)	0.026 (3)	-0.001 (2)
C14	0.0286 (9)	0.0257 (8)	0.0438 (11)	-0.0079 (7)	-0.0030 (8)	0.0064 (8)
C15	0.0229 (7)	0.0188 (7)	0.0240 (8)	-0.0014 (6)	0.0058 (6)	-0.0005 (6)
C16	0.0250 (8)	0.0203 (7)	0.0275 (8)	-0.0006 (6)	0.0088 (6)	0.0047 (6)
C17	0.0253 (8)	0.0233 (7)	0.0193 (7)	0.0055 (6)	0.0080 (6)	0.0033 (6)
C18	0.0297 (9)	0.0322 (9)	0.0388 (10)	0.0048 (7)	0.0074 (8)	0.0149 (8)
C19	0.0212 (7)	0.0228 (7)	0.0217 (8)	0.0046 (6)	0.0022 (6)	-0.0019 (6)
C20	0.0186 (7)	0.0218 (7)	0.0253 (8)	0.0025 (6)	0.0042 (6)	0.0005 (6)
C21	0.0254 (8)	0.0248 (8)	0.0216 (8)	0.0084 (6)	0.0051 (6)	0.0003 (6)
C22	0.0398 (10)	0.0262 (8)	0.0407 (10)	0.0090 (7)	0.0153 (8)	0.0039 (8)
C23	0.0226 (8)	0.0339 (9)	0.0298 (9)	0.0076 (7)	0.0035 (7)	-0.0038 (7)
C24	0.0269 (8)	0.0306 (8)	0.0205 (8)	0.0075 (7)	0.0038 (6)	-0.0038 (7)
C25	0.0292 (9)	0.0407 (10)	0.0278 (9)	0.0077 (8)	-0.0005 (7)	-0.0041 (8)
C26	0.0384 (10)	0.0504 (11)	0.0282 (9)	0.0082 (9)	0.0142 (8)	0.0058 (8)
C27	0.0299 (8)	0.0321 (8)	0.0224 (8)	-0.0029 (7)	0.0118 (7)	-0.0007 (7)
C28	0.0221 (7)	0.0192 (7)	0.0204 (7)	0.0032 (6)	0.0087 (6)	0.0029 (6)
C29	0.0233 (7)	0.0233 (7)	0.0255 (8)	0.0000 (6)	0.0125 (6)	-0.0003 (6)
C30	0.0187 (7)	0.0179 (7)	0.0279 (8)	0.0008 (6)	0.0069 (6)	0.0016 (6)
C31	0.0242 (8)	0.0374 (9)	0.0366 (10)	-0.0066 (7)	0.0128 (7)	-0.0051 (8)
C32	0.0230 (7)	0.0239 (7)	0.0210 (8)	-0.0053 (6)	0.0036 (6)	0.0002 (6)
C33	0.0299 (8)	0.0230 (8)	0.0231 (8)	-0.0057 (6)	0.0085 (6)	-0.0032 (6)
C34	0.0280 (8)	0.0236 (8)	0.0249 (8)	-0.0069 (6)	0.0013 (7)	-0.0014 (6)
C35	0.0347 (9)	0.0349 (9)	0.0336 (10)	-0.0143 (8)	0.0069 (8)	0.0010 (8)
C36	0.0478 (11)	0.0270 (8)	0.0298 (9)	-0.0089 (8)	0.0031 (8)	-0.0035 (7)
C37	0.0304 (8)	0.0251 (8)	0.0313 (9)	-0.0035 (7)	0.0046 (7)	0.0025 (7)
C38	0.0419 (10)	0.0336 (10)	0.0508 (12)	0.0071 (8)	0.0140 (9)	0.0006 (9)
C39	0.0293 (9)	0.0445 (10)	0.0333 (10)	-0.0067 (8)	0.0006 (7)	0.0039 (8)
C40	0.0796 (17)	0.0473 (12)	0.0545 (14)	-0.0031 (12)	0.0389 (13)	0.0011 (11)
C41	0.0844 (18)	0.0534 (14)	0.0609 (16)	-0.0170 (13)	0.0331 (14)	-0.0008 (12)
C42	0.0645 (16)	0.0838 (19)	0.0715 (18)	-0.0185 (14)	0.0270 (14)	-0.0046 (15)
Ca1	0.01479 (13)	0.01616 (14)	0.01496 (14)	0.00052 (11)	0.00360 (10)	0.00004 (11)
Ca2	0.01669 (19)	0.01833 (19)	0.0150 (2)	0.000	0.00218 (15)	0.000
O1	0.0220 (5)	0.0237 (5)	0.0185 (5)	0.0056 (4)	0.0030 (4)	-0.0033 (4)

## supplementary materials

---

O2	0.0258 (5)	0.0174 (5)	0.0238 (6)	-0.0037 (4)	-0.0020 (4)	0.0033 (4)
O3	0.0185 (5)	0.0346 (6)	0.0168 (5)	-0.0012 (4)	0.0066 (4)	0.0012 (4)
N1	0.0177 (6)	0.0253 (6)	0.0180 (6)	0.0001 (5)	0.0053 (5)	0.0008 (5)
N3	0.0184 (6)	0.0217 (6)	0.0195 (6)	0.0032 (5)	0.0055 (5)	0.0001 (5)
N4	0.0202 (6)	0.0211 (6)	0.0207 (7)	0.0047 (5)	0.0041 (5)	-0.0005 (5)
N5	0.0211 (6)	0.0186 (6)	0.0215 (6)	-0.0020 (5)	0.0058 (5)	-0.0003 (5)
N6	0.0239 (6)	0.0206 (6)	0.0228 (7)	-0.0057 (5)	0.0039 (5)	0.0005 (5)

### *Geometric parameters (Å, °)*

C1—C2	1.510 (2)	C21—N4	1.4691 (19)
C1—H1A	0.9600	C21—C23	1.527 (2)
C1—H1B	0.9600	C21—C22	1.529 (2)
C1—H1C	0.9600	C21—H21	0.9800
C2—O1	1.2953 (17)	C22—H22A	0.9600
C2—C3	1.375 (2)	C22—H22B	0.9600
C3—C4	1.442 (2)	C22—H22C	0.9600
C3—H3	0.9300	C23—H23A	0.9600
C4—N1	1.3066 (19)	C23—H23B	0.9600
C4—C5	1.514 (2)	C23—H23C	0.9600
C5—H5A	0.9600	C24—N4	1.4824 (19)
C5—H5B	0.9600	C24—C25	1.524 (2)
C5—H5C	0.9600	C24—C26	1.534 (2)
C6—N1	1.4652 (19)	C24—H24	0.9800
C6—C7	1.520 (2)	C25—H25A	0.9600
C6—H6A	0.9700	C25—H25B	0.9600
C6—H6B	0.9700	C25—H25C	0.9600
C7—N2X	1.431 (12)	C26—H26A	0.9600
C7—N2	1.478 (9)	C26—H26B	0.9600
C7—H7A	0.9700	C26—H26C	0.9600
C7—H7B	0.9700	C27—C28	1.507 (2)
N2—C11	1.464 (9)	C27—H27A	0.9600
N2—C8	1.470 (10)	C27—H27B	0.9600
C8—C9	1.520 (5)	C27—H27C	0.9600
C8—C10	1.533 (5)	C28—O3	1.2974 (17)
C8—H8	0.9800	C28—C29	1.371 (2)
C9—H9A	0.9600	C29—C30	1.441 (2)
C9—H9B	0.9600	C29—H29	0.9300
C9—H9C	0.9600	C30—N5	1.3063 (19)
C10—H10A	0.9600	C30—C31	1.516 (2)
C10—H10B	0.9600	C31—H31A	0.9600
C10—H10C	0.9600	C31—H31B	0.9600
C11—C13	1.524 (5)	C31—H31C	0.9600
C11—C12	1.533 (7)	C32—N5	1.4663 (19)
C11—H11	0.9800	C32—C33	1.529 (2)
C12—H12A	0.9600	C32—H32A	0.9700
C12—H12B	0.9600	C32—H32B	0.9700
C12—H12C	0.9600	C33—N6	1.4552 (19)
C13—H13A	0.9600	C33—H33A	0.9700

## supplementary materials

C13—H13B	0.9600	C33—H33B	0.9700
C13—H13C	0.9600	C34—N6	1.4683 (19)
N2X—C8X	1.469 (12)	C34—C35	1.528 (2)
N2X—C11X	1.472 (11)	C34—C36	1.528 (2)
C8X—C9X	1.507 (8)	C34—H34	0.9800
C8X—C10X	1.545 (7)	C35—H35A	0.9600
C8X—H8X	0.9800	C35—H35B	0.9600
C9X—H9X1	0.9600	C35—H35C	0.9600
C9X—H9X2	0.9600	C36—H36A	0.9600
C9X—H9X3	0.9600	C36—H36B	0.9600
C10X—H10D	0.9600	C36—H36C	0.9600
C10X—H10E	0.9600	C37—N6	1.485 (2)
C10X—H10F	0.9600	C37—C39	1.525 (2)
C11X—C13X	1.527 (6)	C37—C38	1.538 (2)
C11X—C12X	1.539 (7)	C37—H37	0.9800
C11X—H11X	0.9800	C38—H38A	0.9600
C12X—H12D	0.9600	C38—H38B	0.9600
C12X—H12E	0.9600	C38—H38C	0.9600
C12X—H12F	0.9600	C39—H39A	0.9600
C13X—H13D	0.9600	C39—H39B	0.9600
C13X—H13E	0.9600	C39—H39C	0.9600
C13X—H13F	0.9600	C40—C41	1.503 (3)
C14—C15	1.502 (2)	C40—C40 <sup>i</sup>	1.505 (4)
C14—H14A	0.9600	C40—H40A	0.9700
C14—H14B	0.9600	C40—H40B	0.9700
C14—H14C	0.9600	C41—C42	1.519 (3)
C15—O2	1.2965 (17)	C41—H41A	0.9700
C15—C16	1.372 (2)	C41—H41B	0.9700
C16—C17	1.444 (2)	C42—H42A	0.9600
C16—H16	0.9300	C42—H42B	0.9600
C17—N3	1.2990 (19)	C42—H42C	0.9600
C17—C18	1.519 (2)	Ca1—O1	2.3348 (10)
C18—H18A	0.9600	Ca1—O2	2.3107 (10)
C18—H18B	0.9600	Ca1—O3	2.3136 (10)
C18—H18C	0.9600	Ca1—N1	2.4323 (12)
C19—N3	1.4675 (18)	Ca1—N3	2.4522 (12)
C19—C20	1.529 (2)	Ca1—N5	2.4510 (12)
C19—H19A	0.9700	Ca1—Ca2	3.2931 (3)
C19—H19B	0.9700	Ca2—O1	2.3442 (10)
C20—N4	1.4602 (19)	Ca2—O2	2.3490 (10)
C20—H20A	0.9700	Ca2—O3	2.3506 (10)
C20—H20B	0.9700		
C2—C1—H1A	109.5	C24—C25—H25A	109.5
C2—C1—H1B	109.5	C24—C25—H25B	109.5
H1A—C1—H1B	109.5	H25A—C25—H25B	109.5
C2—C1—H1C	109.5	C24—C25—H25C	109.5
H1A—C1—H1C	109.5	H25A—C25—H25C	109.5
H1B—C1—H1C	109.5	H25B—C25—H25C	109.5



## supplementary materials

---

O1—C2—C3	125.43 (13)	C24—C26—H26A	109.5
O1—C2—C1	115.79 (13)	C24—C26—H26B	109.5
C3—C2—C1	118.78 (13)	H26A—C26—H26B	109.5
C2—C3—C4	129.94 (14)	C24—C26—H26C	109.5
C2—C3—H3	115.0	H26A—C26—H26C	109.5
C4—C3—H3	115.0	H26B—C26—H26C	109.5
N1—C4—C3	123.34 (13)	C28—C27—H27A	109.5
N1—C4—C5	122.49 (14)	C28—C27—H27B	109.5
C3—C4—C5	114.16 (13)	H27A—C27—H27B	109.5
C4—C5—H5A	109.5	C28—C27—H27C	109.5
C4—C5—H5B	109.5	H27A—C27—H27C	109.5
H5A—C5—H5B	109.5	H27B—C27—H27C	109.5
C4—C5—H5C	109.5	O3—C28—C29	125.69 (14)
H5A—C5—H5C	109.5	O3—C28—C27	115.04 (13)
H5B—C5—H5C	109.5	C29—C28—C27	119.26 (13)
N1—C6—C7	111.40 (13)	C28—C29—C30	130.49 (13)
N1—C6—H6A	109.3	C28—C29—H29	114.8
C7—C6—H6A	109.3	C30—C29—H29	114.8
N1—C6—H6B	109.3	N5—C30—C29	123.81 (13)
C7—C6—H6B	109.3	N5—C30—C31	122.41 (14)
H6A—C6—H6B	108.0	C29—C30—C31	113.75 (13)
N2X—C7—N2	12.2 (8)	C30—C31—H31A	109.5
N2X—C7—C6	116.8 (7)	C30—C31—H31B	109.5
N2—C7—C6	111.2 (6)	H31A—C31—H31B	109.5
N2X—C7—H7A	97.2	C30—C31—H31C	109.5
N2—C7—H7A	109.4	H31A—C31—H31C	109.5
C6—C7—H7A	109.4	H31B—C31—H31C	109.5
N2X—C7—H7B	115.0	N5—C32—C33	111.92 (12)
N2—C7—H7B	109.4	N5—C32—H32A	109.2
C6—C7—H7B	109.4	C33—C32—H32A	109.2
H7A—C7—H7B	108.0	N5—C32—H32B	109.2
C11—N2—C8	117.5 (8)	C33—C32—H32B	109.2
C11—N2—C7	116.2 (6)	H32A—C32—H32B	107.9
C8—N2—C7	107.0 (7)	N6—C33—C32	113.53 (12)
N2—C8—C9	109.0 (6)	N6—C33—H33A	108.9
N2—C8—C10	117.2 (6)	C32—C33—H33A	108.9
C9—C8—C10	111.1 (4)	N6—C33—H33B	108.9
N2—C8—H8	106.3	C32—C33—H33B	108.9
C9—C8—H8	106.3	H33A—C33—H33B	107.7
C10—C8—H8	106.3	N6—C34—C35	111.27 (13)
C8—C9—H9A	109.5	N6—C34—C36	116.49 (14)
C8—C9—H9B	109.5	C35—C34—C36	109.67 (13)
H9A—C9—H9B	109.5	N6—C34—H34	106.2
C8—C9—H9C	109.5	C35—C34—H34	106.2
H9A—C9—H9C	109.5	C36—C34—H34	106.2
H9B—C9—H9C	109.5	C34—C35—H35A	109.5
C8—C10—H10A	109.5	C34—C35—H35B	109.5
C8—C10—H10B	109.5	H35A—C35—H35B	109.5
H10A—C10—H10B	109.5	C34—C35—H35C	109.5

## supplementary materials

C8—C10—H10C	109.5	H35A—C35—H35C	109.5
H10A—C10—H10C	109.5	H35B—C35—H35C	109.5
H10B—C10—H10C	109.5	C34—C36—H36A	109.5
N2—C11—C13	109.0 (6)	C34—C36—H36B	109.5
N2—C11—C12	118.9 (6)	H36A—C36—H36B	109.5
C13—C11—C12	109.6 (3)	C34—C36—H36C	109.5
N2—C11—H11	106.2	H36A—C36—H36C	109.5
C13—C11—H11	106.2	H36B—C36—H36C	109.5
C12—C11—H11	106.2	N6—C37—C39	108.83 (13)
C11—C12—H12A	109.5	N6—C37—C38	115.81 (14)
C11—C12—H12B	109.5	C39—C37—C38	110.75 (14)
H12A—C12—H12B	109.5	N6—C37—H37	107.0
C11—C12—H12C	109.5	C39—C37—H37	107.0
H12A—C12—H12C	109.5	C38—C37—H37	107.0
H12B—C12—H12C	109.5	C37—C38—H38A	109.5
C11—C13—H13A	109.5	C37—C38—H38B	109.5
C11—C13—H13B	109.5	H38A—C38—H38B	109.5
H13A—C13—H13B	109.5	C37—C38—H38C	109.5
C11—C13—H13C	109.5	H38A—C38—H38C	109.5
H13A—C13—H13C	109.5	H38B—C38—H38C	109.5
H13B—C13—H13C	109.5	C37—C39—H39A	109.5
C7—N2X—C8X	124.9 (9)	C37—C39—H39B	109.5
C7—N2X—C11X	110.4 (7)	H39A—C39—H39B	109.5
C8X—N2X—C11X	115.6 (8)	C37—C39—H39C	109.5
N2X—C8X—C9X	110.4 (6)	H39A—C39—H39C	109.5
N2X—C8X—C10X	114.0 (7)	H39B—C39—H39C	109.5
C9X—C8X—C10X	110.3 (5)	C41—C40—C40 <sup>i</sup>	114.8 (3)
N2X—C8X—H8X	107.3	C41—C40—H40A	108.6
C9X—C8X—H8X	107.3	C40 <sup>i</sup> —C40—H40A	108.6
C10X—C8X—H8X	107.3	C41—C40—H40B	108.6
C8X—C9X—H9X1	109.5	C40 <sup>i</sup> —C40—H40B	108.6
C8X—C9X—H9X2	109.5	H40A—C40—H40B	107.5
H9X1—C9X—H9X2	109.5	C40—C41—C42	113.6 (2)
C8X—C9X—H9X3	109.5	C40—C41—H41A	108.8
H9X1—C9X—H9X3	109.5	C42—C41—H41A	108.8
H9X2—C9X—H9X3	109.5	C40—C41—H41B	108.8
C8X—C10X—H10D	109.5	C42—C41—H41B	108.8
C8X—C10X—H10E	109.5	H41A—C41—H41B	107.7
H10D—C10X—H10E	109.5	C41—C42—H42A	109.5
C8X—C10X—H10F	109.5	C41—C42—H42B	109.5
H10D—C10X—H10F	109.5	H42A—C42—H42B	109.5
H10E—C10X—H10F	109.5	C41—C42—H42C	109.5
N2X—C11X—C13X	113.9 (6)	H42A—C42—H42C	109.5
N2X—C11X—C12X	113.4 (7)	H42B—C42—H42C	109.5
C13X—C11X—C12X	111.2 (4)	O2—Ca1—O3	76.06 (4)
N2X—C11X—H11X	105.8	O2—Ca1—O1	76.59 (4)
C13X—C11X—H11X	105.8	O3—Ca1—O1	76.13 (4)
C12X—C11X—H11X	105.8	O2—Ca1—N1	111.34 (4)

## supplementary materials

---

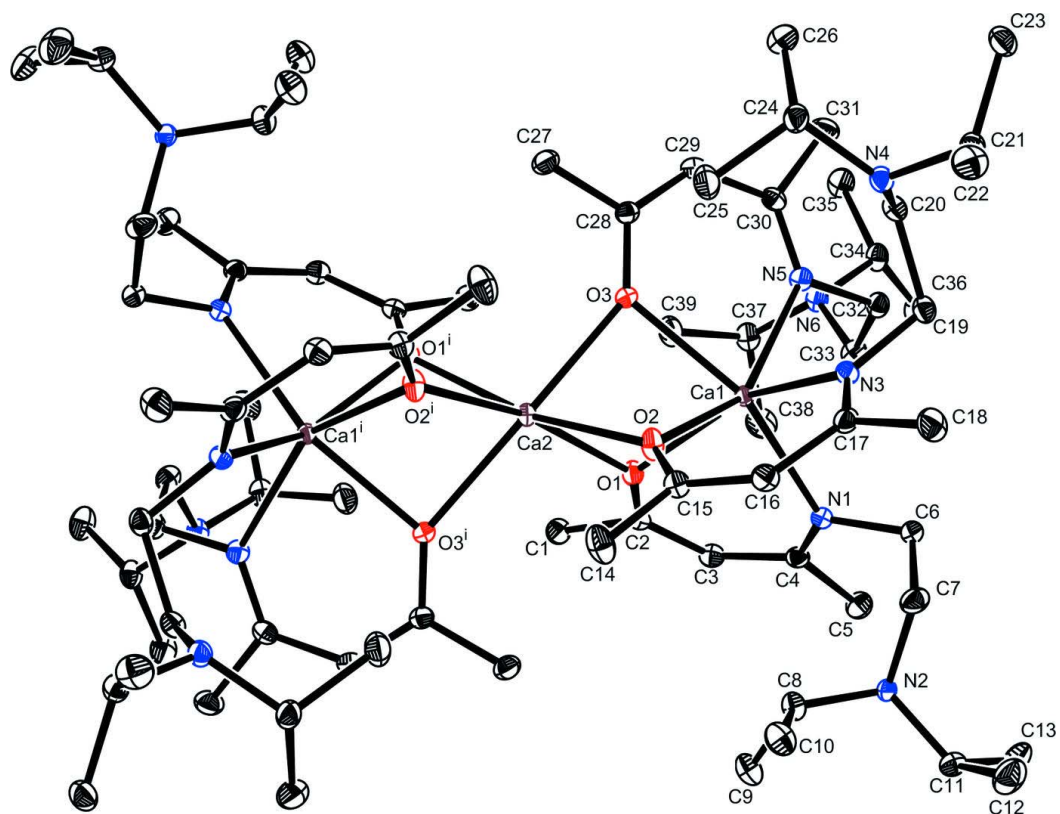
C11X—C12X—H12D	109.5	O3—Ca1—N1	149.69 (4)
C11X—C12X—H12E	109.5	O1—Ca1—N1	77.25 (4)
H12D—C12X—H12E	109.5	O2—Ca1—N5	149.95 (4)
C11X—C12X—H12F	109.5	O3—Ca1—N5	78.25 (4)
H12D—C12X—H12F	109.5	O1—Ca1—N5	111.92 (4)
H12E—C12X—H12F	109.5	N1—Ca1—N5	98.70 (4)
C11X—C13X—H13D	109.5	O2—Ca1—N3	77.88 (4)
C11X—C13X—H13E	109.5	O3—Ca1—N3	112.38 (4)
H13D—C13X—H13E	109.5	O1—Ca1—N3	150.05 (4)
C11X—C13X—H13F	109.5	N1—Ca1—N3	97.92 (4)
H13D—C13X—H13F	109.5	N5—Ca1—N3	98.02 (4)
H13E—C13X—H13F	109.5	O2—Ca1—Ca2	45.51 (3)
C15—C14—H14A	109.5	O3—Ca1—Ca2	45.54 (2)
C15—C14—H14B	109.5	O1—Ca1—Ca2	45.38 (3)
H14A—C14—H14B	109.5	N1—Ca1—Ca2	118.30 (3)
C15—C14—H14C	109.5	N5—Ca1—Ca2	119.69 (3)
H14A—C14—H14C	109.5	N3—Ca1—Ca2	119.62 (3)
H14B—C14—H14C	109.5	O1—Ca2—O1 <sup>ii</sup>	111.99 (5)
O2—C15—C16	125.71 (14)	O1—Ca2—O2 <sup>ii</sup>	167.31 (4)
O2—C15—C14	115.18 (13)	O1 <sup>ii</sup> —Ca2—O2 <sup>ii</sup>	75.68 (4)
C16—C15—C14	119.11 (14)	O1—Ca2—O2	75.68 (4)
C15—C16—C17	130.12 (14)	O1 <sup>ii</sup> —Ca2—O2	167.31 (4)
C15—C16—H16	114.9	O2 <sup>ii</sup> —Ca2—O2	98.76 (5)
C17—C16—H16	114.9	O1—Ca2—O3	75.24 (3)
N3—C17—C16	123.50 (13)	O1 <sup>ii</sup> —Ca2—O3	97.10 (4)
N3—C17—C18	123.25 (14)	O2 <sup>ii</sup> —Ca2—O3	114.69 (4)
C16—C17—C18	113.24 (13)	O2—Ca2—O3	74.63 (4)
C17—C18—H18A	109.5	O1—Ca2—O3 <sup>ii</sup>	97.10 (3)
C17—C18—H18B	109.5	O1 <sup>ii</sup> —Ca2—O3 <sup>ii</sup>	75.24 (3)
H18A—C18—H18B	109.5	O2 <sup>ii</sup> —Ca2—O3 <sup>ii</sup>	74.63 (4)
C17—C18—H18C	109.5	O2—Ca2—O3 <sup>ii</sup>	114.69 (4)
H18A—C18—H18C	109.5	O3—Ca2—O3 <sup>ii</sup>	166.53 (6)
H18B—C18—H18C	109.5	O1—Ca2—Ca1	45.15 (2)
N3—C19—C20	110.76 (12)	O1 <sup>ii</sup> —Ca2—Ca1	133.99 (3)
N3—C19—H19A	109.5	O2 <sup>ii</sup> —Ca2—Ca1	136.46 (3)
C20—C19—H19A	109.5	O2—Ca2—Ca1	44.56 (2)
N3—C19—H19B	109.5	O3—Ca2—Ca1	44.63 (2)
C20—C19—H19B	109.5	O3 <sup>ii</sup> —Ca2—Ca1	135.18 (2)
H19A—C19—H19B	108.1	O1—Ca2—Ca1 <sup>ii</sup>	133.99 (3)
N4—C20—C19	112.84 (12)	O1 <sup>ii</sup> —Ca2—Ca1 <sup>ii</sup>	45.15 (2)
N4—C20—H20A	109.0	O2 <sup>ii</sup> —Ca2—Ca1 <sup>ii</sup>	44.56 (2)
C19—C20—H20A	109.0	O2—Ca2—Ca1 <sup>ii</sup>	136.46 (3)
N4—C20—H20B	109.0	O3—Ca2—Ca1 <sup>ii</sup>	135.18 (2)
C19—C20—H20B	109.0	O3 <sup>ii</sup> —Ca2—Ca1 <sup>ii</sup>	44.63 (2)
H20A—C20—H20B	107.8	Ca1—Ca2—Ca1	178.905 (17)

## supplementary materials

N4—C21—C23	115.67 (13)	C2—O1—Ca1	129.03 (9)
N4—C21—C22	111.04 (13)	C2—O1—Ca2	141.40 (9)
C23—C21—C22	109.44 (13)	Ca1—O1—Ca2	89.47 (3)
N4—C21—H21	106.7	C15—O2—Ca1	127.83 (9)
C23—C21—H21	106.7	C15—O2—Ca2	141.58 (9)
C22—C21—H21	106.7	Ca1—O2—Ca2	89.93 (4)
C21—C22—H22A	109.5	C28—O3—Ca1	129.24 (9)
C21—C22—H22B	109.5	C28—O3—Ca2	140.91 (9)
H22A—C22—H22B	109.5	Ca1—O3—Ca2	89.82 (3)
C21—C22—H22C	109.5	C4—N1—C6	119.69 (13)
H22A—C22—H22C	109.5	C4—N1—Ca1	126.46 (10)
H22B—C22—H22C	109.5	C6—N1—Ca1	112.81 (9)
C21—C23—H23A	109.5	C17—N3—C19	120.03 (12)
C21—C23—H23B	109.5	C17—N3—Ca1	125.30 (9)
H23A—C23—H23B	109.5	C19—N3—Ca1	114.12 (9)
C21—C23—H23C	109.5	C20—N4—C21	113.84 (12)
H23A—C23—H23C	109.5	C20—N4—C24	114.37 (12)
H23B—C23—H23C	109.5	C21—N4—C24	115.50 (12)
N4—C24—C25	109.12 (13)	C30—N5—C32	120.04 (12)
N4—C24—C26	116.05 (13)	C30—N5—Ca1	126.39 (10)
C25—C24—C26	110.30 (14)	C32—N5—Ca1	113.15 (9)
N4—C24—H24	107.0	C33—N6—C34	113.61 (12)
C25—C24—H24	107.0	C33—N6—C37	114.16 (12)
C26—C24—H24	107.0	C34—N6—C37	116.29 (12)

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x, y, -z+1/2$ .

Fig. 1



De nouveaux précurseurs pour LI-MOCVD (Liquid Injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition) de Hf et de Zr ont été synthétisés et caractérisés par IR-TF, RMN multi-noyaux, diffraction des RX sur monocristal et par ATG. La comparaison des comportements thermiques de différents complexes synthétisés a permis d'étudier l'effet de différents groupements sur leur volatilité et leur stabilité thermique. Les mono-amidates et les mono-guanidates sont apparus plus volatiles et moins stables thermiquement que les di-amidates et les di-guanidates. Les films d'oxyde d'hafnium déposés ont été caractérisés par DRX, XRR, ATR et XPS. Les mono-guanidates asymétriques tel que  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  et les di-guanidates asymétriques tel que  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  sont très prometteurs pour le dépôt de couches d' $\text{HfO}_2$ . Ils permettent la stabilisation d'une phase d' $\text{HfO}_2$  de structure cristalline de symétrie supérieur à la phase monoclinique à  $580^\circ\text{C}$ . De plus, ces précurseurs permettent l'obtention des films de  $\text{HfO}_2$  nitruré en absence d'une étape supplémentaire de nitruration.

New precursors for LI-MOCVD (Liquid Injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition) of Hf and Zr were synthesized and characterized by FT-IR, NMR multi-nuclei, X-ray diffraction on monocystal and TGA. The comparison of the thermal behaviours of various synthesized complexes made it possible to study the effect of various groups on their volatility and thermal stability. The mono-amidates and -guanidates appeared more volatile and less stable thermically than the di-amidates and -guanidates. The films of hafnium oxide deposited were characterized by XRD, XRR, ATR and XPS. The asymmetrical mono-guanidates such as  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_3(\text{iPr-Et}_2\text{-tBu-GUA})$  and the asymmetrical di-guanidates such as  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2(\text{Et-Me}_2\text{-tBu-GUA})_2$  are very promising for the deposit of  $\text{HfO}_2$  films. They allow the stabilization of a crystalline phase of  $\text{HfO}_2$  with a symmetry that is superior to the monoclinical phase at  $580^\circ\text{C}$ . Moreover, these precursors allow obtain nitrated films of  $\text{HfO}_2$  in absence of an additional stage of nitrating.

Mots-clés: précurseur, hafnium, zirconium, MOCVD, volatilité, stabilité thermique, oxyde, amidure, amidinate, guanidinate,  $\beta$ -cétoiminate,  $\beta$ -diiminate

Keywords: precursor, hafnium, zirconium, MOCVD, volatility, thermal stability, oxide, amide, amidinate, guanidinate,  $\beta$ -ketoiminate,  $\beta$ -diketimate