

Ätzen und Abscheiden von Silicium: Grundlagen und Anwendungen

Der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund
zur Erlangen des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Seyed Mahdi Hadjizadeh Ziabari

aus Tönisvorst

(mündliche Prüfung am 02. Juli 2010)

Referent: Prof. Dr. Klaus Jurkschat

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Kornath

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2001 bis Mai 2007 im Lehrbereich der Anorganischen Chemie der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

An der Stelle wird besonderer Dank zum Ausdruck gebracht:

- Herrn Prof. Dr. Andreas Kornath für die Vergabe des interessanten Themenbereichs,
- Herrn Prof. Dr. Klaus Jurkschat für die Übernahme des Referates,
- den Kollegen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für erbauende Anregungen, Unterstützungen, insbesondere Frau Gabriele Schmeißer (LMU), Herrn Dr. Alexander Kaufmann (LMU), Frau Theresa Soltner (LMU) und Frau Dr. Ljuba Iovkova,
- Fa. Robert Bosch GmbH für die Unterstützung des Projekts,
- Frau Carola Hohenstein und Herrn Michael Czichon für die Unterstützung beim Siliciumätzen,
- Frau Wilga Buß für die Aufnahmen der Raman-Spektroskopie,
- Frau Helga Schulte und Frau Esther Kielkowski für die IR-Aufnahmen,
- Frau Christiane Heitbrink, Herrn Andreas Brockmeier, Frau Nina Meszaros und Herrn Alain Charly Tagne für die massenspektroskopischen Aufnahmen,
- Herrn Prof. Dr. B. Costisella, Frau A. Danzmann, Frau C. Nettelbeck, Herrn M. A. Arjmandian und Herrn P. Mayer (LMU) für die NMR-Untersuchungen,
- Herrn Markus Hüffner für die Elementaranalyse,
- den Mitarbeitern der Werkstätten für die Instandhaltung der benötigten Gerätschaften,
- meine Freunde für die Korrekturlesung, Herrn Dr. Jobst Kühn-Velten (Kap. 3, 4 und 6), Dr. Thomas Neß (Kap. 1 und 2) und Thorsten Schröder
- und meiner Familie für die starke Unterstützung.

Hiermit erkläre ich, dass alle für die Anfertigung dieser Arbeit verwendeten Hilfsmittel und Literaturstellen angegeben sind.

Gewidmet:

Meinen Eltern und meinem Bruder

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung & Aufgabenstellung	1
2. Plasmaloses Ätzen von Silicium	3
<i>2.1. Auswahl eines geeigneten Ätzmittels</i>	3
<i>2.2. Verfahren der Testätzungen</i>	5
<i>2.3. Parameter für ClF₃-Ätzungen</i>	6
<i>2.4. Anisotropie</i>	9
<i>2.5. Ätzmechanismus</i>	11
<i>2.6. Die Basizität der Interhalogenverbindungen</i>	14
<i>2.7. Einfluss der Öffnungen auf das Ätzverhalten</i>	24
<i>2.8. Ätzen mit ClF₃-Gasgemischen</i>	30
<i>2.8.1. ClF₃/Argon-Gasgemisch</i>	30
<i>2.8.2. ClF₃/Sauerstoff-Gasgemisch</i>	32
3. Cyclopentasilan	37
<i>3.1. Synthese von Cyclopentasilan</i>	38
<i>3.2. Decachlorcyclopentasilan</i>	42
<i>3.3. Decaphenylcyclopentasilan</i>	43
<i>3.4. Verbrennung von Cyclopentasilan</i>	46
4. Kettenaufbaureaktionen	54
<i>4.1. Silanide</i>	54
<i>4.1.1. Kaliumsilanid KSiH₃</i>	55
<i>4.1.2. Natriumsilanid NaSiH₃ und höhere Silanide</i>	56
<i>4.1.3. Kaliumphenylsilanid</i>	58
<i>4.1.4. Kaliumdiphenylsilanid</i>	58
<i>4.2. Kupplungsreaktionen von Halogensilanen mit Kaliumsilanid</i>	59
<i>4.3. Kupplungsreaktionen von Halogensilanen mit Kaliumphenylsilanid</i>	62
<i>4.4. Kupplungsreaktionen von Halogensilanen mit Kaliumdiphenylsilanid</i>	64

5. Ausblick und Zusammenfassung	66
6. Experimentelles	68
6.1. Apparaturen	68
6.2. Darstellung/Bezug bzw. Reinigung der Edukte	70
6.3. Darstellungsvorschriften und Reinheitsanalysen	71
6.3.1. Ätzverfahren	71
6.3.2. Darstellung von <i>c-Si₅H₁₀</i>	71
6.3.3. Darstellung von <i>c-Si₅Cl₁₀</i>	71
6.3.4. Darstellung von <i>c-Si₅Ph₁₀</i>	72
6.3.5. Reinheitsgrad des Cyclopentasilans	73
6.3.6. Elementaranalyse der Verbrennungsprodukte des CPS	73
6.3.7. Darstellung von <i>SiH₃Ph</i>	75
6.3.8. Darstellung von <i>SiH₂Ph₂</i>	75
6.3.9. Darstellung von <i>SiH₃Br</i>	77
6.3.10. Darstellung von <i>SiH₃Cl</i>	78
6.3.11. Darstellung von <i>SiH₂PhCl</i>	78
6.3.12. Darstellung von <i>SiH₂PhBr</i>	80
6.3.13. Darstellung von <i>SiHPhBr₂</i>	81
6.3.14. Darstellung von <i>SiHPh₂Br</i>	83
6.3.15. Darstellung von <i>SiHPh₂Cl</i>	85
6.3.16. Darstellung von <i>KSiH₃</i>	87
6.3.17. Darstellung von <i>NaSiH₃</i>	88
6.3.18. Darstellung von höheren Natriumsilylen	88
6.3.19. Darstellung von Kaliumphenylsilanid	88
6.3.20. Darstellung von Kaliumdiphenylsilanid	89
6.3.21. Darstellung von Disilan aus Bromsilan und Kaliumsilyl	89
6.3.22. Darstellung von Trisilan aus Dichlorsilan und Kaliumsilyl	89
6.3.23. Darstellung von 2,2-Diphenyltrisilan aus Dichlordiphenylsilan und Kaliumsilyl	89
6.3.24. Darstellung von Phenylidisilan aus <i>PhSiH₂Cl</i> und <i>KSiH₃</i>	89
6.3.25. Darstellung von Phenylidisilan aus <i>PhSiH₂Br</i> und <i>KSiH₃</i>	90
6.3.26. Darstellung von 2-Phenyltetrasilan über Trichlorphenylsilan und Kaliumsilyl	90
6.3.27. Darstellung von Phenylsilylphenolat	90

<i>6.3.28. Synthese von 1,2-Diphenyldisilan aus Phenylsilylphenolat und KSiH_3</i>	91
<i>6.3.29. Synthese von 1,2-Diphenyldisilan aus Bromphenylsilan und PhSiH_2K</i>	91
<i>6.3.30. Synthese von 1,2-Diphenyldisilan aus Chlorphenylsilan und PhSiH_2K</i>	91
<i>6.3.31. Synthese von 1,2,2,3-Tetraphenyltrisilan aus Dichlordiphenylsilan und PhSiH_2K</i>	91
<i>6.3.32. Synthese von 1,2,3-Triphenyltrisilan aus Dibromphenylsilan und PhSiH_2K</i>	91
<i>6.3.33. Synthese von 1,1,2-Triphenyldisilan aus Diphenylkaliumsilyl und PhSiH_2Br</i>	92
<i>6.3.34. Synthese von 1,1,2,3,3-Pentaphenyltrisilan aus PhSiHBr_2 und Ph_2SiHK</i>	92
7. Verzeichnis der Abbildungen	93
8. Verzeichnis der Tabellen	96
9. Literaturverzeichnis	97

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Silicium erfährt seit einigen Dekaden zunehmend an Bedeutung, die zum einen durch die immer größere Anwendung des Elements als Grundstoff für die Synthese von Siliciumverbindungen in der chemischen Industrie, aber auch durch den Einsatz des durch Zonenschmelzen gewonnenen Reinstsiliciums in der Mikrosystemtechnik und in der Halbleiterindustrie wächst.^[1] Die Mikro-Elektro-Mechanik-Systeme (MEMS) halten zunehmend im Alltag und in der Industrie Einzug und sind in einigen Bereichen nicht mehr wegzudenken. Als Beispiele seien Airbagsensoren, Inhalationssprüh- und Tintenstrahldüsen genannt.

Da die Miniaturisierung der Gerätschaften aufgrund der Platzersparnis, der Kostenreduktion und der Kombination der Bauteile auf engstem Raum an Priorität gewinnt, erreicht die Chemie der Produktionsprozesse einen erheblichen Stellenwert. Die Herstellung der Mikrosysteme erfolgt entweder durch das Abtragen von Silicium mit Ätzmethoden oder über den Aufbau durch Abscheiden von Silicium.^[2-3]

Das Ätzen von Silicium wird bislang nach zwei Methoden praktiziert. Zum einen wird Ätzen nasschemisch durchgeführt, zumeist mit CMOS-inkompatiblem Kaliumhydroxid, zum anderen trockenchemisch^[4]. Bei der nasschemischen Methode wird bei 60 °C mit 30%iger KOH-Lösung geätzt. Das Silicium geht dabei als Kaliumsilikat (K_2SiO_3) unter Wasserstoffbildung in Lösung. Die trockenchemische Methode beruht auf Plasma-gestütztem Ätzen, weil für eine erforderlich hohe Ätzrate eine hohe Konzentration an Fluorradikalen benötigt wird. Um eine hohe Ätzrate zu gewährleisten, müssen die Reaktionsprodukte von der Substratfläche schnell desorbiert werden, also flüchtige Produkte bilden. Eine Erniedrigung des Prozessdruckes fördert dies zusätzlich. In der Technik werden häufig Schwefelhexafluorid (SF_6), Stickstofftrifluorid (NF_3) oder Tetrafluorkohlenstoff (CF_4) als Fluorradikalquellen eingesetzt.

Außer den genannten Abtragungsmethoden für das Silicium können zur Herstellung von Mikrobauteilen auch aufbauende Methoden verwendet werden. Dafür wird in der Technik hauptsächlich Monosilan verwendet. Mit höheren Silanen könnten höhere Abscheidungsraten erzielt werden, was zur Kostenreduzierung und einer höheren ökonomischen Effizienz führen würde, jedoch sind diese in einem kommerziellen Maßstab nicht erhältlich.

Die systematische Erforschung der Silane geht auf Arbeiten von A. Stock zurück.^[5, 6] Zuvor hatten F. Wöhler und H. Buff bei der Reaktion von Salzsäure an einer mit Silicium

verunreinigten Aluminium-Elektrode Gasbläschen festgestellt, die sich an der Luft entzündeten (*burning bubbles*). Es gelang ihnen im Jahre 1857, das Monosilan (SiH_4) aus Siliciden darzustellen.^[7] Im Jahre 1902 entdeckten *H. Moissan* und *S. Smiles*, dass bei dieser Reaktion auch Disilan (Si_2H_6) gebildet wird.^[8] Sie erkannten jedoch nicht, dass auch höhere Silane gebildet wurden. Alfred Stock hatte 1916 durch Hydrolyse von Magnesiumsilicid mit Mineralsäuren größere Mengen verschiedener höherer Silane hergestellt und bis zum Hexasilan nachweisen können.^[5] Dabei waren die kurzkettigen Silane in größeren Mengen erhalten worden als die langkettigen. *F. Fehér* gelang es in einem groß angelegten Projekt, aus Rohsilan, einer Mischung aus verschiedenen flüssigen Silanen, höhere Silane bis zu $\text{Si}_{15}\text{H}_{32}$ chromatographisch nachzuweisen.^[9-15] Schließlich entdeckte 1973 *E. Hengge* das Cyclopentasilan, welches neben Cyclohexasilan ein seltenes Beispiel für cyclische Silane darstellt.^[16]

Die Kohlenwasserstoffverbindungen unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten deutlich von Siliciumwasserstoffen. Die Elektronegativität von Kohlenstoff beträgt 2.5 gegenüber 1.7 für Silicium. Durch die unterschiedliche Polarisierung wird durch den hydridischen Charakter des Wasserstoffs beispielsweise ein nukleophiler Angriff auf das Silicium begünstigt.

Der metastabile Zustand der Siliciumwasserstoffe ermöglicht den spontanen Zerfall, was bei Abscheidungsprozessen des Siliciums ausgenutzt wird. Ferner ist die Verbrennung der Silane gegenüber den Alkanen begünstigt. Die Tatsache, dass Silane selbstentzündlich sind und höhere Silane bisher nur in geringen Mengen dargestellt werden konnten, führte zunächst zu der Annahme, dass die höheren Silane instabiler seien. *P. Plichta* demonstrierte jedoch 1973, dass Heptasilan nicht spontan selbstentzündlich ist.^[17] Dieses lässt die Vermutung zu, dass die Selbstentzündlichkeit der flüssigen Silane von ihrem Dampfdruck abhängt.^[18] Höhere Silane, die nicht mehr pyrophor sind, könnte man demnach auch als Energieträger verwenden. Allerdings gilt die bisher übliche Darstellungsmethode über Magnesiumsilicid als unökonomisch.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine grundlegende Methode für spontanes plasmaloses Ätzen zu finden. Darüber hinaus soll eine effiziente Synthese für Cyclopentasilan und eine neue Synthesemethode zum Aufbau der catena-Silane entwickelt werden, um den Zugang zu der Chemie der längerkettigen Silane zu ermöglichen.

2. Plasmaloses Ätzen von Silicium

2.1. Auswahl eines geeigneten Ätzmittels

Für ein plasmaloses Ätzen von Silicium wird eine Substanz benötigt, die bei gewöhnlichen Temperaturen ohne energetische Anregung über ein ausreichend hohes Potential verfügt, um Silicium chemisch anzugreifen. Eine solche Verbindung sollte Silicium idealerweise in flüchtige Verbindungen überführen, um ein schnelles Entfernen der Reaktionsprodukte zu gewährleisten. Als flüchtige Siliciumverbindungen sind Siliciumwasserstoffe, eine Vielzahl metallorganische Verbindungen sowie die Siliciumhalogenide bekannt. Eine weitere Bedingung für ein Ätzmittel stellt eine Selektivität gegenüber Siliciumdioxid oder Siliciumnitrid dar, da diese Substanzen als maskierende Schichten für Strukturierung von Silicium verwendet werden.

Die Bildung von organischen Siliciumverbindungen aus elementarem Silicium ist die hinlänglich bekannte Müller-Rochow-Synthese. Sie ist jedoch nur durchführbar, wenn Kupfer und weitere Co-Katalysatoren anwesend sind. Die Überführung von Silicium in Siliciumchloride, -bromide und -iodide erfordert hohe Temperaturen und Katalysatoren oder eine Plasma-Anregung. Die Überführung von Silicium in Siliciumtetrafluorid erfordert hingegen keine hohen Temperaturen, wie bereits erste Untersuchungen nach *W. Pfliegig* gezeigt haben.^[19] Für die Bildung von Siliciumtetrafluorid wird folglich eine reaktive Fluorverbindung benötigt, die einen potentiellen Kandidaten für ein spontanes Ätzen von Silicium darstellen würde.

Mit Ausnahme der leichten Edelgase bilden alle Elemente Verbindungen mit Fluor. Für ein aussichtsreiches Ätzmittel kommen allerdings zahlreiche Fluoride nicht in Frage (Abb. 1). Die meisten Metalle bilden schwerflüchtige, wenig reaktive Fluoride, die als Ätzmittel nicht geeignet sind. Weiterhin ist der Einsatz radioaktiver Elementfluoride nicht sinnvoll, obwohl beispielsweise Uranhexafluorid ein starkes Oxidationsmittel ist. Leichtflüchtige Edelmetallfluoride, wie Platinhexafluorid, weisen ebenfalls eine hohe Oxidationstendenz auf, sind jedoch aus Kostengründen nicht einsetzbar. Die Fluoride der Pentele, mit Ausnahme des Stickstoffs, können ebenfalls nicht verwendet werden, weil sie in unerwünschter Weise zur Dotierung von Silicium führen könnten. Elementares Fluor selbst bedarf eines hohen Reinigungsaufwands, um als Ätzmittel eingesetzt werden zu können. Edelgasfluoride sind ebenfalls trotz ihres hohen Fluorierungspotentials nicht anwendbar.^[20] Kryptonodifluorid ist bei Raumtemperatur unbeständig und Xenonfluoride neigen leicht dazu, mit Spuren von Feuchtigkeit explosive Oxide zu bilden. Als potentielle Ätzmittel verbleiben somit die

Plasmaloses Ätzen von Silicium

Halogenfluoride, von denen ClF, ClF₃, ClF₅, BrF₃, BrF₅, IF₅ und IF₇ bei Raumtemperatur beständig sind. Als aussichtsreichster Kandidat wurde Chlortrifluorid ausgewählt, zumal diese Verbindung bereits in der Halbleiterindustrie als Reinigungsmittel für *Ion-Implanter-Kammern* eingesetzt wird.

In der Literatur ist nur wenig über den Einsatz von Halogenfluoriden in der Mikroelektronik zu finden. Dieses liegt daran, dass die Prozesse größtenteils geheim gehalten werden. So kann man aus einigen Patenten nur erahnen, dass es Versuche gegeben hat, Halogenfluoride zum Strukturieren von einkristallinem Silicium einzusetzen. Ein erster Hinweis, Chlortrifluorid als Ätzmittel einzusetzen, stammt aus dem Jahre 1984.^[21] Weiterhin sollte nicht unerwähnt bleiben, dass das Interesse an neuen Ätzmethoden erst vor 10 Jahren im Zuge der breiten Entwicklung von MEMS erwacht ist.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	VF ₃ V 48°C	CrF ₃ Cr 117°C	MnF ₄ Mn -	Fe	CoF ₃ Co -	NiF ₃ Ni -	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	KrF ₂ Kr (-)	
Rb	Sr	Y	Zr	NbF ₅ Nb 234°C	MoF ₆ Mo 35°C	TcF ₅ Tc 55°C	RuF ₄ Ru 54°C	RhF ₄ Rh -	PdF ₄ Pd -	AgF ₃ Ag -	Cd	In	Sn	SbF ₅ Sb 150°C	TeF ₆ Te -38°C	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	TaF ₅ Ta 229°C	WF ₆ W 17°C	ReF ₇ Re 73°C	OsF ₄ Os 46°C	IrF ₄ Ir 54°C	PtF ₆ Pt 69°C	AuF ₃ Au -	HgF ₂ Hg 650°C	Tl	Pb	BiF ₃ Bi 230°C	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	UF ₆ U 56°C	NpF ₅ Np 55°C	PuF ₆ Pu 62°C	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Legend: ■ ungeeignet ■ geeignet

Abbildung 1: Eignung der Fluoride für das Ätzen von Silicium.

2.2. Verfahren der Testätzungen

Zur Untersuchung des Ätzverhaltens an Silicium werden im Allgemeinen speziell strukturierte einkristalline Siliciumchips eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einkristalline Siliciumchips der Firma Bosch mit [111]-Oberflächenorientierung und einer Kantenlänge von 18 mm verwendet. Die Chips sind mit einer 1.6 μm dicken SiO_2 -Maske beschichtet und weisen als Strukturen Öffnungen wie Quadrate, Rechtecke (fortan Spalten genannt) und strahlenförmige Geometrien auf (Abb. 2). Die Öffnungsweiten der Quadrate und Spalten liegen üblicherweise im Bereich von 1 bis 100 μm .

Bei einem Ätzvorgang wird durch die Öffnung der Maske sowohl lateral als auch vertikal zur Oberfläche Silicium abgetragen. Die Maske wird also, wie in Abbildung 3 gezeigt, unterätzt. Die Ausmessung der erhaltenen Unterätzweite erfolgt dann mit einem Lichtmikroskop (Abb. 4).

Für die praktische Durchführung der Ätzungen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen im kontinuierlichen Gasfluss, zum anderen unter stationärem Gasdampf. Letztere Möglichkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit herangezogen, da die extrem reaktiven Gase nicht gepumpt werden müssen.

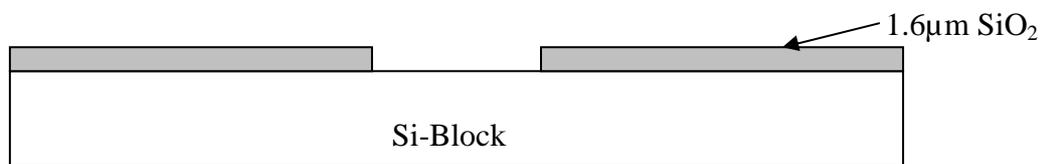


Abbildung 2: Schematischer Wafer-Aufbau mit entsprechender Öffnung.



Abbildung 3: Schematisches Ätzen und Unterätzen.

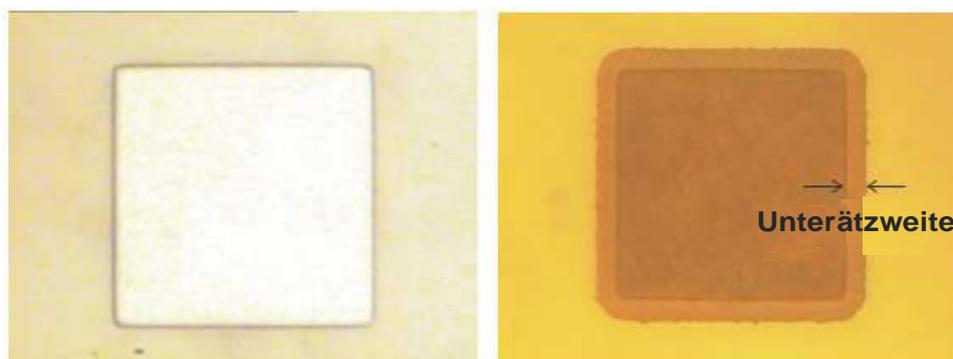


Abbildung 4: Beispielaufnahme einer ungeätzten (links) und geätzten quadratischen Öffnung (rechts).

2.3. Parameter für ClF_3 -Ätzungen

Bei Ätzungen im stationären Gasraum müssen lediglich die drei Parameter Zeit, Druck und Temperatur variiert werden. Weitere Variable wie Öffnungsformen und Öffnungsweiten der Strukturen sind auf den Testchips in vielfachen Ausführungen aufgetragen.

Vor den Ätztests werden die Strukturöffnungen von nativem Siliciumdioxid durch Eintauchen in eine Ammoniumfluorid-Lösung befreit, mit destilliertem Wasser gespült und in sauerstofffreiem Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wird der Testchip in die mit Schutzgas gespülte Ätzkammer gebracht. Nach Evakuieren der Ätzkammer wird das Ätzgas aus einem Vorratsbehälter in die Ätzkammer expandiert. Übliche Bedingungen sind Drücke im Bereich von 5 bis 20 mbar und Ätzzeiten von 3 bis 15 Minuten. Für temperatur-unabhängige Ätzvorgänge ist die Raumtemperatur als Standard gewählt worden. Die Auswertung wurde zunächst an Strukturen mit Öffnungsweiten von 40 bis 100 μm vorgenommen, also Größenordnungen, die durch Diffusionseffekte, auf die noch später eingegangen wird, nicht beeinflusst werden.

In Abbildung 5 ist als ein Beispiel die Abhängigkeit der Unterätzweite von der Ätzzeit dargestellt. In den Versuchen wurde für die Zeitskala die Abpumpzeit nicht berücksichtigt. Sie ist jedoch bei allen Versuchen konstant, so dass aus der Steigung des Zeit-Unterätzweite-Kenn diagrams die Ätzrate bestimmbar ist. Die Versuche ergaben, dass die Ätzrate im moderaten Strukturierungsbereich oberhalb von 40 μm nicht von der Strukturform abhängig ist und sich in allen Fällen linear verhält.

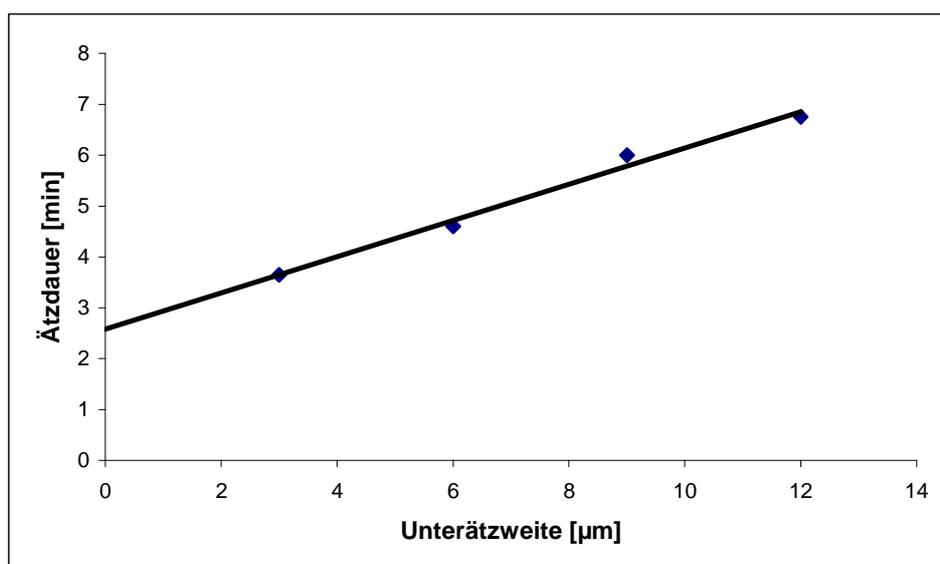


Abbildung 5: Abhängigkeit der Unterätzweite von der Zeit bei 10 mbar ClF_3 -Gasdruck.

Betrachtet man die so ermittelten Ätzraten gegen die entsprechenden Gasdrücke, so erhält man eine Ätzraten-Druck-Kennlinie (Abb. 6) mit einem linearen Zusammenhang. Es ergibt sich hieraus eine druckabhängige Ätzrate von $33.8 \text{ nm}/\text{min} \cdot \text{mbar}$ bei Raumtemperatur.

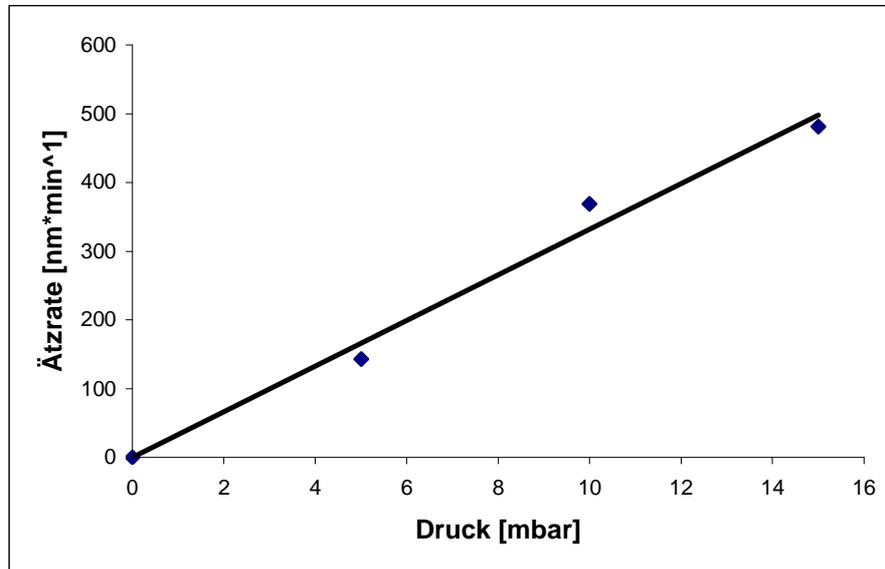


Abbildung 6: Abhängigkeit der Ätzrate vom Druck des Ätzgases.

Für die Untersuchung der Abhängigkeit des Ätzvorganges von der Temperatur wurden Versuchsreihen im Temperaturbereich von $+60 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Im Bereich von Raumtemperatur bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Unterätzweite erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur an. Bei abnehmender Temperatur sinkt die Ätzrate jedoch nicht. Es wird ein außerordentlich starker Anstieg registriert. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich und deutet darauf hin, dass unterhalb und oberhalb der Raumtemperatur verschiedene Mechanismen für das Ätzen des Siliciums verantwortlich sind.

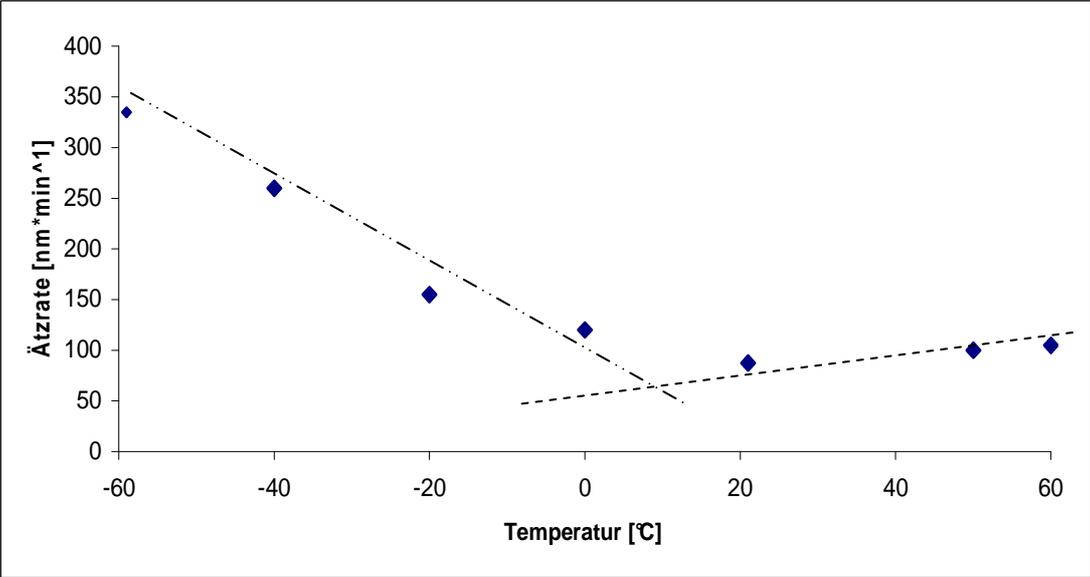


Abbildung 7: Abhängigkeit der Ätzrate von der Temperatur bei 5 mbar ClF₃.

2.4. Anisotropie

Als Anisotropie bezeichnet man die Richtungsabhängigkeit eines Vorganges, im vorliegenden Fall in einem Einkristall. Bei Ätzprozessen ist sie bislang nur beim Ätzen mit Kaliumhydroxid in wässriger Lösung beobachtet worden. Die Selektivität dieses Ätzens bezüglich der verschiedenen Raumrichtungen tritt im Verhältnis von [(111):(100) \approx 1:400 und (111):(110) \approx 1:600] auf.^[4] Anisotropes Ätzverhalten ist eine Schlüsseleigenschaft für die gezielte Tiefenstrukturierung von MEMS. Bei Plasma-gestützten Ätzvorgängen ist generell nur isotropes Ätzen möglich. Anisotrope Strukturierung lässt sich nur mit Hilfe von aufwendigen technischen Verfahrensschritten erzielen, die viele Wiederholungen benötigen, was mit einem hohen Aufwand verbunden ist.

Beim spontanen Ätzen mit Chlortrifluorid wurde neben der ungewöhnlichen Zunahme der Ätzraten bei sinkender Temperatur zusätzlich zunehmend anisotropes Ätzverhalten beobachtet (Abb. 8). Zur Messung der Anisotropie wurden Chips mit speziellen Strukturen verwendet, die als *Wagon-Wheel*-Strukturen bezeichnet werden. Diese Strukturen bestehen aus strahlenförmig verlaufenden Öffnungen in Winkelabständen von zwei Grad (Abb. 9). Somit haben die Öffnungsflächen stets eine bestimmte durch die Winkelwechsel leicht variierende Orientierung.

Oberhalb von -20 °C werden alle Richtungen gleich stark geätzt, was sich in der äußeren kreisrunden Strukturerscheinung äußert. Unterhalb von -20 °C wird zunehmend die [110]-Orientierung stärker bevorzugt als die [100]-Orientierung. Das Verhältnis der Geschwindigkeit des Ätzens in den verschiedenen Orientierungen zueinander ergibt den Anisotropiefaktor γ :

$$\gamma = 1 - (R_{\{100\}}/R_{\{110\}}) \quad (1)$$

Eine zunehmende Anisotropie äußert sich durch eine zunehmend kleeblattförmig erscheinende Ätzstruktur. Bei den niedrigsten verwendeten Temperaturen von -59 °C wurde ein Anisotropiefaktor von $\gamma = 0.33$ festgestellt.

Das Anisotropieverhalten einerseits, als auch der ungewöhnliche Einfluss der Temperatur auf die Ätzraten, legen die Vermutung nahe, dass bei höheren und tieferen Temperaturen verschiedene Mechanismen für das Ätzen des Siliciums verantwortlich sein könnten.

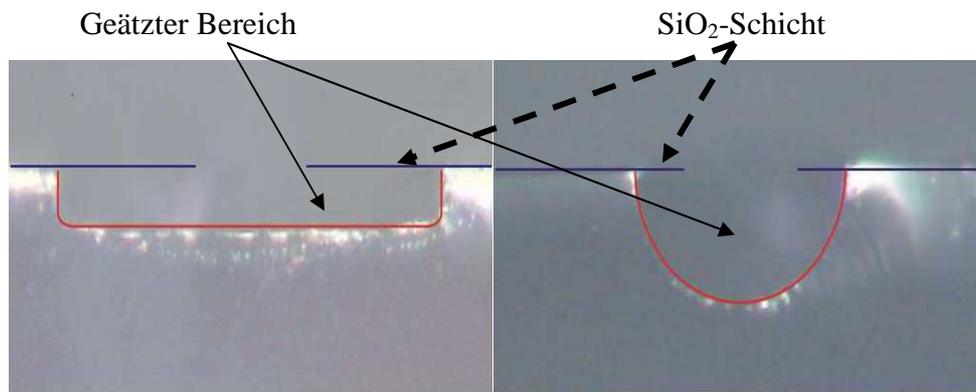


Abbildung 8: Seitenansicht der Unterätzung. Anisotrop (links), isotrop (rechts).

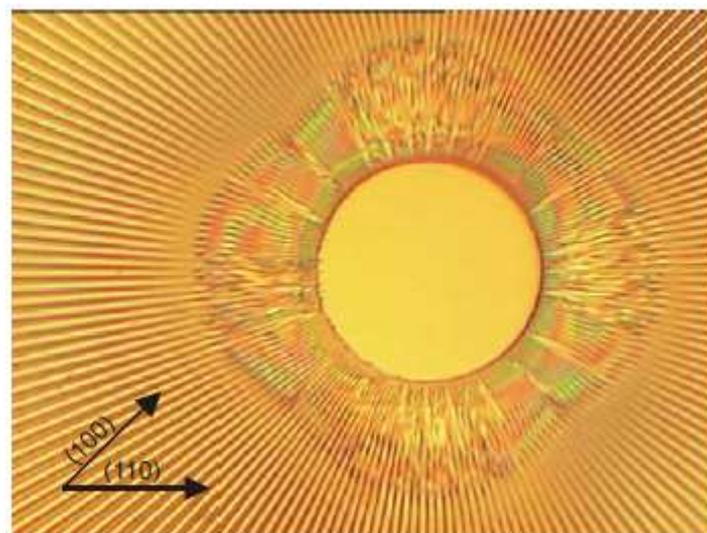
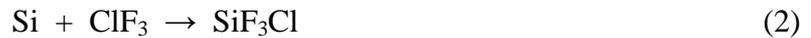


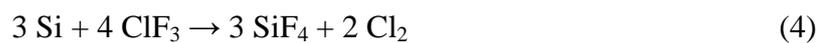
Abbildung 9: Ätzprofil einer Wagon-Wheel-Struktur bei -59 °C.

2.5. Ätzmechanismus

Beim Ätzprozess mit Chlortrifluorid wird bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen neben Siliciumtetrafluorid hauptsächlich Chlorfluorid neben geringen Mengen an Chlortrifluorsilan gebildet, die ein Indiz für einen radikalischen Ätzvorgang sind:



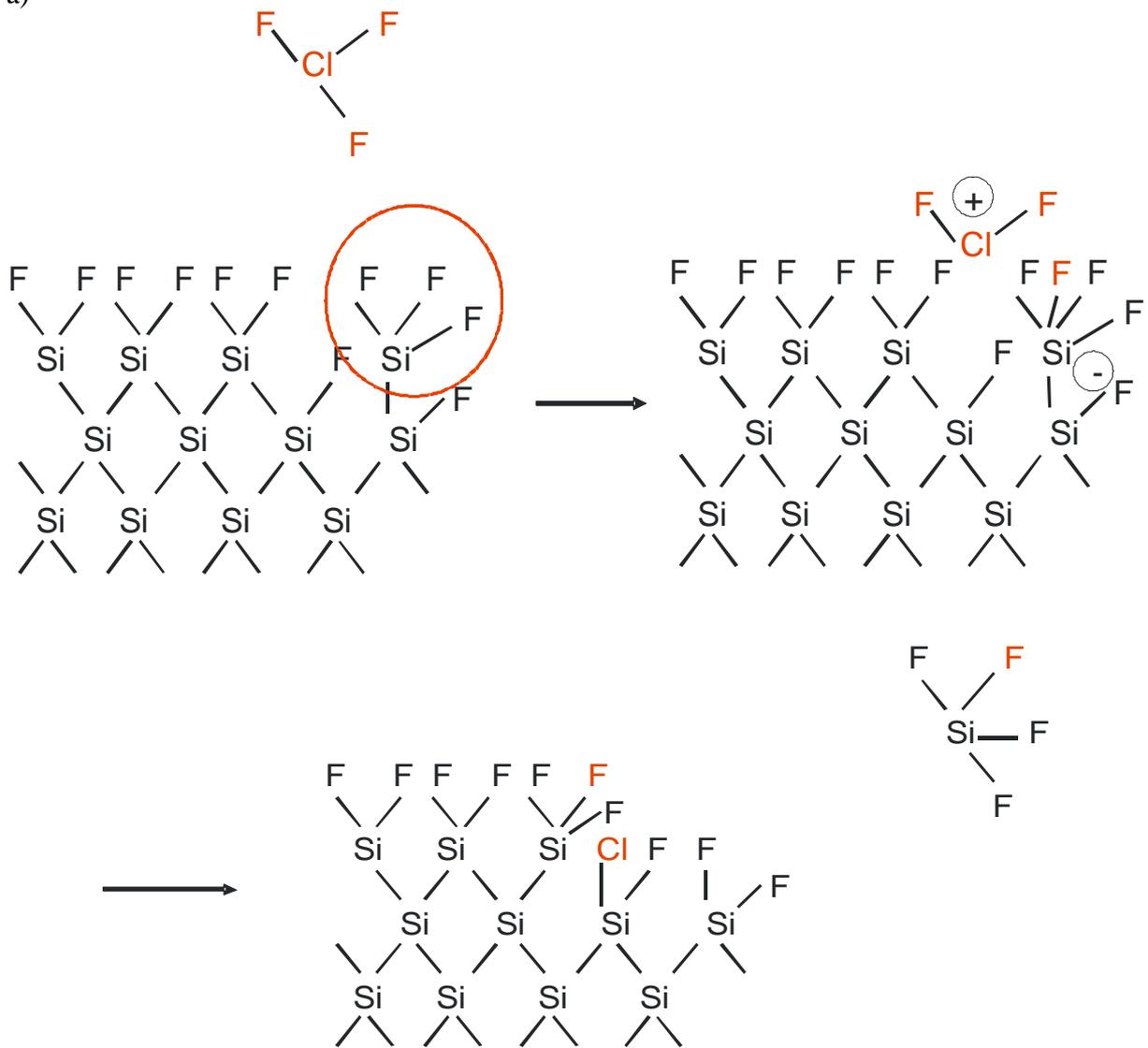
Die Anisotropie bei tiefen Temperaturen, analog zum Ätzen mit KOH-Lösung und die Tatsache, dass bei tiefen Temperaturen kein Chlortrifluorsilan und Chlorfluorid entsteht, lässt einen anderen Mechanismus für den Temperaturbereich unterhalb von 20 °C vermuten. Bei tiefen Temperaturen entstehen als Reaktionsprodukte nur Siliciumtetrafluorid und elementares Chlor:



Insbesondere das Auftreten der Anisotropie, also einer Selektivität des Ätzvorganges bezüglich der Kristallrichtungen, führt zu der Annahme, dass analog zum Ätzen mit KOH-Lösungen ein ionogener Ätzmechanismus vorliegt.

Bei der Behandlung von Silicium mit Chlortrifluorid wird die Oberfläche zunächst fluoriert, wie es von *Y. Saito* zum ersten Mal beobachtet wurde.^[22] Der weitere Verlauf wird wie folgt angenommen: Auf der fluorierten Oberfläche wird Chlortrifluorid absorbiert und dissoziiert in geringem Maße in an der Oberfläche gebundene Fluorosilicate (z. B.: $-\text{SiF}_4^-$) und Difluorchloronium-Kationen (ClF_2^+). Die ClF_2^+ -Kationen reagieren dann mit der fluorierten Oberfläche des Siliciums, wobei Chlor- und Fluorbindungen mit den Siliciumatomen gebildet werden (Abb. 10). Im weiteren Verlauf werden Chlortrifluorid-Moleküle unter Dissoziation an der Oberfläche des Siliciums absorbiert, wobei die Absorption bevorzugt an Zentren höchster Lewis-Acidität stattfindet, also an höher fluorierten Siliciumatomen. Für den weiteren Reaktionsverlauf ist nun entscheidend, dass die ClF_2^+ -Kationen bevorzugt mit den siliciumgebundenen Chloratomen an der Oberfläche unter Komproportionierung reagieren, wobei elementares Chlor gebildet wird und die Siliciumoberfläche eine zunehmende Fluorierung erfährt, sodass letztendlich Siliciumtetrafluorid entsteht (Abb. 10). Der Reaktionsverlauf erklärt sowohl die gebildeten Reaktionsprodukte als auch die Tatsache, dass es an der Oberfläche nicht zu einer nennenswerten Akkumulation von Chlor kommt (Abb. 11).

a)



b)

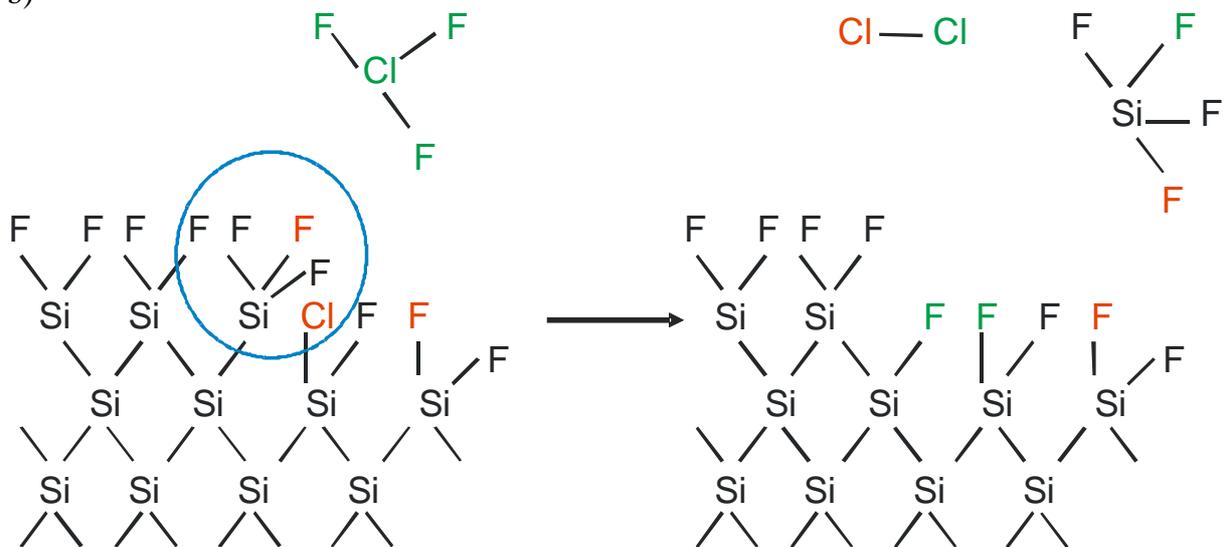


Abbildung 10: Vorgeschlagener Ätzmechanismus.

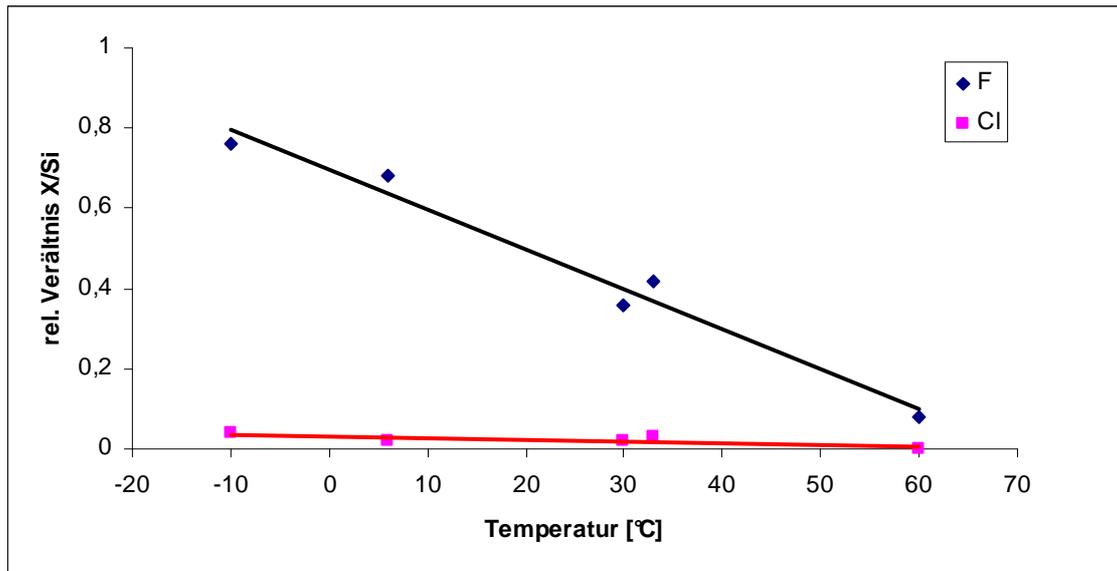


Abbildung 11: Fluor- bzw. Chlorkonzentration an der Oberfläche des Siliciums in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.6. Die Basizität der Interhalogenverbindungen

Der angenommene ionogene Ätzmechanismus setzt voraus, dass die Lewis-Acidität einer fluorierten Siliciumoberfläche ausreicht, um ClF_3 zu dissoziieren. Weiterhin führt dieses zu der Annahme, dass nicht die Oxidationstendenz, sondern vielmehr die Basizität des Ätzgases entscheidend für die Stärke des Ätzverhaltens sein könnte. In der Literatur ist bislang keine hinreichende Kenntnis der Basizitätstendenz der mehratomigen Interhalogene vorhanden.

Die Bildungstendenz der XF_{n-1}^+ -Kationen ($n = 0, 1, 2, 3$) als Folge einer Lewis-Säure-Base-Reaktion könnte als Leitfaden für die Basizität der Interhalogenverbindungen dienen. Daher wurden im Folgenden die Basizitäten der Interhalogene BrF_3 , ClF_3 , IF_5 und IF_7 anhand von Reaktionen mit den Lewis-Säuren AsF_5 , PF_5 , BF_3 und SiF_4 – hier in absteigender Acidität aufgelistet (Fluoridaffinität: -111, -105, -92 und -60 kcal/mol) – untersucht. Die Lewis-Säure-Base-Reaktionen sind in Gleichung 5 dargestellt. Über das Gleichgewicht kann eine Tendenz der Lewis-Basizität zumindest abgeschätzt werden. So würden starke Lewis-Basen unter vollständiger Salzbildung reagieren.



Die Untersuchungen wurden in einem Druckreaktor aus einkristallinem Saphir durchgeführt (Abb. 12). Als Analysemethode wurde die Raman-Spektroskopie gewählt. Die Reaktionen der Lewis-Säuren mit den Lewis-Basen werden unter verschiedenen Drücken in Schritten von 1 bis 10 bar bei Raumtemperatur durchgeführt und Raman-spektroskopisch verfolgt. Im Reaktor werden die Lewis-Basen vorgelegt und die Lewis-sauereren Gase draufgedrückt.

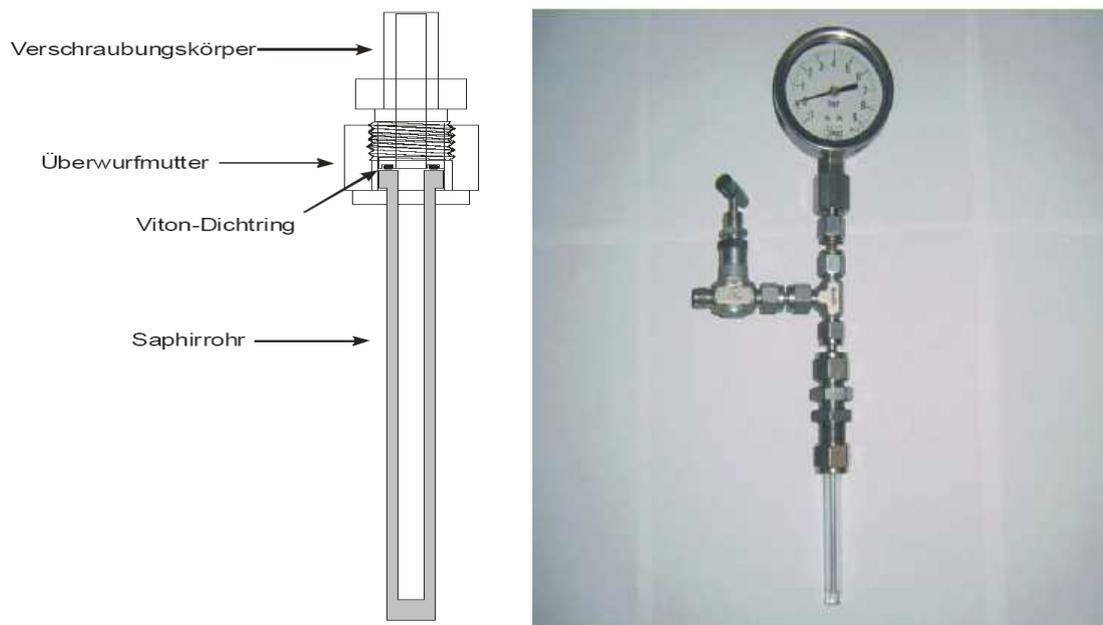
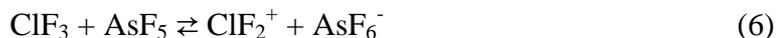


Abbildung 12: Schema und Bild eines Saphirreaktors mit Druckmanometer und Edelstahlventil.

a) Reaktion von ClF_3 mit AsF_5

Bei der Reaktion von Arsenpentafluorid mit Chlortrifluorid wird folgende Reaktion erwartet:



Die Zugabe von AsF_5 zu ClF_3 führt sofort zu einer Bildung der Ionen. Die intensivitätsstärkste Linie bei der Wellenzahl 787 cm^{-1} (Abb. 13, Tab. 1) für die symmetrische Valenzschwingung des ClF_2^+ ist ein Indiz für dessen Bildung. Die weniger intensive Linie der antisymmetrischen Valenzschwingung des ClF_2^+ bei 802 cm^{-1} wird nicht detektiert. Die Deformationsschwingung des ClF_2^+ kann in Lösung ebenfalls nicht detektiert werden. Bei weiterer Zugabe des ClF_3 fällt als Folge der Gleichgewichtsverschiebung ein Feststoff aus, welcher als $\text{ClF}_2^+\text{AsF}_6^-$ charakterisiert wird. Die erwartete symmetrische Valenzschwingungen des ClF_2^+ bei 812 und 807 cm^{-1} (Lit. ^[23]: 809 und 806 cm^{-1}), die antisymmetrische Valenzschwingung des ClF_2^+ bei 824 cm^{-1} (Lit. ^[23]: 821 cm^{-1}) und die Linie der Deformationsschwingung des ClF_2^+ bei 383 cm^{-1} (Lit. ^[23]: 384 cm^{-1}) können eindeutig zugeordnet werden. Der Aufspaltung der Valenzschwingungen liegen die zwei Chlorisotope zugrunde.

Das AsF_6^- -Ion mit O_h -Symmetrie weist drei Raman-aktive Schwingungen auf. Die symmetrische Valenzschwingung wird bei einer Wellenzahl von 693 cm^{-1} , die Valenzschwingung der Symmetrierrasse E_g bei 601 cm^{-1} beobachtet. Die Linie für die Deformationsschwingung zeigt eine Aufspaltung in zwei Linien auf: 371 und 361 cm^{-1} , wie sie oftmals in Festkörpern beobachtet wird.

Tabelle 1: Schwingungsfrequenzen und Raman-Intensitäten (Klammern) [cm^{-1}] von $[\text{ClF}_2^+\text{AsF}_6^-]$.

Raman ^{a)}	Raman ^{b)}	Raman ^{[23] a)}	Raman ^{[24] b)}	Zuordnung
824 (52)		821	802	$\nu_{\text{as}} \text{ClF}_2^+$
812 (64)	787 (100)	809	785	$\nu_{\text{s}} \text{ClF}_2^+$
807 (100)		806		$\nu_{\text{s}} \text{ClF}_2^+$
693 (69)	674 (25)	693		$\nu_{\text{s}} \text{AsF}_6^-$
601 (6)		602		νAsF_6^-
383 (13)		384	384	δClF_2^+
371 (18)	372 (8)	373		δAsF_6^-
361 (6)				δAsF_6^-

^{a)} Feststoff, ^{b)} Lösung

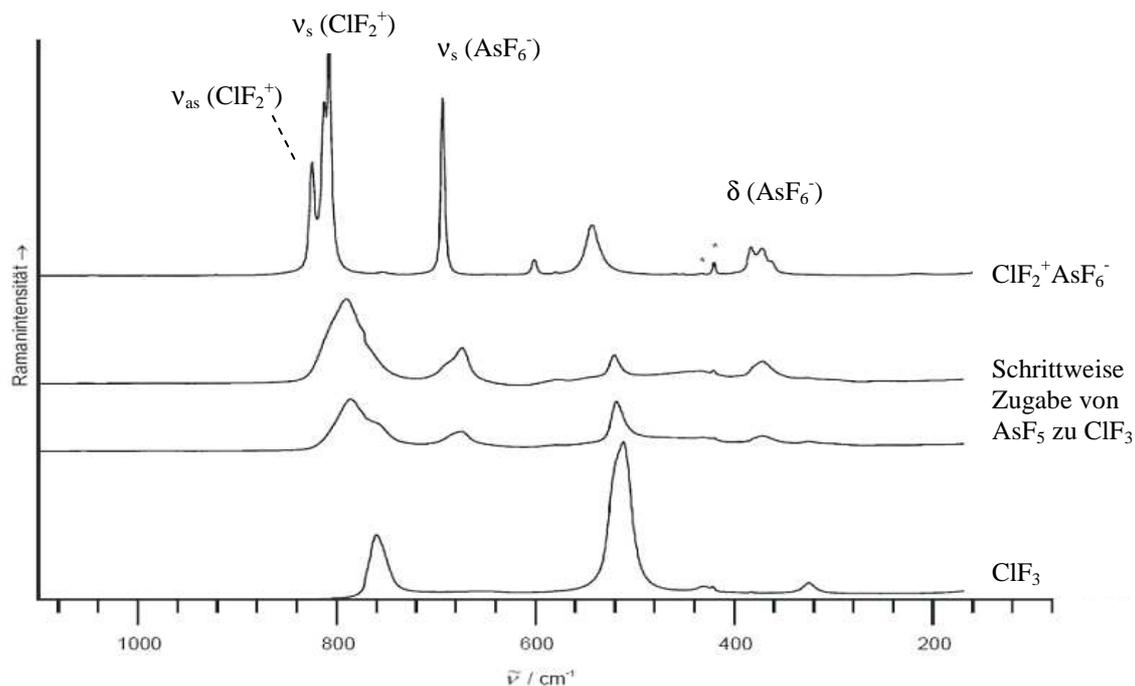


Abbildung 13: Vergleich der Raman-Spektren der Reaktion von ClF_3 mit AsF_5 bei verschiedenen Drücken. (* Linien des Saphirrohres)

b) Reaktion von ClF_3 mit PF_5

Bei der Reaktion von Phosphorpentafluorid mit Chlortrifluorid wird folgende Reaktion erwartet:



Bei Zugabe von PF_5 zu ClF_3 wird erst bei einem Druck oberhalb von 3 bar die symmetrische Valenzschwingung des PF_5 bei der Wellenzahl 816 cm^{-1} detektiert. Anzumerken ist, dass generell der Druck kaum zu einer Gleichgewichtsverschiebung, sondern zu einer erhöhten Löslichkeit führt. Bei einem Druck von 6 bar löst sich genügend PF_5 , um die Ionenbildung spektroskopisch zu beobachten.

Da die Bildung von $\text{ClF}_2^+\text{PF}_6^-$ nicht literaturbekannt ist, wird für die Zuordnung der Spektren der Abbildung 14 auf verwandte Verbindungen zurückgegriffen. Die symmetrische Schwingung des ClF_2^+ ist bei Wellenzahl 782 cm^{-1} (Lit. ^[24]: 785 cm^{-1}) beobachtbar. Die entsprechende Deformationsschwingung bei der Wellenzahl 373 cm^{-1} ist wegen geringer Intensität erst ab 8 bar zu erkennen. Die symmetrische Schwingung des PF_6^- -Anions wird in Übereinstimmung mit der Literatur (Lit. ^[25]: 745 cm^{-1}) bei 749 cm^{-1} detektiert. Bei kleineren Drücken wird diese durch die symmetrische Valenzschwingung des ClF_3 überlagert. Bei den Experimenten gelang es nicht, das Salz als Feststoff bis zu einem Druck von 10 bar als Feststoff zu erhalten.

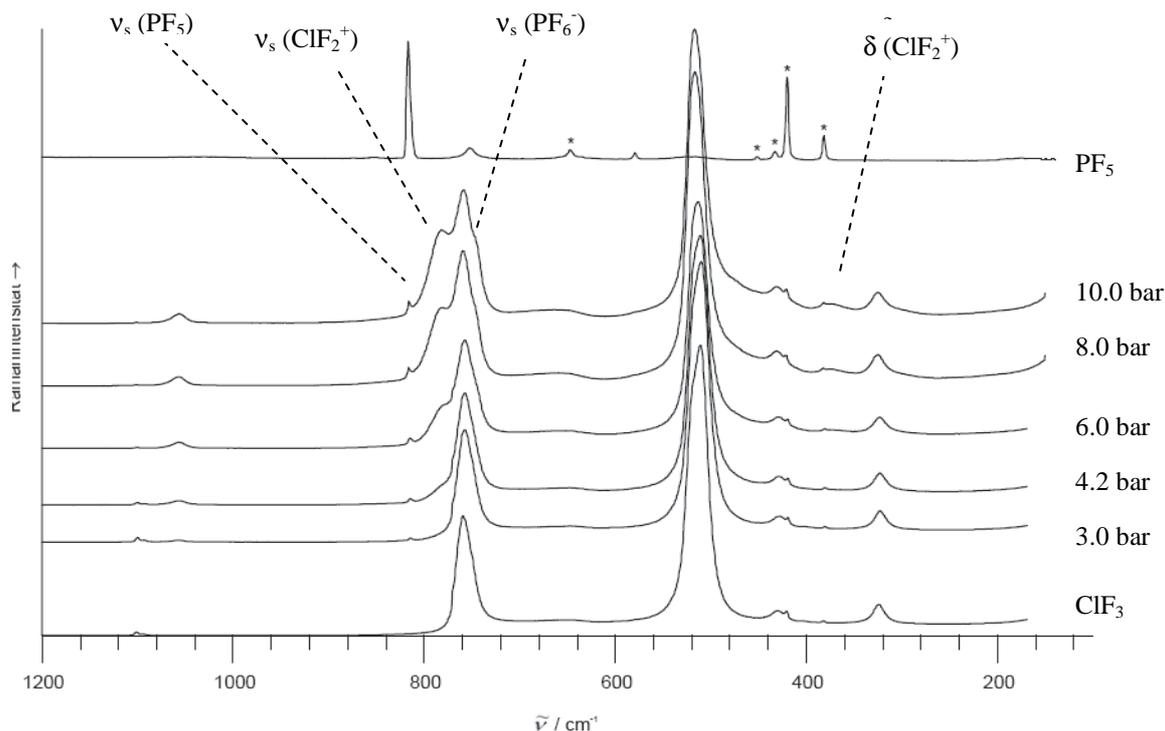


Abbildung 14: Vergleich der Ramanspektren der Reaktion von ClF_3 mit PF_5 bei verschiedenen Drücken. (* Linien des Saphirrohres)

Tabelle 2: Schwingungsfrequenzen und Ramanintensitäten (Klammern) [cm^{-1}] von [cm^{-1}] des [$\text{ClF}_2^+\text{PF}_6^-$].

Raman	Raman ^[24]	Raman ^[25]	Zuordnung
782 (100)	785		$\nu_s \text{ClF}_2^+$
749 (48)		745	$\nu_s \text{PF}_6^-$
373 (4)	384		δClF_2^+

c) Reaktion von ClF_3 mit BF_3

Bei der Reaktion von Bortrifluorid mit Chlortrifluorid wird folgende Reaktion erwartet:



Bei Zugabe von BF_3 zu ClF_3 kann erst oberhalb von 3 bar Ionenbildung spektroskopisch beobachtet werden (Abb. 15, Tab. 3). Die symmetrische Valenzschwingung des ClF_2^+ wird bei der Wellenzahl 781cm^{-1} detektiert, welche sich beim Anstieg des Druckes auf 797cm^{-1} verschiebt. Die antisymmetrische Valenzschwingung des ClF_2^+ lässt sich erst ab 3.4 bar bei

802 cm^{-1} beobachten. Die schwach ausgeprägten Deformationsschwingungen des ClF_2^+ sind bei der Wellenzahl 388 cm^{-1} zu erkennen.

Das BF_4^- -Ion mit T_d -Symmetrie kann durch die antisymmetrische Valenzschwingung bei 1060 cm^{-1} und die symmetrische Deformationsschwingung bei 430 cm^{-1} charakterisiert werden.

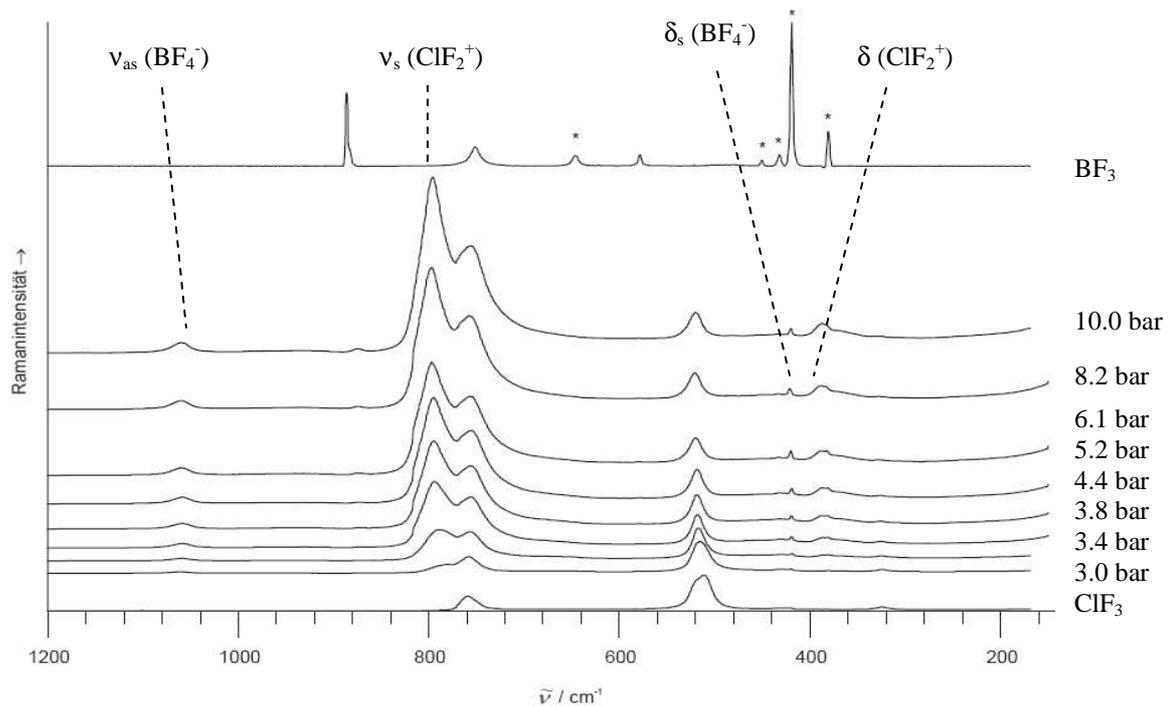


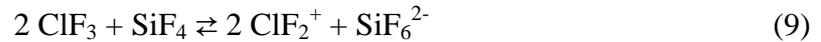
Abbildung 15: Vergleich der Raman-Spektren der Reaktion von ClF_3 mit BF_3 bei verschiedenen Drücken. (* Linien des Saphirrohrs)

Tabelle 3: Schwingungsfrequenzen und Raman-Intensitäten (Klammern) [cm^{-1}] von [$\text{ClF}_2^+\text{BF}_4^-$].

Raman	Raman ^[23]	Raman ^[24]	Zuordnung
1060 (4)	930		$\nu_{\text{as}} \text{BF}_4^-$
797 (100)		785	$\nu_{\text{s}} \text{ClF}_2^+$
430 (3)			$\delta_{\text{s}} \text{BF}_4^-$
388 (2)		384	δClF_2^+

d) Reaktion von ClF_3 mit SiF_4

Bei der Reaktion von Siliciumtetrafluorid mit Chlortrifluorid wird folgende Reaktion erwartet:



Bei der Zugabe von SiF_4 zu ClF_3 wird erst oberhalb von 5.2 bar eine physikalische Lösung von SiF_4 in ClF_3 spektroskopisch beobachtet (Abb. 18). Die intensitätsschwache Linie der symmetrischen Valenzschwingung des SiF_4 tritt bei der Wellenzahl von 800 cm^{-1} auf. Die zu erwartenden Ionen sind bis zu einem Druck von 9.3 bar (Abbruch des Versuchs) nicht detektiert worden. Die Säurestärke des SiF_4 reicht somit nicht aus, um bei diesen Reaktionsbedingungen eine Ionisierung des Chlortrifluorids zu bewirken.

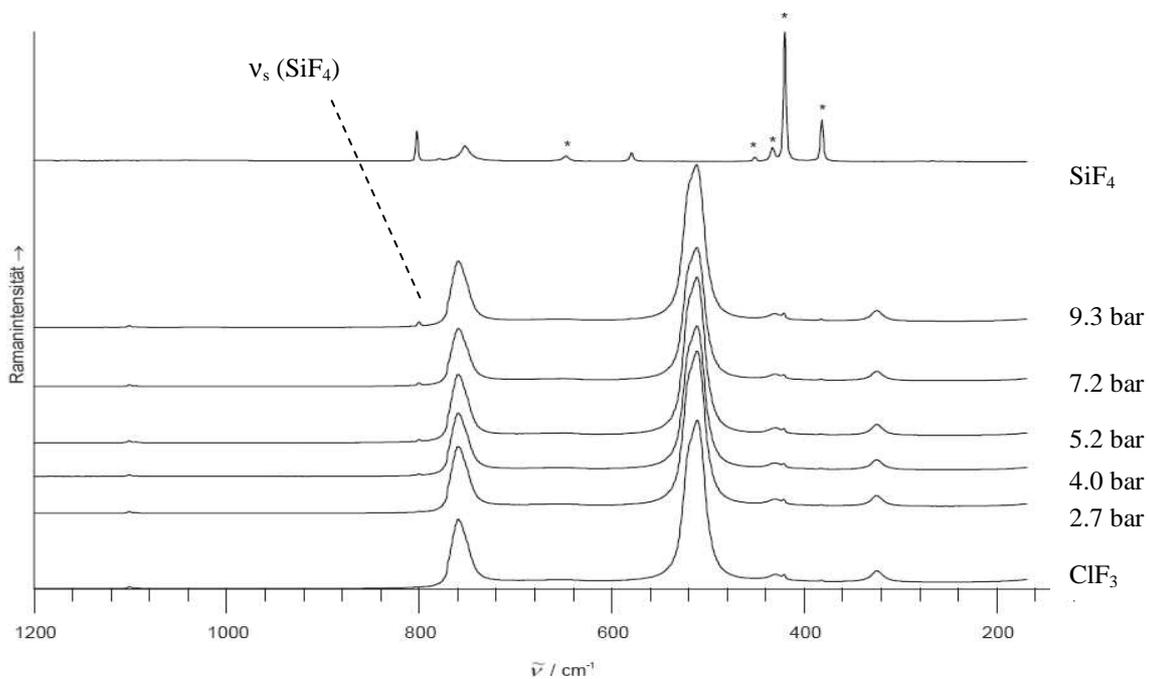


Abbildung 16: Vergleich der Raman-Spektren der Reaktion von ClF_3 mit SiF_4 bei verschiedenen Drücken. (* Linien des Saphirrohres)

e) Reaktion von BrF_3 mit PF_5

Bei der Reaktion von Phosphorpentafluorid mit Bromtrifluorid wird folgende Reaktion erwartet:



Die Zugabe von PF_5 zu BF_3 führt sofort zur Bildung der Ionen. Die symmetrische Valenzschwingung des BrF_2^+ -Kations erscheint, bedingt durch intermolekulare Wechselwirkung mit überschüssiger BrF_3 , bei einer Wellenzahl von 670 cm^{-1} (Abb. 17,

Tab. 4) als Schulter anstatt der zu erwartenden 707 cm^{-1} ^[24]. Analog wird die Linie der antisymmetrischen Valenzschwingung des BrF_2^+ bei einer Wellenzahl von 619 cm^{-1} statt 695 cm^{-1} beobachtet^[24]. Diese Verschiebungen werden durch die in der Literatur angegebenen Wellenzahlen für durch Eigendissoziation gebildete BrF_2^+ -Kationen im flüssigen BrF_3 bestätigt^[26]. Die F-Br-F-Deformationsschwingung bei 370 cm^{-1} (erwartet bei 362 cm^{-1} ^[24]) ist in der Lösung gut zu beobachten, während die analoge Linie bei der Reaktion von ClF_3 mit PF_5 erst verzögert detektiert werden konnte.

Tabelle 4: Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] des $[\text{BrF}_2^+\text{PF}_6^-]$.

Raman	Raman ^[24]	Raman ^[25]	Zuordnung
743		735	$\nu_s \text{PF}_6^-$
670 sh	707		$\nu_s \text{BrF}_2^+$
619	695		$\nu_{as} \text{BrF}_2^+$
370	362		δBrF_2^+

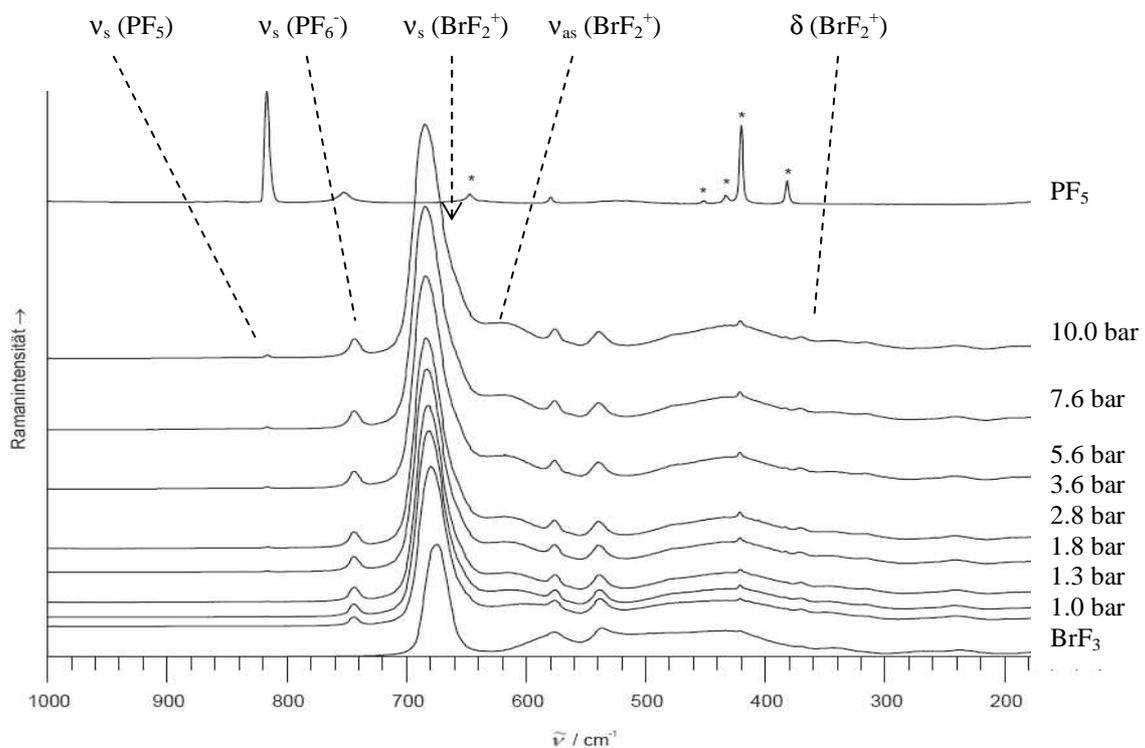


Abbildung 17: Vergleich der Raman-Spektren der Reaktion von BrF_3 mit PF_5 bei verschiedenen Drücken. (* Linien des Saphirrohres)

Das Vorliegen von PF_6^- -Ionen wird durch die Linie der symmetrischen Valenzschwingung bei 743 cm^{-1} (erwartet 735 cm^{-1}) bestätigt ^[25]. Die ebenfalls zu erwartenden Linien der Valenzschwingung des PF_6^- -Ions bei 563 cm^{-1} sowie die Linie der Deformationsschwingung bei 462 cm^{-1} werden durch die BrF_3 -Linien überdeckt und dadurch nicht signifikant beobachtet.

f) Reaktion von BrF_3 mit BF_3

Bei der Reaktion von Bortrifluorid mit Bromtrifluorid wird folgende Reaktion erwartet:



Bei der Zugabe von BF_3 zu BrF_3 bilden sich hier unmittelbar die erwarteten Ionen. Bei einem Druck von 0.3 bar wird die der antisymmetrischen Valenzschwingung zugehörige Linie des BrF_2^+ bei der Wellenzahl 623 cm^{-1} detektiert und bei einem Druck von 10.2 bar auf 631 cm^{-1} verschoben (Tab. 5, Abb. 18).

Die symmetrische Valenzschwingung des BrF_2^+ wird bereits bei einem Druck von 1.3 bar bei 660 cm^{-1} als Schulter beobachtet, welche bei 10.2 bar Druck auf 663 cm^{-1} verschoben wird. Die unerwartet deutlich tieferen Wellenzahlen sind auf die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel BrF_3 zurückzuführen ^[26]. Die sehr intensitätsschwache Deformationsschwingung des BrF_2^+ ist ansatzweise bei 309 cm^{-1} zu erkennen. Zu erwarten wäre eine Wellenzahl von 361 cm^{-1} .

Die Anwesenheit des Tetrafluoroborat-Anions wird durch die Linie bei 762 cm^{-1} bestätigt, die der symmetrischen Valenzschwingung zugeordnet wird.

Tabelle 5: Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] des [$\text{BrF}_2^+ \text{BF}_4^-$].

Raman	Raman ^[23]	Raman ^[24]	Zuordnung
760	762		$\nu_s \text{BF}_4^-$
663 sh		707	$\nu_s \text{BrF}_2^+$
619 sh		695	$\nu_{as} \text{BrF}_2^+$
309		362	δBrF_2^+

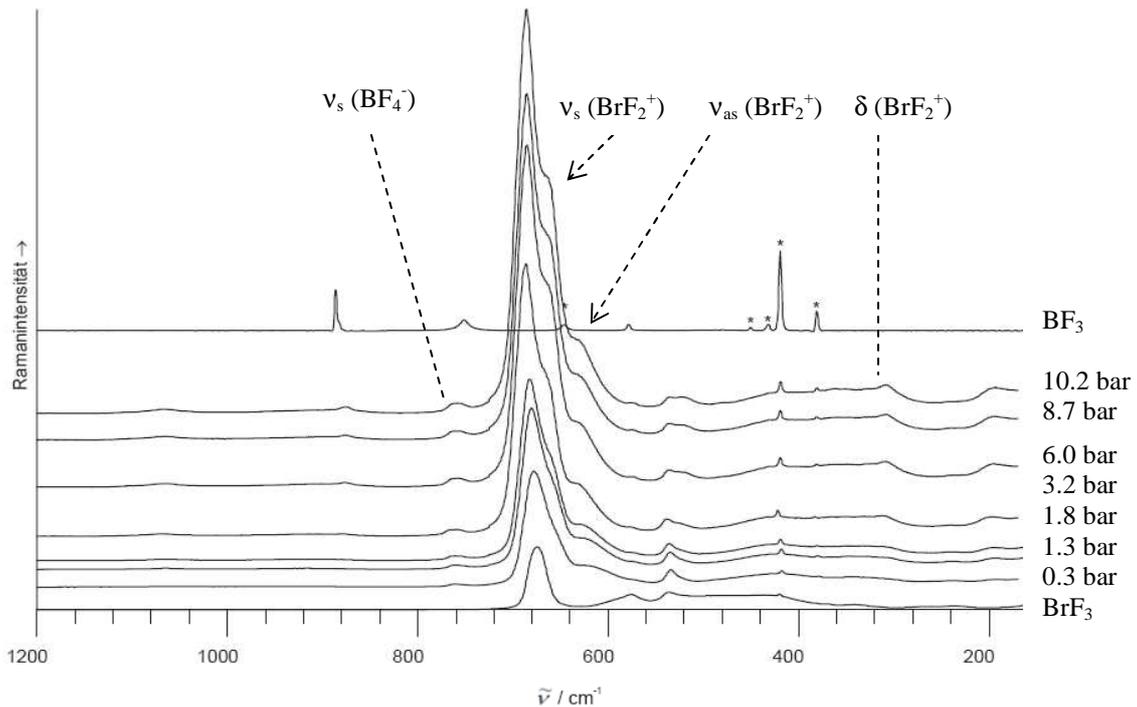
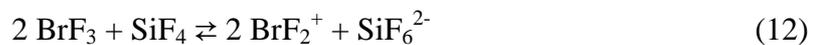


Abbildung 18: Vergleich der Ramanaufnahmen der Reaktion von BrF_3 mit BF_3 bei verschiedenen Drücken. (* Linien des Saphirrohres)

g) Reaktion von BrF_3 mit SiF_4

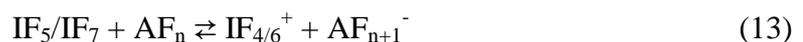
Bei der Reaktion von Siliciumtetrafluorid mit Bromtrifluorid wird folgende Reaktion erwartet:



Bei der Zugabe von SiF_4 zu BrF_3 wird weder das zu erwartende Anion noch das Kation detektiert. Die physikalische Löslichkeit des Siliciumtetrafluorid wird bis zu einem Druck von 10 bar Raman-spektroskopisch nicht erfasst.

h) Reaktionen von IF_5 und IF_7 mit PF_5 und BF_3 und SiF_4

Bei der Reaktion von Phosphorpentafluorid, Bortrifluorid und Siliciumtetrafluorid mit den Interhalogenen Iodpenta- und Iodheptafluorid werden folgende Reaktionen erwartet:



Bei der Umsetzung der genannten Iodfluoride mit den Lewis-Säuren PF_5 , BF_3 und SiF_4 wurde keine Ionenbildung beobachtet. Die physikalische Löslichkeit der Lewis-Säuren ist in allen Fällen spektroskopisch registriert worden, allerdings mit intensitätsschwachen Linien. Der Vergleich der Löslichkeiten unter den Iodfluoriden zeigt eindeutig, dass die Lewis-Säuren in

IF₇ besser löslich sind. Damit lässt sich zumindest vermuten, dass das Heptafluorid des Iods eine höhere Basizität hat als das entsprechende Pentafluorid aufweisen könnte.

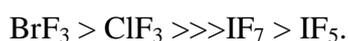
f) Zusammenfassende Betrachtung

Die Interhalogene Bromtrifluorid, Chlortrifluorid, Iodpentafluorid und Iodheptafluorid sind mit verschiedenen starken Lewis-Säuren umgesetzt worden. Als Lewis-Säuren waren Arsenpentafluorid, Phosphorpentafluorid, Bortrifluorid und Siliciumtetrafluorid ausgewählt.

Die Reaktion von ClF₃ mit AsF₅ findet unmittelbar statt und führt zur Bildung des entsprechenden Salzes ClF₂⁺AsF₆⁻ als Feststoff. Die Reaktion von ClF₃ mit PF₅ und BF₃ führen nur zur Bildung der entsprechenden Ionen ohne die Bildung des Salzes als Feststoff. Die Umsetzung von ClF₃ mit SiF₄ führt bei den vorgegebenen Reaktionsbedingungen lediglich zu physikalischen Löslichkeit der Säure in ClF₃.

Bei der Reaktion von BrF₃ mit den Lewis-Säuren ist eine ähnliche Tendenz festzustellen. Im Falle der Reaktion von BrF₃ mit PF₅ und BF₃ bilden sich ebenfalls die erwarteten Ionen, allerdings nicht wie im Falle des ClF₃ erst bei höherem Druck, sondern unmittelbar. BrF₃ erweist sich somit als die stärkere Base.

Die Reaktion der Lewis-Säuren mit den Iodfluoriden bleibt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aus. Somit lässt sich die Lewis-Basizität der Interhalogene wie folgt reihen:



Für Chlortrifluorid konnte gezeigt werden, dass es auch mit mittelstarken Lewis-Säuren zur Ionenbildung in Lösung kommt. Mit SiF₄ wurde keine Ionenbildung spektroskopisch beobachtet. Dieses liegt höchstwahrscheinlich an der eingeschränkten Sensitivität der Raman-Spektroskopie. Die Experimente konnten nicht direkt den vorgeschlagenen Reaktionsverlauf auf einer Lewis-sauren Oberfläche belegen, haben aber erstmalig eine qualitative Reihung der Basizität der Interhalogene ermöglicht.

Weiterhin sei anzumerken, dass die Raman-spektroskopisch beobachteten Gleichgewichte auch quantitativ auswertbar wären, jedoch hat sich dieses als sehr schwierig erwiesen. Hierzu ist die Quantifizierung des Raman-Streuquerschnittes aller Komponenten notwendig. Derartige Daten stehen jedoch noch nicht zur Verfügung und ihre Messung erfordert einen hohen apparativen und theoretischen Aufwand.

2.7. Einfluss der Maskenöffnungen auf das Ätzverhalten

a) Einfluss der Öffnungsweiten

Bei allen vorangegangenen Betrachtungen sind immer Spalte mit Weiten von 40 bis 100 μm betrachtet worden, bei denen die Gasmoleküle in Entsprechung zur statistischen Wahrscheinlichkeit in die Öffnungen gelangen. Dadurch sind die Unterätzweiten unabhängig von der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle. Bei allen Öffnungsweiten haben die Unterätzweiten stets den gleichen Wert, lediglich abhängig von der entsprechenden Temperatur, Druck (sofern oberhalb von 1 mbar) und Ätzdauer (s.o.).

Es wird hier nun untersucht, wie die Unterätzweiten sich bei Spalten mit kleineren Öffnungsweiten verhalten. Die Ätzraten sind bei den verschiedenen Öffnungsweiten bis hinunter zu 5 μm bei einem Gasdruck von 15 mbar und 50 °C relativ gleich bleibend (Abb. 19). Bei höheren Temperaturen steigt die Ätzrate erwartungsgemäß unabhängig von der Öffnungsgeometrie an.

Für Untersuchungen von Öffnungsweiten unterhalb von 5 μm sind spezielle Testchips erforderlich. Herkömmliche Maskenabscheidungen sind zu unpräzise, daher müssen kleinste Geometrien in Masken mit Elektronenstrahlen gebohrt werden. Zur Auswertung des Ätzverhaltens werden nach der herkömmlichen Methode zusätzlich die Testchips mit Gold bedampft und im Elektronenmikroskop untersucht.

Bei den Öffnungsweiten unterhalb von 5 μm wurde ein Absinken der Unterätzweiten bei 15 mbar ClF_3 bei allen Temperaturen festgestellt (Abb. 20 und 21). Analoges Verhalten wird bei 10 mbar festgestellt (Abb. 22 und 23), allerdings setzt das Absinken bereits bei 8 μm ein.

Das Absinken liegt in der Gasdiffusion durch die Öffnungen begründet. Die kleineren Öffnungen liegen in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle. Dadurch kommt es zu einem schlechteren Gasaustausch zwischen Ätzinnenraum und Ätzkammer. Aus der Formel für die Berechnung der mittleren freien Weglänge (Gleichung 14) errechnet sich für das ClF_3 -Molekül mit dem Durchmesser von 340 pm eine mittlere freie Weglänge von 5.25 μm bei einem Gasdruck von 15 mbar ^[27].

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (14)$$

Die Berechnung des Durchmessers der Gasmoleküle erfolgt über die Bestimmung des Eigenvolumens der Moleküle bzw. Konstante b der Van-der-Waals-Gleichung. Unter der Annahme, dass die Moleküle starre, sich gegenseitig nicht durchdringende Kugeln seien,

können zwei Moleküle sich nur so weit annähern, dass deren Mittelpunkte $2r$ Abstand besitzen. Daraus folgt für das Volumen der Moleküle:

$$V = 4/3 \pi (2r)^3 = 8 V_{\text{ClF}_3}$$

Damit ergibt sich das Volumen eines Molekels mit $b = 4 V_{\text{ClF}_3}$, welches ein Drittel des kritischen Volumen V_k entspricht.

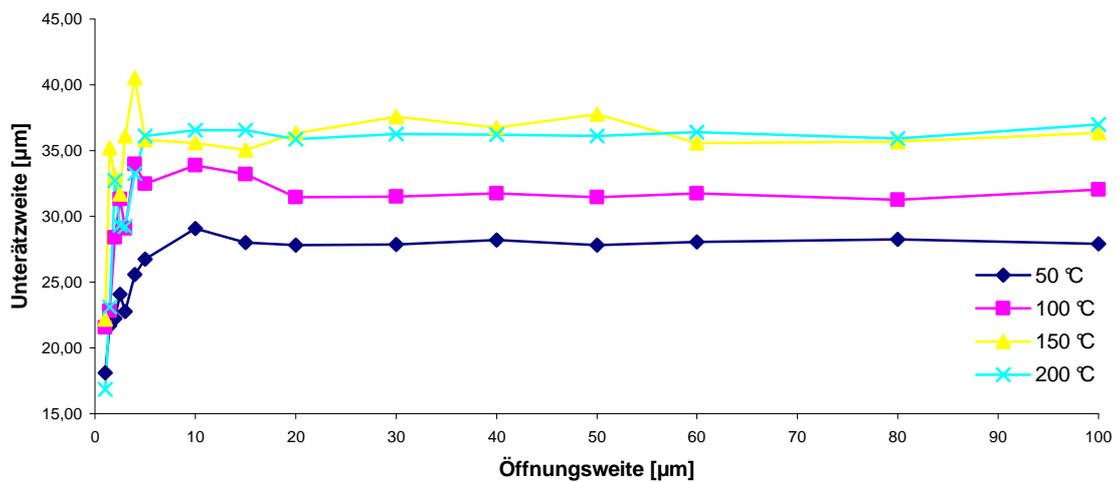


Abbildung 19: Unterätzweite in Abhängigkeit von Öffnungsweite bei 15 mbar ClF_3 , 10 Minuten, 1-100 µm.

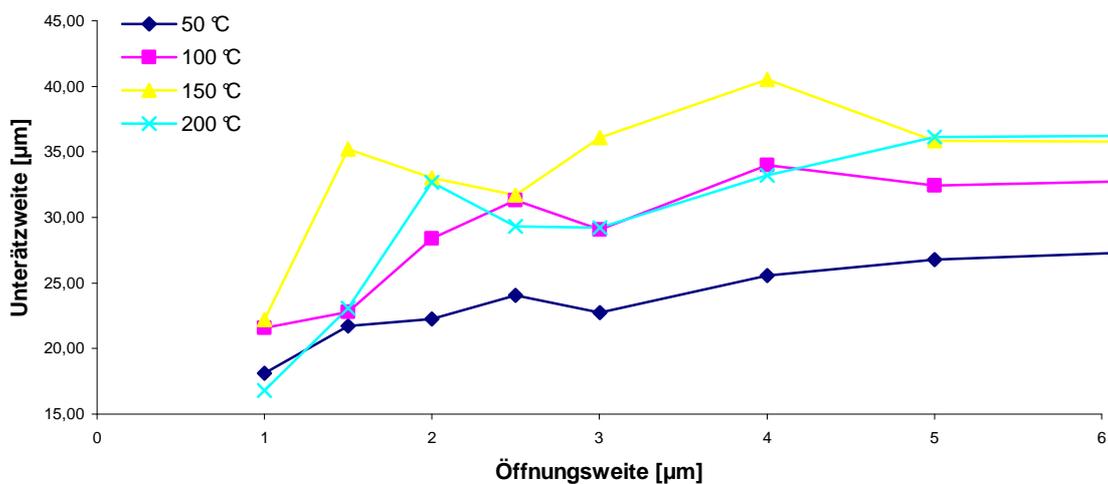


Abbildung 20: Unterätzweite in Abhängigkeit von Öffnungsweite bei 15 mbar ClF_3 , 10 Minuten, 1-6 µm.

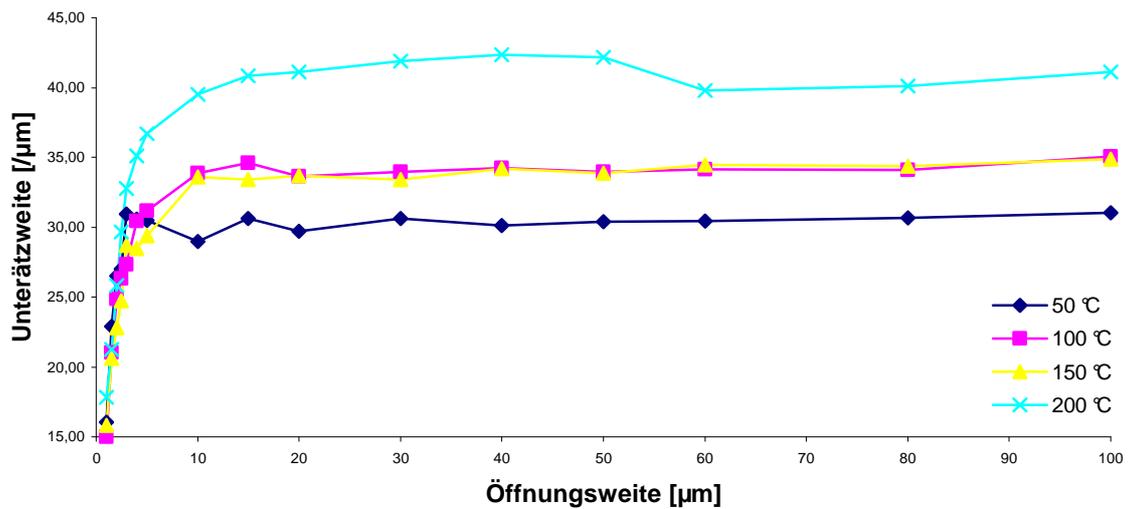


Abbildung 21: Unterätzweite in Abhängigkeit von Öffnungsweite bei 10 mbar ClF_3 , 20 Minuten, 1-100 μm .

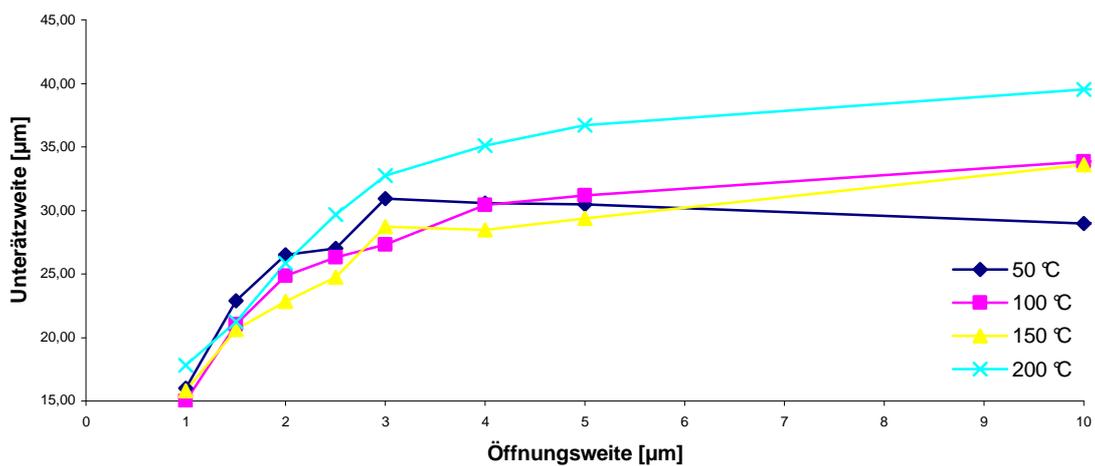


Abbildung 22: Unterätzweite in Abhängigkeit von Öffnungsweite bei 10 mbar ClF_3 , 20 Minuten, 1-10 μm .

Der Wert 5.25 μm errechnet sich über die Gleichung (14) für die mittlere Weglänge der Gasmoleküle für den Druck von 15 mbar. Dieses bedeutet, dass die Knudsen-Diffusion des Gases ab dem Wert der Öffnungsweite von ca. 5 μm an Relevanz gewinnt. Als Folge sinkt die Ätzrate ab diesem Wert. Für den Gasdruck von 10 mbar resultiert eine mittlere Weglänge von 7.88 μm , was mit den beobachteten 8 μm im Einklang steht.

b) Einfluss der Öffnungsformen

Bei allen vorangegangenen Betrachtungen sind immer Spalte mit Weiten von 40 bis 100 μm betrachtet worden. Hier wird nun der Einfluss der Geometrie der Öffnungen näher betrachtet. Zusätzlich wurde ein erweiterter Temperaturbereich untersucht. Hierfür sind Experimente bei 15 mbar ClF_3 -Gasdruck, 20 Minuten Ätzzeit und Temperaturen im Bereich von 50 $^\circ\text{C}$ bis 200 $^\circ\text{C}$ durchgeführt worden. Bei einer Temperatur von 50 $^\circ\text{C}$ sind die Ätzraten bei den spaltförmigen, quadratischen und kreisförmigen Öffnungen mit Öffnungsweiten von 10 bis 100 μm gleich (Abb. 23). Bei den spaltförmigen Öffnungen geht diese Tendenz sogar bis zu einer Öffnungsweite von 5 μm weiter, um anschließend bei Öffnungen unterhalb von 5 μm zu sinken. Dies wurde bereits vorangehend festgestellt. Bei den quadratischen und runden Öffnungen hingegen beginnt die Abnahme der Ätzraten bereits ab 10 μm Öffnungsweiten und darüber hinaus verläuft die Abnahme wesentlich stärker als im Falle der Spalten.

Analoge Experimente bei einer Temperatur von 200 $^\circ\text{C}$ zeigen bei quadratischen und spaltförmigen Öffnungen gleiche Ätzraten bei den Öffnungsweiten zwischen 100 und 25 μm (Abb. 24). Eine Abnahme der Ätzrate ist hierbei bei den Spalten ab 10 μm und bei den Quadraten schon bei 25 μm zu beobachten.

Es ist insgesamt festzuhalten, dass bei kleineren Öffnungen die Ätzrate eine starke Geometrieabhängigkeit aufweist, wobei dieser Effekt bei den quadratischen und runden Öffnungen früher einsetzt als bei den Spalten. Diese Relationen sind bei höheren Temperaturen zusätzlich verstärkt. Eine Auftragung der Differenz der Unterätzweiten der verschiedenen Öffnungsarten gegen die Weite der Öffnungen zeigt eine logarithmische Abhängigkeit (Abb. 25).

Da höhere Temperaturen und kleinere Drücke die mittlere Weglänge der Gasmoleküle erhöhen (vgl. Gl. 14), beginnt der Rückgang der Unterätzweite früher. Dies erklärt die Unterschiede bei den Beobachtungen der Temperaturen bei 50 $^\circ\text{C}$ und 200 $^\circ\text{C}$.

Der Unterschied zwischen den Unterätzweiten bei spaltförmigen und quadratischen Öffnungen liegt in der Art der Geometrie begründet. Während bei den Quadraten alle Öffnungskanten ungefähr gleich lang sind, ist bei den spaltförmigen Öffnungen mit derselben Öffnungsweite für die Breite nur die Hälfte der Kanten vergleichbar lang wie die der Quadrate. Die andere Hälfte der Öffnungskanten ist wesentlich länger als diese. Somit können statistisch gesehen alle Gasmoleküle, die parallel zu der Länge der Spalte in diese Öffnungen geraten, mit höherer Wahrscheinlichkeit in diese hinein gelangen als im Falle der Quadrate mit entsprechend kürzeren Längen. Damit wird ein höherer Gasaustausch zwischen den Öffnungen und dem äußeren Probenraum über dem Silicium ermöglicht.

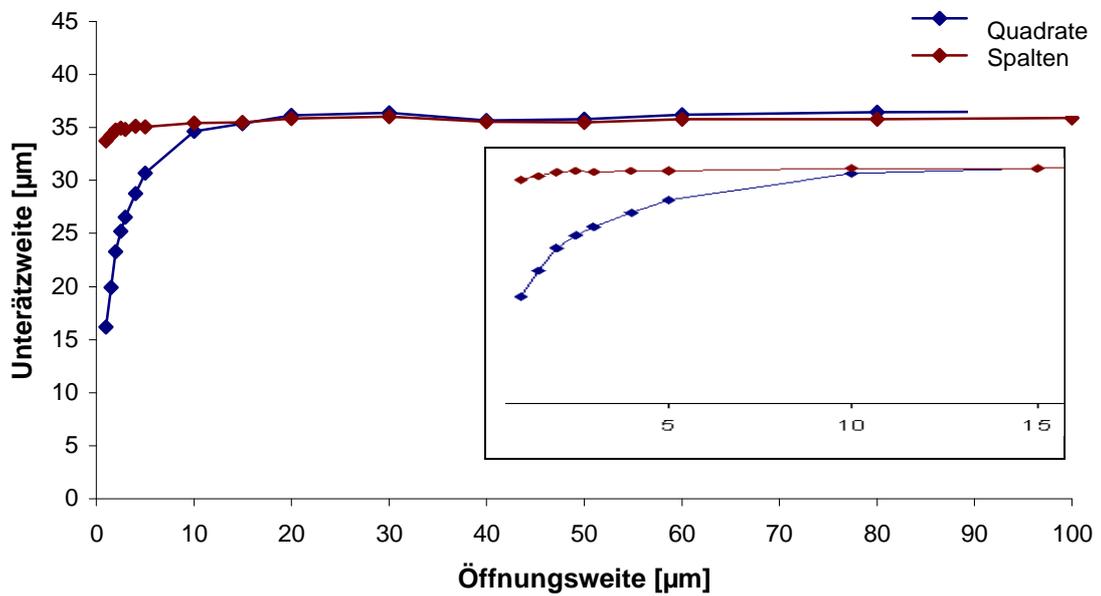


Abbildung 23: Vergleich der Unterätzweiten bei Quadraten und Spalten 10-100 μm (50 °C, 15 mbar, 20 Minuten).

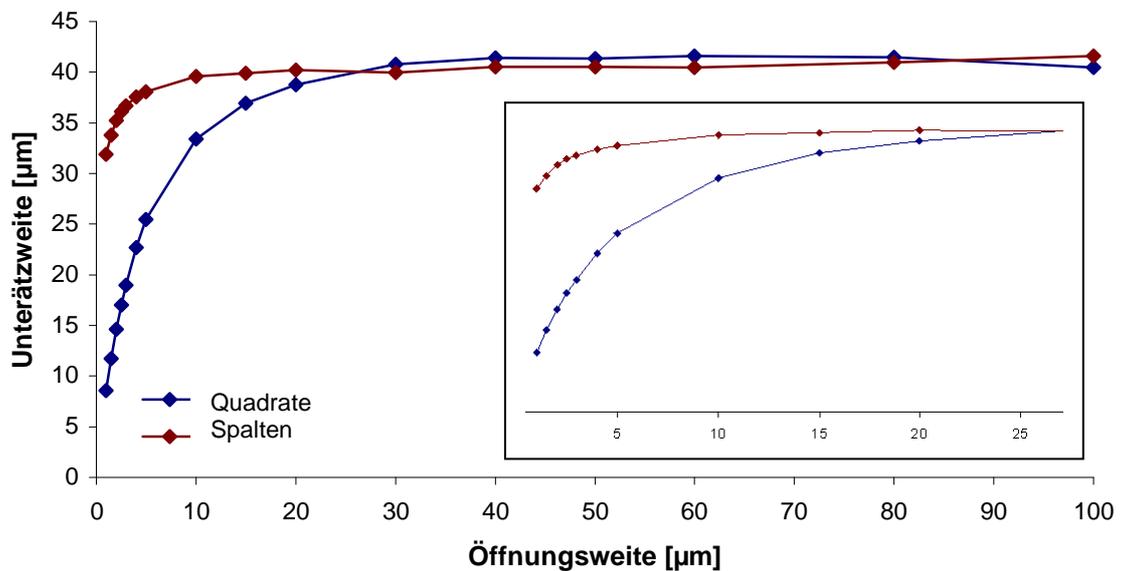


Abbildung 24: Vergleich der Unterätzweiten bei Quadraten und Spalten 10-100 μm (200 °C, 15 mbar, 20 Minuten).

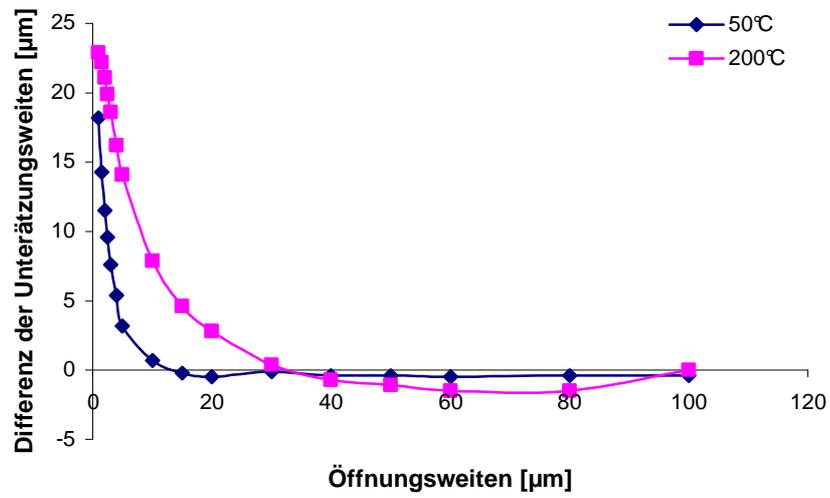


Abbildung 25: Auftragung der Differenz der Unterätzweiten der verschiedenen Öffnungsgeometrien gegen die Öffnungsweiten.

2.8. Ätzen mit ClF_3 -Gasgemischen

Voranehend ist reines ClF_3 als Ätzgas verwendet worden. An dieser Stelle folgt die Untersuchung von ClF_3 -Gasgemischen als Ätzgas. Hierfür werden ClF_3 /Argon- und ClF_3 /Sauerstoff-Gemische herangezogen.

2.8.1. ClF_3 /Argon-Gemische

a) Ätzraten

Es wurden Ätzungen mit drei verschiedenen Gasmischverhältnissen durchgeführt und verglichen. Dabei wurden jeweils zwei verschiedene Ätzzeiten gewählt (5 und 15 Minuten) und der Prozessdruck mit 15 mbar und die Temperatur als Raumtemperatur festgehalten.

Vergleicht man die Gemische untereinander, so ist ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen ClF_3 -Anteilen und der Ätzrate festzustellen (Abb. 26). Erwartungsgemäß ist die Ätzrate bei einer Dauer von 15 Minuten höher als bei einer Ätzdauer von 5 Minuten.

Die Verdünnung des Ätzgases mit Argon verursacht also eine lineare Reduzierung der Ätzraten um den Faktor $(\Delta X\%_{\text{ClF}_3}/6)$. Der Grund hierfür liegt in der Erniedrigung der Molekülzahl des Ätzgases bzw. dessen Stoßwahrscheinlichkeit mit den Ätzöffnungen. Wenn man die absolute Zahl der Partialdrücke von ClF_3 berücksichtigt (13.6 mbar für 10:1, 12.5 mbar für 5:1 und 7.5 mbar für 1:1), so ist festzustellen, dass der Faktor der Reduzierung des Ätzvorgangs dem Verdünnungsfaktor entspricht.

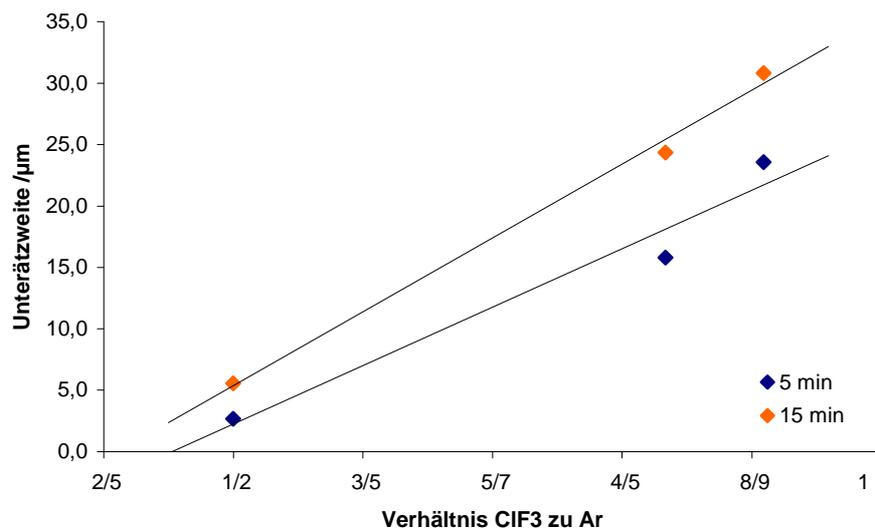


Abbildung 26: Unterätzweiten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Gase Argon und ClF_3 bei 5 und 15 Minuten Ätzdauer.

b) Einfluss der Öffnungsarten auf das Ätzen

Zur Untersuchung des Einflusses der Öffnungsgeometrie auf das Ätzverhalten wurden Quadrate und Spalte betrachtet. Da die größte Ätzunterweite im Mischungsverhältnis von 10:1 vorzufinden ist und in der Praxis eine stärkere Verdünnung unwahrscheinlich ist, wird dieses Gasverhältnis hier betrachtet. Weiterhin sind hier die geringsten Messfehler zu erwarten.

Für die beiden Ätzzeiten von 5 bzw. 15 Minuten sind die Ätzraten für Öffnungsgrößen von 5 bis 100 μm gleich. Unterhalb der Öffnungsweite von 5 μm sind die Werte für die Unterätzung unterschiedlich (Abb. 27 für 5 Minuten). Während die Unterätzung bei den spaltförmigen Öffnungen fast konstant bleibt, sinken die Werte für die quadratischen Öffnungen. Das Gasgemisch zeigt also ein analoges Verhalten wie reines Chlortrifluorid. Bei kleinen Öffnungsweiten beginnt der Gasaustausch diffusionskontrolliert zu werden

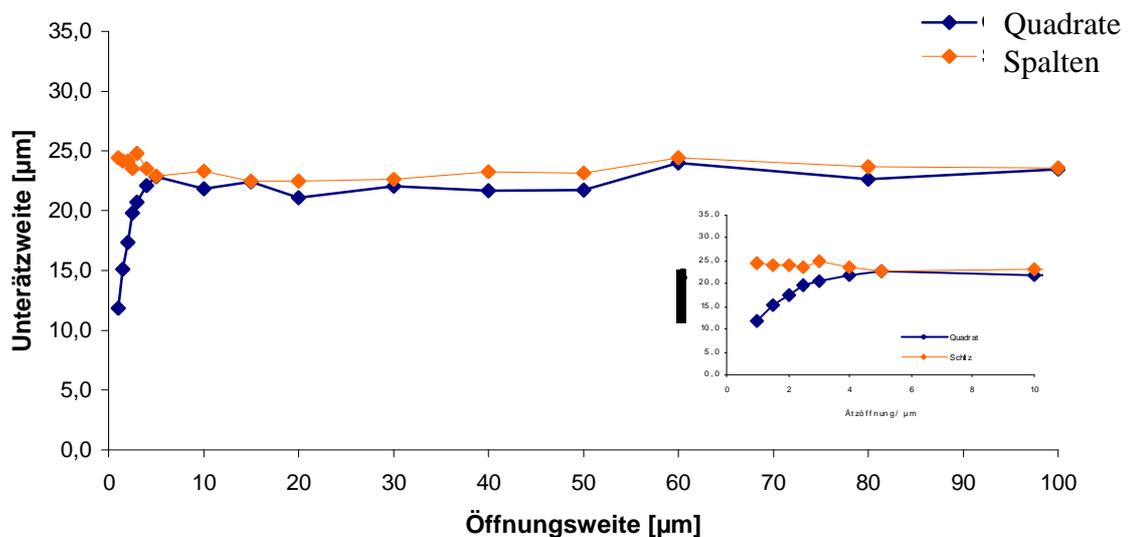


Abbildung 27: Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsgeometrie bei ClF_3 -Argon-Gasgemisch (15 mbar, RT, 5 Minuten).

2.8.2. ClF_3 /Sauerstoff-Gemische

a) Ätzzraten

Auch bei dieser Untersuchung werden drei verschiedene Gasverhältnisse in ihren Ätzzraten geprüft. Die Gasverhältnisse wurden genauso wie bei den ClF_3 /Argon-Gemischen gewählt (1:1, 5:1 und 10:1). Die Ätzdauer wurde ebenfalls für jedes Gasverhältnis mit 5 und 15 Minuten festgelegt und der Prozessdruck mit 15 mbar bei Raumtemperatur festgehalten.

Der Vergleich der Unterätzweiten bei einer Dauer von 5 bzw. 15 Minuten im Zusammenhang mit den gewählten Gasverhältnissen zeigt auch hier jeweils einen linearen Zusammenhang (Abb. 28). Die Ätzzraten bei einer Dauer von 15 Minuten steigen mit zunehmendem Anteil des Ätzzgases deutlich stärker an als bei einer Ätzdauer von 5 Minuten. Weiterhin ist eine stärkere Streuung der Ätzzraten bei höheren Drücken zu beobachten. Die Verdünnung des Ätzzgases mit Sauerstoff verursacht also auch hier eine Reduzierung der Ätzzraten, allerdings in einem wesentlich stärkeren Maß als das bei ClF_3 /Argon-Gemischen der Fall war.

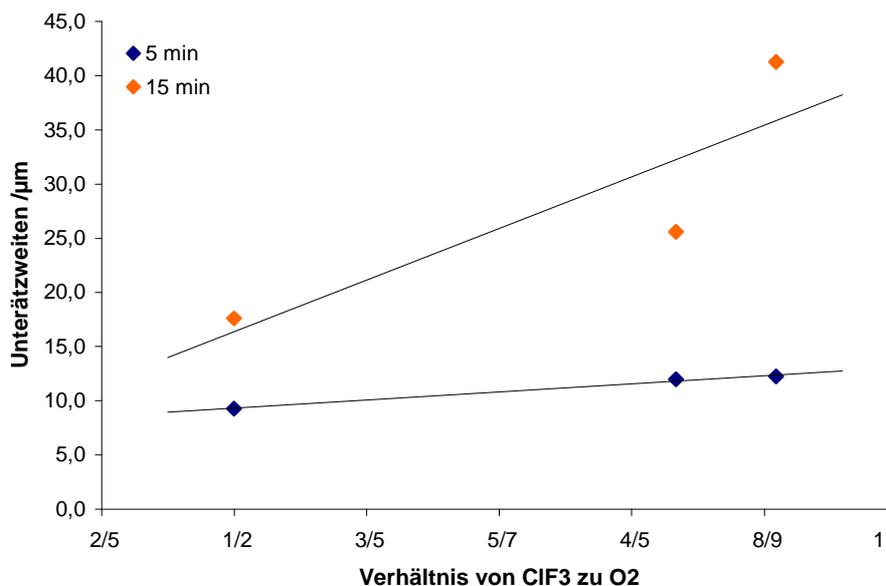


Abbildung 28: Unterätzweiten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Gase Sauerstoff und ClF_3 bei 5 und 15 Minuten Ätzdauer.

Eine weitere Auffälligkeit bei den Ätzungen mit ClF_3 /Sauerstoffgemischen ist in Abbildung 29 wiedergegeben. Die Ätzfronten weisen eine inhomogene (ausgefrante) Struktur auf. Eine Analyse der Ätzfront ergab, dass sie sauerstoffhaltig ist. Offenbar kommt es während des Ätzzvorganges auch zu einer Reaktion zwischen Silicium und Sauerstoff. Daraus resultierendes Oberflächen- SiO_2 hat dann die Wirkung einer lokalen Maske, was eine

inhomogene Ätzfront zur Folge hat. Diese Annahme wird dadurch untermauert, dass die Inhomogenitäten der Ätzfront deutlich mit höherem Sauerstoffanteil zunehmen.

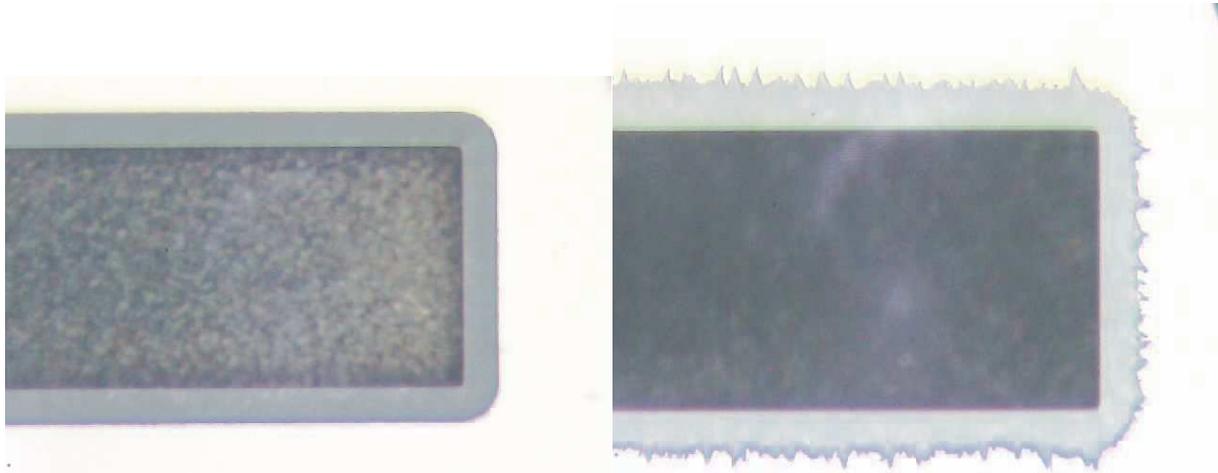


Abbildung 29: Unterätzung durch $\text{ClF}_3\text{-O}_2$ -Mischung bei Spalten von $80\ \mu\text{m}$ im Verhältnis von 10:1 (links) und im Verhältnis von 5:1 (rechts).

b) Einfluss der Öffnungsweiten auf das Ätzen

Der Einfluss der Öffnungsweiten auf das Ätzverhalten von ClF_3 /Sauerstoff-Gemischen wurde an spaltförmigen Öffnungen der Weiten 1 bis $100\ \mu\text{m}$ und einer Ätzdauer von 5 Minuten analysiert. Wie erwartet, sind die Unterätzweiten bei einem höheren ClF_3/O_2 -Verhältnis größer. Anders als bei reinem ClF_3 sind die Werte für die Unterätzweiten für jedes der Gasverhältnisse nicht über dem gesamten Bereich konstant (Abb. 30). Sie sinken vielmehr ab Öffnungsweite von $50\ \mu\text{m}$ bis zu $3\ \mu\text{m}$ kontinuierlich langsam ab, um unerwartet im Bereich von $3\ \mu\text{m}$ bis $1\ \mu\text{m}$ sehr stark anzusteigen.

Führt man dieses Experiment mit einer Ätzdauer von 15 Minuten durch, ist ein ähnliches Ergebnis zu verzeichnen (Abb. 31). Unterhalb der Öffnungsweite von $3\ \mu\text{m}$ steigt die Ätzrate sehr stark an. Oberhalb dieser ist zwar eine Steigerung bis zu der Öffnungsweite von $100\ \mu\text{m}$ zu verzeichnen, aber diese Steigerung verläuft deutlich langsamer. Man kann annähernd von konstanten Ätzraten in diesem Bereich sprechen.

Eine weitere unerwartete Beobachtung wird bei den spaltförmigen Öffnungen kleiner als $3\ \mu\text{m}$ festgestellt. Bei ausreichend langer Ätzdauer ist die Unterätzweite an den Enden der Spalten überproportional ausgeprägt. Die Unterätzung der Spalte erhält die Form einer Hantel (Abb. 32), was im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

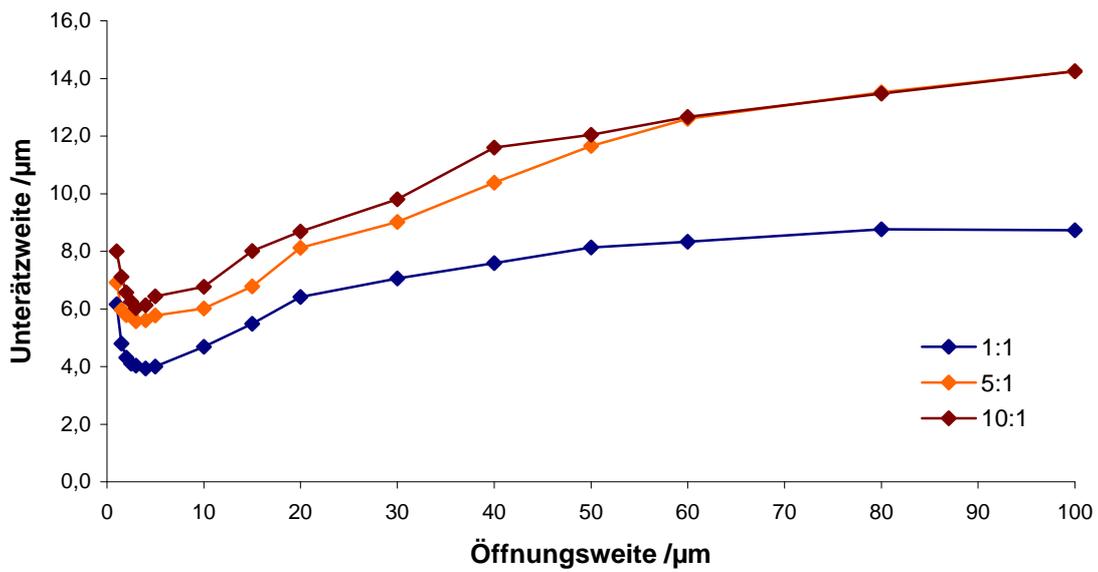


Abbildung 30: Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsweite bei ClF_3 -Sauerstoff-Gasgemisch (15 mbar, RT, 5 Minuten).

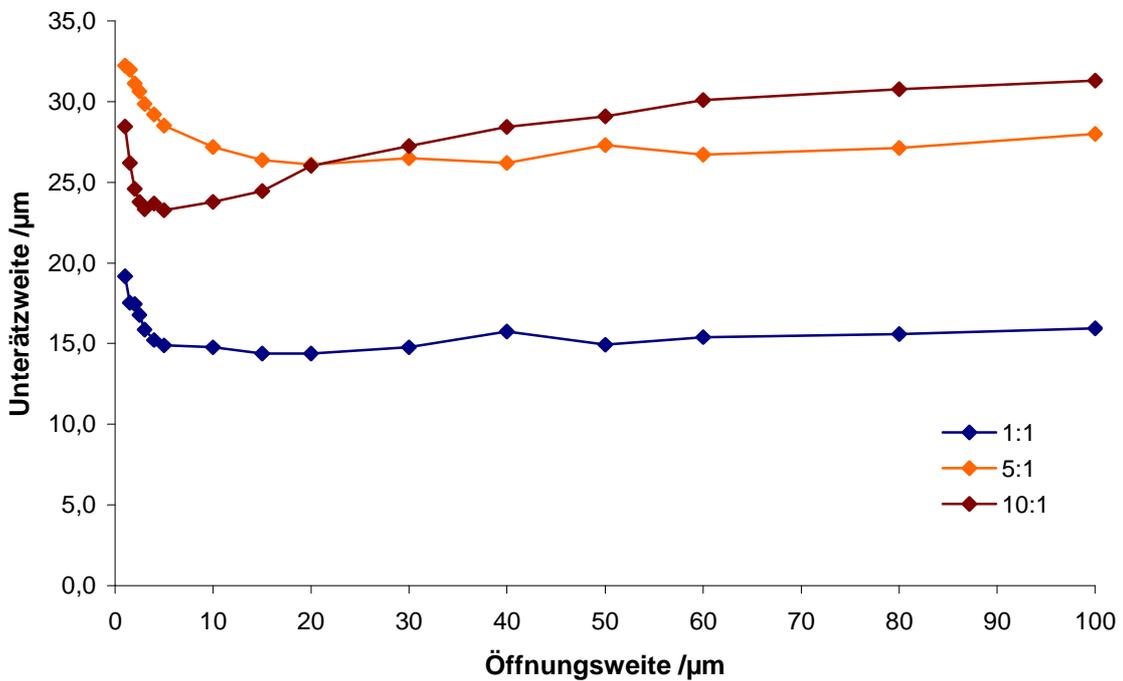


Abbildung 31: Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsweite bei ClF_3 -Sauerstoff-Gasgemisch (15 mbar, RT, 15 Minuten).

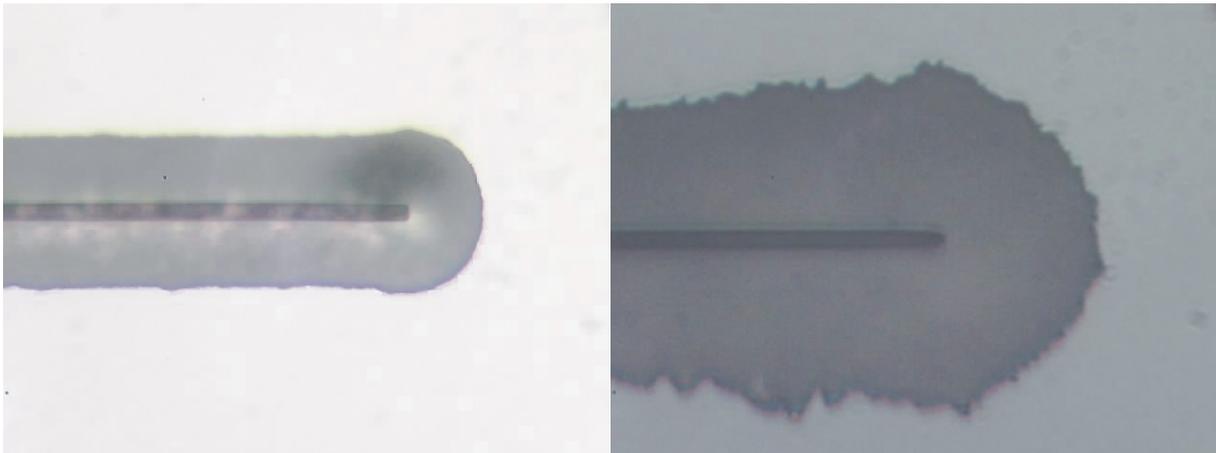


Abbildung 32: Unterätzung von Spalten mit 1 µm Öffnungsweite bei 15 mbar Gasdruck und Raumtemperatur. Links: 10:1 ($\text{ClF}_3:\text{O}_2$), rechts 1:1.

c) Einfluss der Öffnungsgeometrie auf das Ätzverhalten

Das erwähnte Auftreten einer hantelartigen Ätzform bei den spaltförmigen Öffnungen macht bereits einen Einfluss der Öffnungsgeometrie auf das Ätzverhalten deutlich. Für eine systematische Auswertung wurden Unterätzformen bei Gasverhältnissen von 1:1 und 5:1 ausgewertet. Wie aus den Abbildungen 33 und 34 zu entnehmen ist, verlaufen die globalen Unterätzweiten bei beiden Öffnungsarten im Bereich von 4 bis 100 µm relativ konstant und annähernd gleich. Bei Öffnungsweiten unterhalb von 4 µm treten deutliche formbedingte Unterschiede auf. Während die Unterätzung bei den spaltförmigen Öffnungen in Übereinstimmung mit dem bereits unter (b) festgestellten Ergebnis ansteigt, sinkt sie bei den quadratischen Öffnungen stetig ab. Zusätzlich tritt bei den Spalten ein hantelförmiges Ätzbild hervor. Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Auswertung der Ätzform bei den quadratischen Öffnungen wesentlich schwieriger ist, sodass hier keine Aussagen getroffen werden können.

Die globalen Ätzraten weisen ein Ätzverhalten auf, das analog zu dem von reinem Chlortrifluorid ist. Der Grund für das Auftreten der hantelförmigen Ätzbilder bei Spalten ist überraschend und schwierig zu erklären. Vermutlich ist eine Erklärung darin zu suchen, dass die durch die Öffnungen gelangten Gasmoleküle in den Enden statistisch weniger die Möglichkeit besitzen, die Öffnungen wieder zu verlassen. Daher erhöht sich an den Enden die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion der Gasmoleküle mit dem Silicium. Allerdings müsste dieser Effekt wieder dadurch kompensiert werden, dass die gebildeten Reaktionsgase nur

schwierig den Raum wieder verlassen können, es sei denn, sie haben die Möglichkeit, an der Oberfläche zu wandern und anderenorts zu desorbieren.

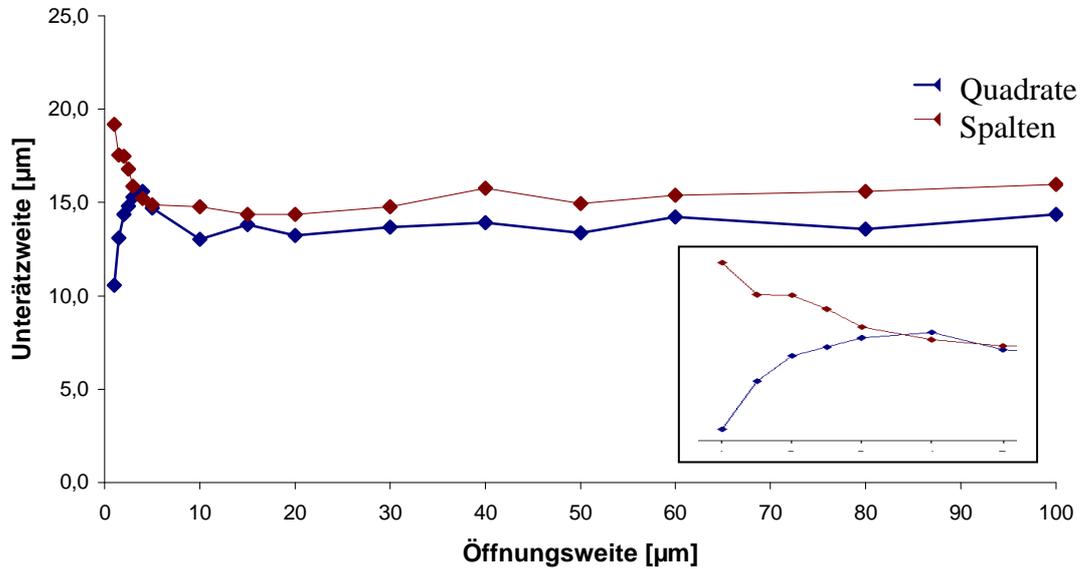


Abbildung 33: Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsgeometrie bei ClF_3 -Sauerstoff-Gasgemisch 1:1 (15 mbar, RT, 5 Minuten).

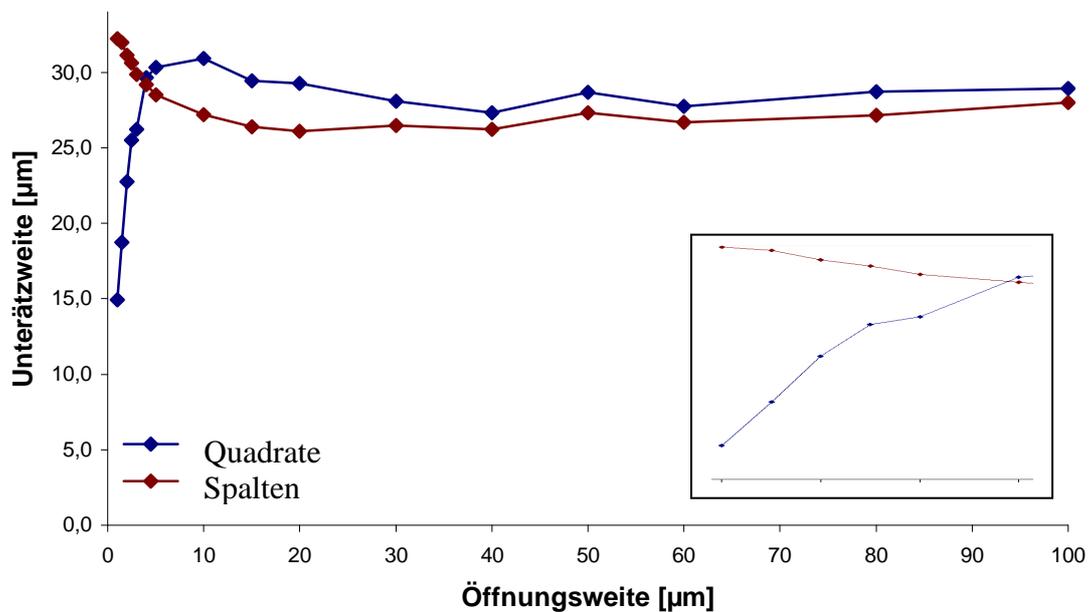


Abbildung 34: Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsgeometrie bei ClF_3 -Sauerstoff-Gasgemisch 5:1 (15 mbar, RT, 5 Minuten).

3. Cyclopentasilan

Unter den cyclischen Siliciumhydriden sind bisher nur Cyclopentasilan (CPS) und Cyclohexasilan (CHS) in Substanz dargestellt worden, während kleinere und größere Siliciumringe nur in Form organischer Derivate mit großen Substituenten bekannt sind^[28]. Cyclische Silane unterliegen wie die Cycloalkane einer Ringspannung. Sie sinkt vom Cyclotrisilan über Cyclotetrasilan zum CPS hin ab. Nur im Falle von CHS ist analog dem Cyclohexan keine Ringspannung gegeben, während diese bei größeren Ringen wieder ansteigt. Die Ursache der Ringspannung liegt in der schlechten Überlappung der s-Orbitale längs der $\sigma\sigma$ -Bindungsachse zwischen den Siliciumatomen. Da Siliciumatome sowie die Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert sind, bilden die Orbitale einen Winkel von 108° zueinander. Der Innenwinkel des Si-Gerüsts beträgt aber bei Cyclotetrasilan 90° und im Cyclotrisilan sogar 60° . Die Winkel der Orbitale müssen sich dementsprechend verändern, um eine Überlappung zu erreichen. Diese Veränderung bedingt die Spannung des Ringes und damit die höhere Energie des Moleküls. Während die Ringspannung bei Cycloalkanen durch den Beitrag der CH-Bindungen teilweise wieder kompensiert wird, ist dies im Falle der Silane durch die SiH-Bindung nicht in gleichem Maße möglich, da das Siliciumatom einen größeren Radius besitzt als das Kohlenstoffatom.

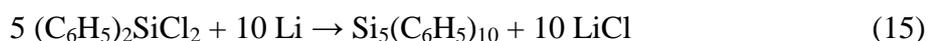
Der Energieinhalt der SiSi-Bindung sinkt als Folge der Winkeländerung im Falle des Cyclotetrakörpers hin zu Cyclotrikörper in gleicher Weise wie im Falle der analogen CC-Bindung. Bei Cyclopropan wird diese Destabilisierung des Moleküls durch die CH-Bindungen teilweise kompensiert, die näherungsweise sp^3 -Hybridorbitale bilden. Bei Cyclotrisilan liegt eher ein sp^2 -Hybridorbital vor, das von einer vergleichbaren Energie ist wie dessen sp^3 -Hybridorbital. Dadurch wird das Gerüst des Cycloalkans gegenüber dem des entsprechenden Cyclosilans energieärmer. So erklärt sich, dass Cyclotrisilan mit einer Ringspannung von 159 kJ/mol deutlich instabiler ist als Cyclopropan mit einer Ringspannung von 117 kJ/mol. Der Wert für Cyclotetrasilan ist allerdings mit 59 kJ/mol wider Erwarten geringer als für den Kohlenstoffvertreter mit 113 kJ/mol.

Decaphenylcyclopentasilan wurde erstmals im Jahre 1921 von *F. S. Kipping* aus Dichlor-diphenylsilan ($SiCl_2Ph_2$) und Natrium dargestellt^[29]. Als Nebenprodukte entstanden hierbei Octaphenylcyclotetrasilan und Dodecaphenylcyclohexasilan. *E. Hengge* und *U. Brychey* haben über den Einschub einer Diphenylsilan-Einheit nach Ringöffnung des Octaphenyl-cyclotetrasilans (Si_4Ph_8) ebenfalls das Decaphenylcyclopentasilan herstellen können^[30].

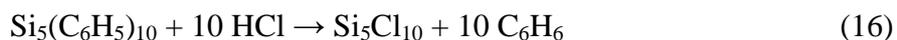
3.1. Synthese von Cyclopentasilan

Cyclopentasilan ist das erste cyclische Silan, das im Jahre 1973 von *E. Hengge* und *G. Bauer* aus Decaphenylcyclopentasilan über das Decabromcyclopentasilan ($\text{Si}_5\text{Br}_{10}$) hergestellt worden ist^[16]. In dieser Arbeit wurde das Decaphenylcyclopentasilan zu Decachlorcyclopentasilan ($\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$) als Zwischenstufe umgesetzt.

Die Darstellung des Cyclopentasilans verläuft über eine dreistufige Synthese. Zunächst wird Dichlordiphenylsilan (Ph_2SiCl_2) mittels Lithium in Anwesenheit von Hexaphenyldisilan als Katalysator zu Decaphenylcyclopentasilan umgewandelt:



Ohne diesen Katalysator würde ein Polymer entstehen. Das Decaphenylcyclopentasilan wird nach Reinigung in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid in Benzol als Katalysator mit Chlorwasserstoff vollständig in das entsprechende Decachlorcyclopentasilan überführt:



Das entstandene Decachlorcyclopentasilan wird in einem dritten Schritt mit Lithiumaluminiumhydrid zum Cyclopentasilan hydriert:



Diese Synthesemethode von Cyclopentasilan gelingt nach entsprechender Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 40% und man erhält auf dieser Weise das Produkt im Gramm-Maßstab. Die Herausforderung der Synthese besteht in der Isolierung des CPS aus der letzten Stufe. Die etherisch-benzolische Lösung wird dabei zunächst *in vacuo* eingeeengt und vom Feststoff getrennt. Das erhaltene Öl wird durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Cyclopentasilan ist eine farblose klare Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von $-10.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Sie ist mit Benzol mischbar und an der Luft selbstentzündlich.

Das Molekül besitzt eine Halbsesselkonformation der Symmetrie C_s . Es enthält nur eine Spiegelebene in der xy -Ebene ($\Gamma_{\text{vib}} = 26\text{A}' + 13\text{A}''$). Das Raman-Spektrum des Cyclopentasilans ist in Abbildung 35 dargestellt und die entsprechenden Schwingungsfrequenzen in Tabelle 6 aufgeführt.

Bei Raumtemperatur geht diese Konformation ohne Energieaufwand über die Symmetrie C_2 (Twistkonformation) in die entgegengesetzte Halbsesselkonformation über. Im Zustand der Halbsesselkonformation sind die Siliciumkerne magnetisch nicht äquivalent. Die schnelle Konformationsänderung führt hier im NMR-Spektrum ebenso wie bei Decaphenylcyclopentasilan zur Detektierung eines Mittelwertsignals. Für die H-gekoppelten Siliciumkerne wird ein Triplett bei -106.04 ppm gemessen (Lit. ^[30]: -105.53 ppm). Die Protonen ergeben ein Singulett bei 3.43 ppm (Lit. ^[31]: 3.46 ppm).

Zur Bestimmung der Reinheit des CPS wurde die Raman-Spektroskopie herangezogen. Diese erlaubt eine schnelle Untersuchung der Flüssigkeit und Bestimmung der Verunreinigungen (Benzol), ohne die Probe umfüllen zu müssen. Durch Erstellen einer Konzentrationsmessreihe mit definierten eingewogenen Mengen an Benzol in CPS kann eine Kalibrationsgerade erstellt werden, über die der Grad der Verunreinigung problemlos bestimmt werden kann. Beim Raman-Effekt streuen Moleküle unterschiedlicher Verbindungen unterschiedlich stark. Die Nachweisgrenze hängt von dem Streuvermögen der jeweiligen Verbindungen ab. Zur möglichst genauen Bestimmung werden daher die Raman-intensivsten Linien herangezogen. Für die Berechnung der Konzentrationen wird hier die sehr intensive Linie der SiH-Valenz des Cyclopentasilans bei $\tilde{\nu} = 2135 \text{ cm}^{-1}$ als Bezugslinie herangezogen. Das Pendant ist die Linie der CH-Valenz des Benzols bei $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$.

Die Geradengleichung für den Grenzbereich bis 3% Benzol ist mit $y = I_{3062}(\text{rel}) = 8 \cdot 10^{-4} x$ mit $y =$ relative Intensität der Linie bei 3062 cm^{-1} und $x =$ einkondensierter Massenanteil an Benzol in Gewichtsprozent gegeben. Umgerechnet ergibt sich:

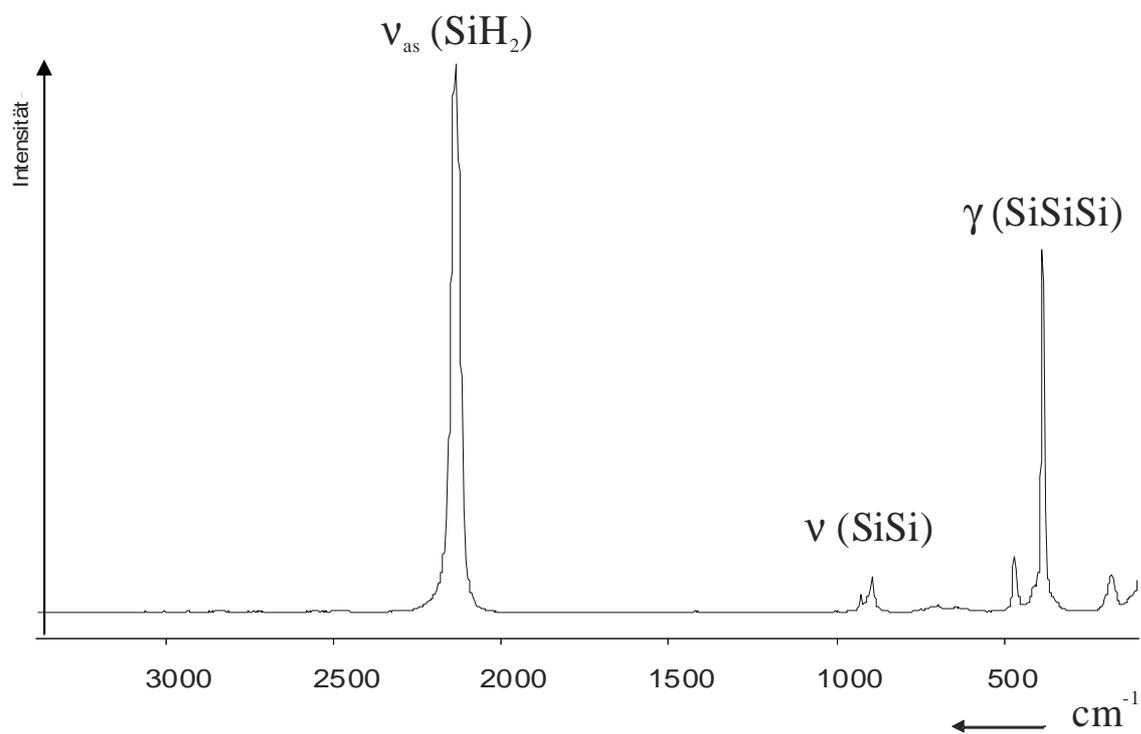
$$x [\text{Gew \%}] (\text{Benzol}) = I_{3062}(\text{rel}) * 1250 \quad (18)$$

Der Verlauf der Intensitätsänderung der CH-Valenz im Vergleich zur SiH-Valenz ist in Abb. 36 gezeigt.

Eine genaue und zuverlässige Methode der Reinheitsbestimmung ist für weitere Untersuchungen notwendig, die noch andauern. So wird beispielsweise vermutet, dass die Verbrennungsenthalpien von CPS nicht korrekt sind, weil sie auf unvollständiger Verbrennung beruhen. Weiterhin ist CPS derzeit eine Schlüsselsubstanz für die Erforschung der Abscheidung von polykristallinem Silicium aus der flüssigen Phase.

Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $c\text{-Si}_5\text{H}_{10}$.

Raman	Raman ^[32]	Zuordnung ^[33]
2136	2135	A'' : $\nu_{\text{as}} \text{SiH}_2$
920	926	unbestimmt
891	893	A'' : νSiSi
700	700	unbestimmt
	635	
475	464	A' : γSiSiSi
	408	
384	382	A' : $\gamma + \tau \text{SiSiSi}$
176	175	A'' : $\gamma + \tau \text{SiSiSi}$

**Abbildung 35:** Raman-Spektrum von Cyclopentasilan.

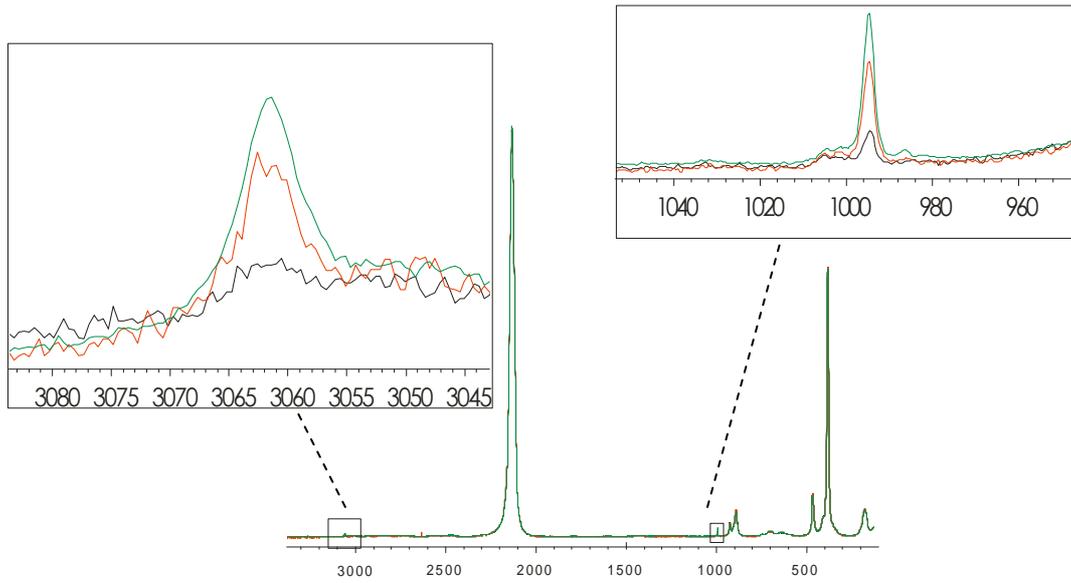


Abbildung 36: Raman-Spektrum für Benzolkonzentrationen in CPS mit den Banden bei 3062 und 994 cm^{-1} .

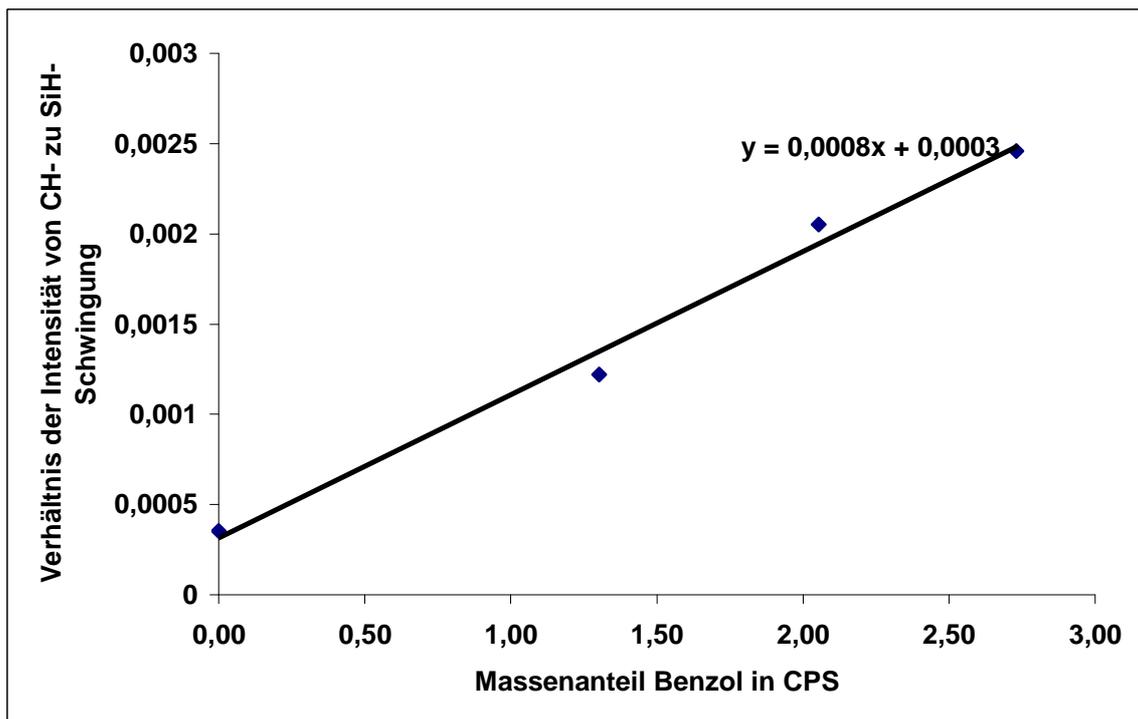


Abbildung 37: Intensitätsverhältnis der Ramanlinien von CPS (2135 cm^{-1}) und Benzol (3062 cm^{-1}).

3.2. Decachlorcyclopentasilan

Die Chlorierung von Decaphenylcyclopentasilan wird mit Chlorwasserstoff durchgeführt. ^[34]

Die Reaktion findet in einem Glaskolben in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid als Katalysator bei 65 °C in Benzol vollständig statt. Dabei werden alle Phenylliganden gegen Chlor ausgetauscht. Vorversuche haben gezeigt, dass diese Reaktion in einem Edelstahlreaktor nicht zum gewünschten Ergebnis führt. Wahrscheinlich wirkt sich das Nickel des Edelstahls sehr nachteilig aus. Es ist bekannt, dass Nickel unter Wärmeeinwirkung Reaktionen mit den Elementen der vierten Hauptgruppe unter Bildung von Tetreliden eingeht. ^[35]

Decachlorcyclopentasilan ist ein wachsartiger Feststoff, der nicht über längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert werden sollte. Die Charakterisierung und Reaktionskontrolle erfolgte hier massenspektroskopisch.

Für Decachlorcyclopentasilan wird im Massenspektrum ein sukzessiver Abbau des Moleküls in SiCl₂-Einheiten erwartet, die letztlich zu Si und Cl weiter zerfallen, wobei der M⁺-Peak bei 494 m/Z zu erwarten ist. Dementsprechend werden die Peaks 396 m/Z für Si₄Cl₈, 296 m/Z für Si₃Cl₆, 198 m/Z für Si₂Cl₄ und 98 m/Z für SiCl₂ ebenfalls erwartet. Der gemessene M⁺-Peak entspricht dem erwarteten Isotopenmuster. Weiterhin werden alle zu erwartenden Fragmente des Moleküls detektiert.

Tabelle 7: Massenspektrum von *c*-Si₅Cl₁₀.

m/z	Intensität %	Zuordnung	Isotopomer
494	5	Si ₅ Cl ₁₀	Si ₅ ³⁵ Cl ₈ ³⁷ Cl ₂
396	14	Si ₄ Cl ₈	Si ₄ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂
296	14	Si ₃ Cl ₆	Si ₃ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl
198	4	Si ₂ Cl ₄	Si ₂ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl
98	3	SiCl ₂	Si ³⁵ Cl ₂
63	30	SiCl	Si ³⁵ Cl
36	100	Cl	
28	3	Si	

3.3. Decaphenylcyclopentasilan

Die Synthese von Decaphenylcyclopentasilan gelingt mit einer Ausbeute von 48% nach Aufarbeitung. Decaphenylcyclopentasilan ist ein farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 300 °C. Es ist leicht löslich in Benzol, Cyclohexen, Kohlenstoffdisulfid, Dichlormethan, 1,4-Dioxan und THF. Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -33.7 ppm chemischer Verschiebung (-34.41 ppm^[36]). Dieses Singulett ist durch die Dynamik der Konformation bedingt.

Cyclopentasilan und dessen Derivate kommen nicht planar vor, sondern liegen als Halbsessel der Symmetrie C_5 vor. Diese Konformation kann aber über die Twistkonformation der Symmetrie C_2 in die entgegengesetzte Halbsesselkonformation übergehen. Der Übergang erfolgt bei Raumtemperatur, also mit geringem Energieaufwand. In der Halbsesselkonformation sind nicht alle Siliciumkerne magnetisch äquivalent. Man müsste daher zwei getrennte Signale beobachten, die jedoch im Zeitfenster des NMR-Experiments mitteln.

Unter Annahme einer C_5 -Symmetrie werden für das Si_5 -Gerüst neun Grundschnwingungen erwartet. Für den Phenylring werden 24 Grundschnwingungen erwartet, 15 Schnwingungen für die CH-Bindungen und neun für das C_6 -Gerüst des Rings.^[37] Die Zuordnung der Schnwingungsspektren erfolgt anhand von Literaturwerten für den Phenylliganden^[38], Phenylsilan^[39], Cyclopentan^[40], Cyclopentasilan sowie Decaphenyl-/Decamethylpentagerman.^[33, 37] Die Schnwingungsspektren sind in Abb. 38 wiedergegeben und die charakteristische Banden in Tab. 8 aufgelistet.

Im Raman-Spektrum tritt bei 3052 cm^{-1} die Linie der symmetrischen Schnwingungen der CH-Bindungen auf. Die Linie bei 1586 cm^{-1} und die Bande bei 1583 cm^{-1} repräsentieren die antisymmetrische Deformation des Phenylringes. Die ρ -Schnwingungen des Phenylringes treten bei 1482 cm^{-1} auf. Die symmetrischen Schnwingungen des Phenylringes sind bei 1089 cm^{-1} gegeben, während sich die antisymmetrischen Schnwingungen des Phenylringes bei 1004 cm^{-1} und 998 cm^{-1} zeigen. Bei 733 cm^{-1} liegt eine Bande der symmetrischen CH-Deformation vor. Bei 499 cm^{-1} kann die γ -SiSiSi-Schnwingung beobachtet werden. Die symmetrische Schnwingung der SiSi-Bindungen wird bei 273 cm^{-1} registriert.

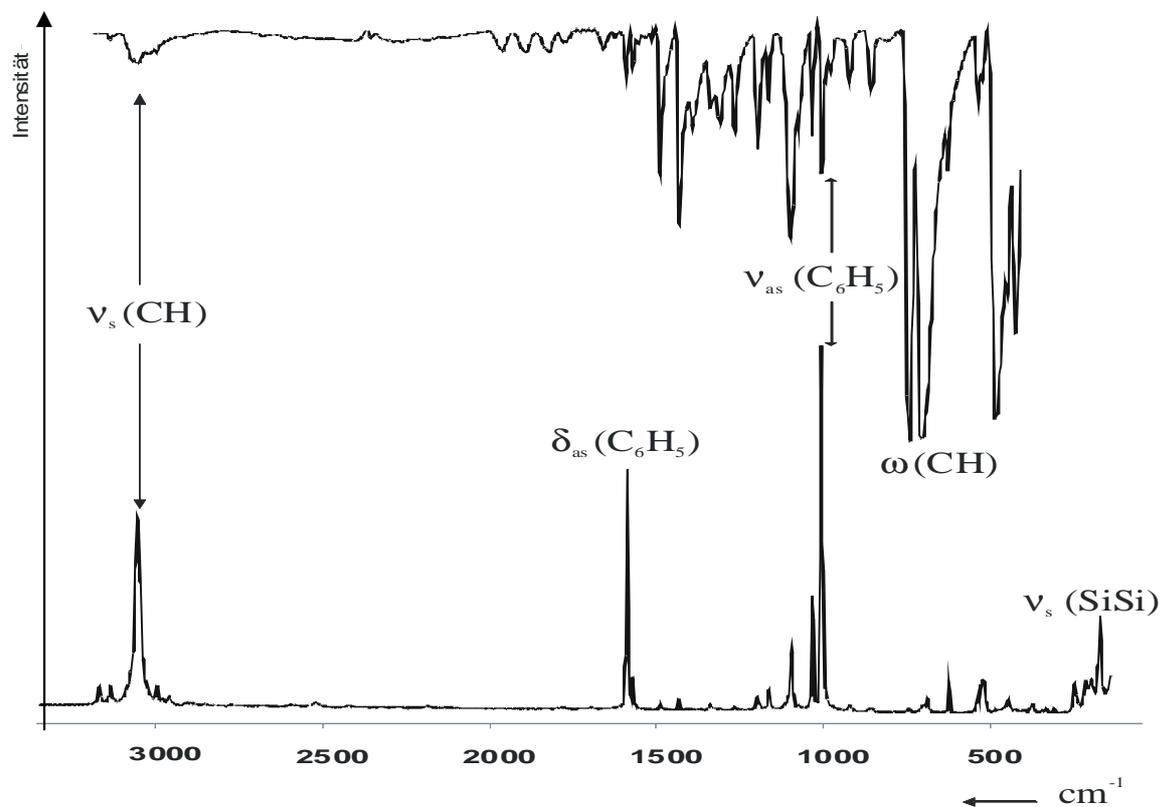


Abbildung 38: IR-/Raman-Spektrum von Decaphenylcyclopentasilan.

Tabelle 8: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $c\text{-Si}_5\text{Ph}_{10}$.

IR	IR ^[41]	Raman	Raman ^[42]	Zuordnungsvorschlag ^{a)}
3057				$A_1 : \nu_s \text{CH} +$ $A_1, A_2 : \nu_{as} \text{CH}$
3048	3040	3052		$A_1 : \nu_s \text{CH}$
1955	1955			Kombinationstöne
1884	1885			Kombinationstöne
1815	1815			Kombinationstöne
1770	1770			Kombinationstöne
1652	1650			Kombinationstöne
1583	1580	1586		$A_1 : \delta_{as} \text{C}_6\text{H}_5$
1565	1565			$B_2 : \nu_{as} \text{C}_6\text{H}_5$

Tabelle 8: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von *c*- $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ (Fortsetzung).

IR	IR ^[41]	Raman	Raman ^[42]	Zuordnungsvorschlag ^{a)}
1482	1480			$A_1 : \rho \text{C}_6\text{H}_5$
1425	1430			$B_2 : \delta \text{C}_6\text{H}_5$
1303	1305			$A' : \nu \text{SiSi}^{\text{b)}$
1257	1262			$B_2 : \rho \text{CH}$
1190	1192			$A_1 : \nu_s \text{CH} + (A' : \nu \text{SiSi}^{\text{b)})?$
1156	1155			$B_2 : \delta \text{CH}$
1090	1092			$A_1 : \delta \text{C}_6\text{H}_5 + \nu \text{SiC}^{\text{c)}$
1025	1025			$A_1 : \delta \text{CH} + (A'' : \nu \text{SiSi}^{\text{b)})$
998	1000	1003.8		$A_1 : \nu_{\text{as}} \text{C}_6\text{H}_5$
969	972	964		$B_1 : \tau \text{CH}$
915	915			$B_1 : \tau \text{CH} + (A' : \nu \text{SiSi}^{\text{b)})$
	890			$A'' : \nu \text{SiSi}^{\text{b)}$
849	850			$A' : \nu \text{SiSi}^{\text{b)}$
733	735	(743)	737	$B_1 : \omega \text{CH}$
	725			
698	699			$B_1 : \gamma \text{C}_6\text{H}_5 +$ $A_1 : \nu_{\text{as}} \text{CH} + \nu \text{SiC}^{\text{c)}$
		648		$A_1 : \delta \text{C}_6\text{H}_5$
		621	618	$B_2 : \nu_s \text{C}_6\text{H}_5$ $A'' : \gamma \text{SiSiSi}^{\text{b)} + \nu \text{SiC}^{\text{e)}$
		538	532	$A' : \gamma \text{SiSiSi}^{\text{b) c)}$
499		518	517	$A' : \gamma \text{SiSiSi}^{\text{b)}$
		442	442	$\nu_{\text{as}} \text{SiSi}^{\text{d)}$
		273	272	$\nu_s \text{SiSi}^{\text{c) e)}$
		245	245	$A' : \gamma + \tau \text{SiSiSi}^{\text{b)}$
		211	210	$B_1 : \delta \text{CH}$
			179	$\delta \text{SiC}^{\text{c)}$
		169	162	$A'' : \gamma + \tau \text{SiSiSi}^{\text{b)}$

a) Alle Zuordnungen mit Hilfe von [38], außer b) [40], c) [37], d) [32], e) [43]

3.4. Verbrennung von Cyclopentasilan

Die Selbstentzündlichkeit von CPS an Luft macht diese Verbindung beispielsweise als Additiv für Rakettreibstoffe interessant. Es ist allerdings nur wenig über die Verbrennungsprodukte, insbesondere mit anderen Oxidationsmitteln, bekannt.

Um den Reaktionsverlauf der Verbrennung von CPS mit den brandfördernden Gasen auszuloten, werden die festen Verbrennungsprodukte eingehend untersucht. Zu diesem Zweck wurde reines CPS mit reinem Sauerstoff, Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO₂ und Distickstoffmonoxid N₂O zur Reaktion gebracht. Bei allen festen Verbrennungsprodukten handelt es sich um farblose Pulver, die in Aceton und Acetonitril nicht löslich sind.

Für die Verbrennung von c-Si₅H₁₀ mit NO bzw. NO₂ wird unter anderem die Bildung von Siliciumnitrid Si₃N₄ erwartet gemäß:



bzw.



Es ist allerdings auch eine andere Reaktion denkbar:



Die Verbrennungen wurden in Polyethylenbeuteln durchgeführt. Nach mehrmaligem Spülen mit den entsprechenden brandfördernden Gasen wurde 1 mmol CPS mit einer Einwegspritze in die Gasatmosphäre, die einen 90-fachen Überschuss an Oxidationsmittel enthält, gesprüht.

Die Verbrennungsreaktionen mit Stickstoffdioxid NO₂ und Stickstoffmonoxid NO sind zusätzlich in einem Erlenmeyerkolben durchgeführt worden, um die Verbrennungsrückstände für Elementaranalysen besser auffangen zu können.

a) Verbrennung mit reinem Sauerstoff

Die Verbrennung von Cyclopentasilan mit reinem Sauerstoff erfolgt zeitverzögert. Bild 1 in Abbildung 39 zeigt den PE-Beutel unmittelbar nach Einführung des CPS innerhalb der ersten Sekunde. Erst in der zweiten Sekunde (Bild 2) kann man die Zündung beobachten. Die Bilder 3 bis 6 zeigen den weiteren Verlauf der Reaktion im Sekundenabstand und geben die Beschädigung des PE-Beutels als unmittelbare Folge der heftigen Reaktion wieder. Als feste Verbrennungsprodukte werden braunes SiO und weißes, flockiges SiO_2 beobachtet.

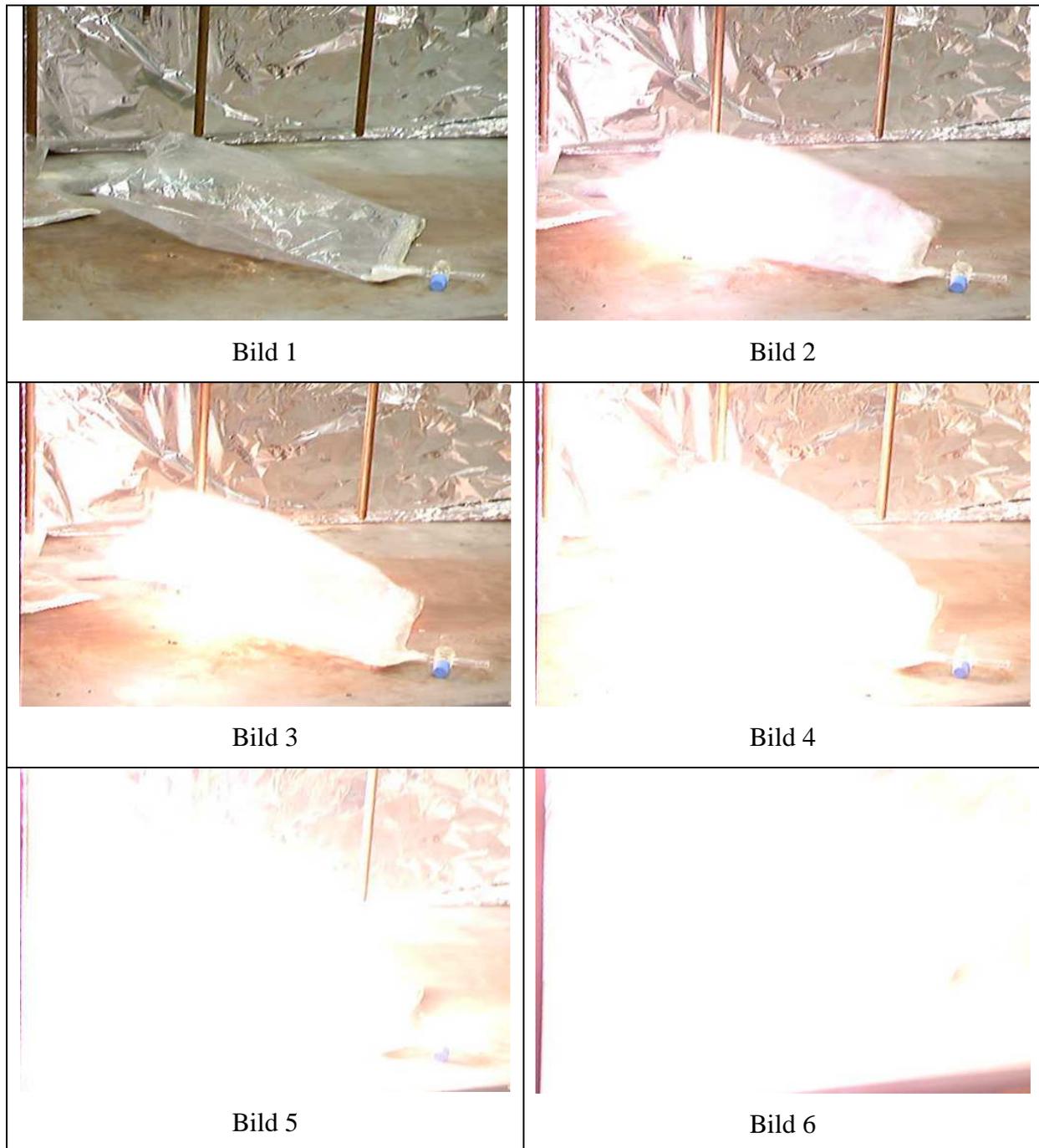


Abbildung 39: *Verbrennungsverlauf von Cyclopentasilan mit reinem Sauerstoff (jedes Bild entspricht einer Sekunde).*

Weiterhin wurde die Reaktion von flüssigem Sauerstoff (LOX) mit CPS in einem Fallhammer-Test durchgeführt. Dieser dient zur Untersuchung von stoßempfindlichen Substanzen bzw. Substanzgemischen. Zu diesem Zweck werden die Substanzen zwischen zwei hartstahlverstärkte Platten gelegt. Anschließend wird ein Bolzen der Massen 1, 5 oder 10 kg auf diese Platten fallen gelassen. Die Energie berechnet sich aus der Masse des Bolzens, der Fallhöhe und der Erdbeschleunigung. Mit dem verwendeten Fallhammer (Abb. 40) kann bis 30 J Energie auf die zu untersuchende Substanz übertragen werden. Wenn Substanzen einen Test mit bestimmtem Energieinhalt mindestens sechsmal ohne Veränderung überstehen, gelten sie als stoßstabil.

Cyclopentasilan reagiert mit der Luft spontan. Um einen Hammertest durchzuführen, muss CPS stabilisiert werden. Bei den Experimenten mit CPS wurde so verfahren, dass CPS im flüssigen Argon dispergiert und anschließend mit flüssigem Sauerstoff versetzt wurde. Hierfür sind 0.25 mL CPS mit Ultraschall in flüssigem Argon suspendiert worden. Diese Suspension ist auf der Vorrichtung der Reaktionsplatte unterhalb des Hammers gebracht worden. Das Argon wird durch flüssigen Sauerstoff ersetzt und der Hammer auf diese Mischung aus gefrorenem CPS und flüssigem Sauerstoff fallen gelassen. Die kinetische Energie des Hammers löst eine heftige Explosion aus. Die Höhe des Bolzens mit 5 kg Masse lag bei 52 cm. Damit wird 25,5 Joule Energie auf die Substanz übertragen. Aus dem Experiment folgt, dass Gemische aus CPS und flüssigem Sauerstoff stoßempfindlich sind.

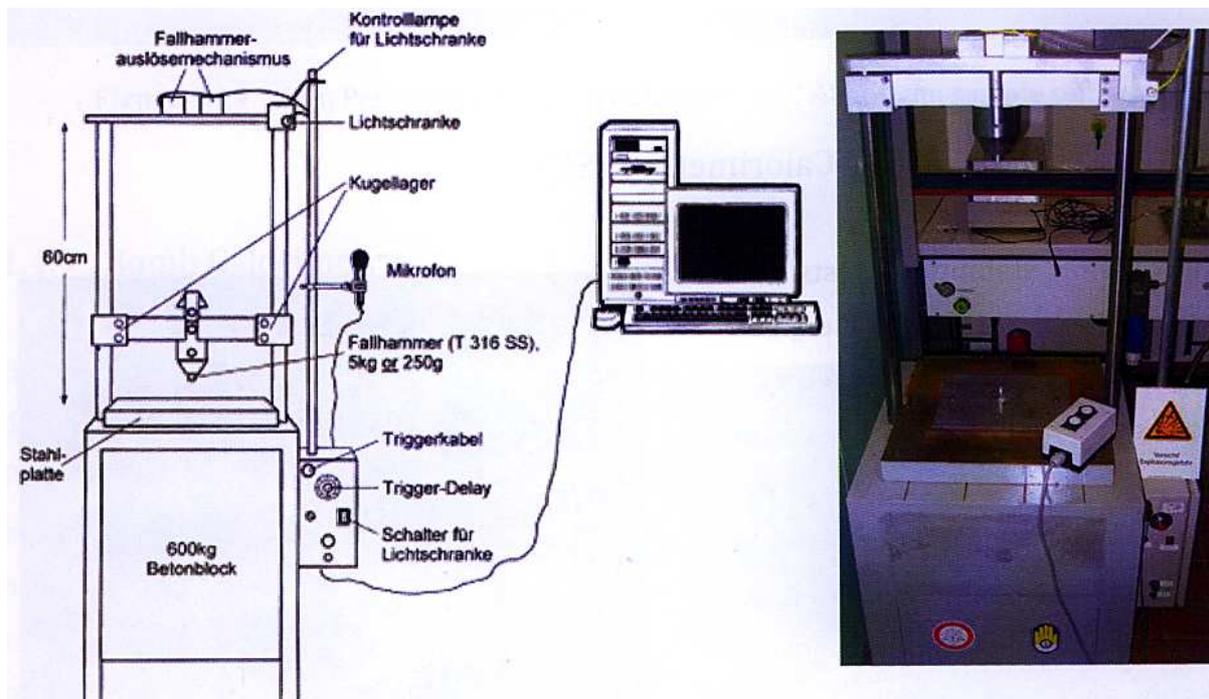


Abbildung 40: Schema und Abbildung des verwendeten Fallhammers.

b) Verbrennung mit Stickstoffdioxid NO_2

Die Verbrennung von Cyclopentasilan mit Stickstoffdioxid erfolgte spontan ohne Verzögerung. Bild 1 in Abb. 41 zeigt die NO_2 -Atmosphäre zum Zeitpunkt der Einführung der CPS-Probe. Es ist bereits ein schwaches Glimmen (roter Kreis) mit dem Beginn des Versprühens von CPS erkennbar. Die Reaktion verläuft sehr schnell, so dass eine Sekunde später im Bild 2 nur noch die Restverbrennung durch die Kamera erfasst wird. Die PE-Folie des Beutels ist, anders als bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff, nicht beschädigt worden (Bild 3 und 4). Der Versuch wurde auch mit NO_2/N_2 -Gemischen mit gleichem Ergebnis wiederholt.



Bild 1



Bild 2



Bild 3



Bild 4

Abbildung 41: *Verbrennungsverlauf von Cyclopentasilan mit NO_2 (jedes Bild entspricht einer Sekunde).*

Ein Vergleich der IR-Spektren der festen Verbrennungsrückstände ist in Abb. 42 und 43 wiedergegeben. Sowohl mit NO_2 als auch mit NO_2/N_2 -Gemischen entsteht offenbar das gleiche Verbrennungsprodukt, bei dem es sich um ein Gemisch aus SiO und SiO_2 und weiteren Komponenten handelt. Die Bildung Si_3N_4 kann unter diesen Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden. Bei den breiten Banden um 3400 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} handelt es sich vermutlich um Schwingungen von Kieselsäuren.

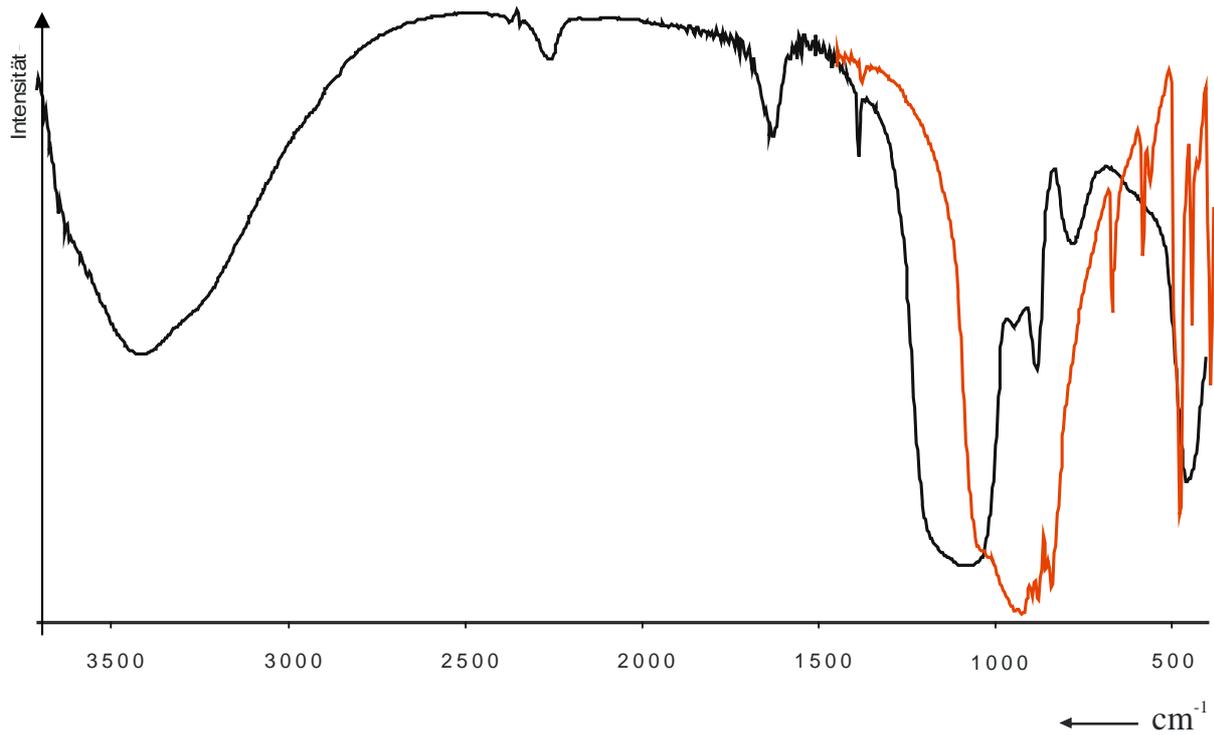


Abbildung 42: IR-Spektrum des Verbrennungsprodukts aus Cyclopentasilan Si_5H_{10} mit NO_2 (schwarz) im Vergleich zu Si_3N_4 (rot).

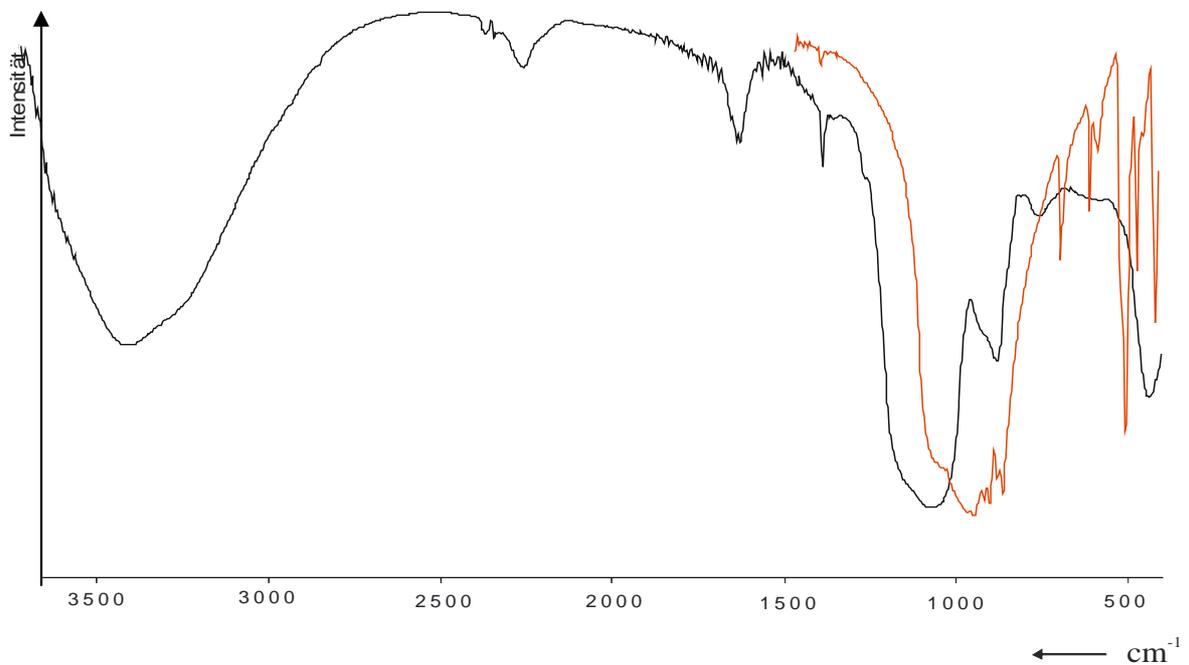


Abbildung 43: IR-Spektrum des Verbrennungsprodukts aus Cyclopentasilan Si_5H_{10} mit NO_2/N_2 -Gemisch (schwarz) im Vergleich zu Si_3N_4 (rot).

c) Verbrennung mit Stickstoffmonoxid NO

CPS reagiert mit reinem Stickstoffmonoxid nur zögerlich. Bei einem Versuch fand die Reaktion mit einer Verzögerung von 17 Sekunden statt. Bild 1 in Abb. 44 zeigt die 16. Sekunde nach dem Versprühen von CPS in den Verbrennungsraum. Bild 2 zeigt den Reaktionsstart. Die Bilder 3 bis 9 zeigen den weiteren Verlauf der Reaktion, wobei der PE-Beutel sich aufbläht. Die PE-Folie des Beutels wird nicht durch die Reaktion beschädigt.

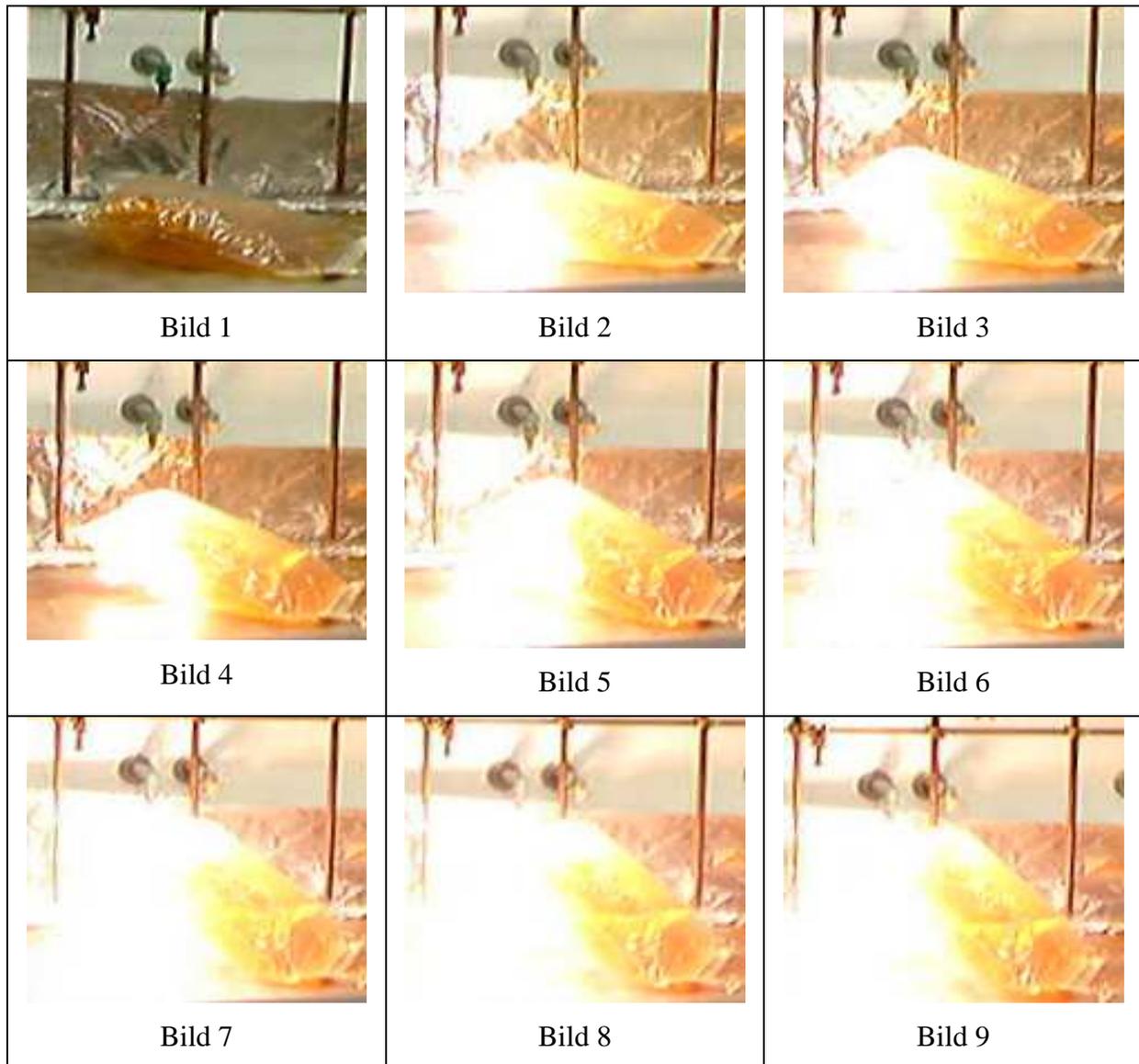


Abbildung 44: *Verbrennungsverlauf von Cyclopentasilan mit NO (jedes Bild entspricht einer Sekunde).*

Das Verbrennungsprodukt von CPS mit Stickstoffmonoxid NO zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem Produkt aus der Verbrennung mit Stickstoffdioxid. Das IR-Spektrum ist in Abb. 45 wiedergegeben. Aus der Elementaranalyse kann man in diesem Fall auf folgendes atomares

Verhältnis schließen: 110 Si : 73.3 H : 1-2 N : 17.6 O. Diese Zusammensetzung zeigt zum einen, dass die Bildung von Si_3N_4 ausgeschlossen werden kann und zum anderen, dass die Verbrennung offensichtlich unvollständig war. Die zu vernachlässigenden Mengen an Kohlenstoff stammen aus den Resten an Benzol, das noch in Spuren in CPS vorhanden war und als Ruß in der Asche vorgelegen haben muss.

Das Atomverhältnis von Wasserstoff zu Silicium in der Asche ist 0.7 : 1, was bedeutet, dass ca. 65% des Wasserstoffs aus CPS zu neuen gasförmigen Produkten umgesetzt wurden. Bei der Versuchsanordnung war ein Abfangen der Gase nicht möglich. Es wird vermutet, dass Wasserstoff und aus den Stickoxiden stammender Sauerstoff zu Wasserdampf umgesetzt wurde und elementare Stickstoff als weiteres Produkt entstanden ist.

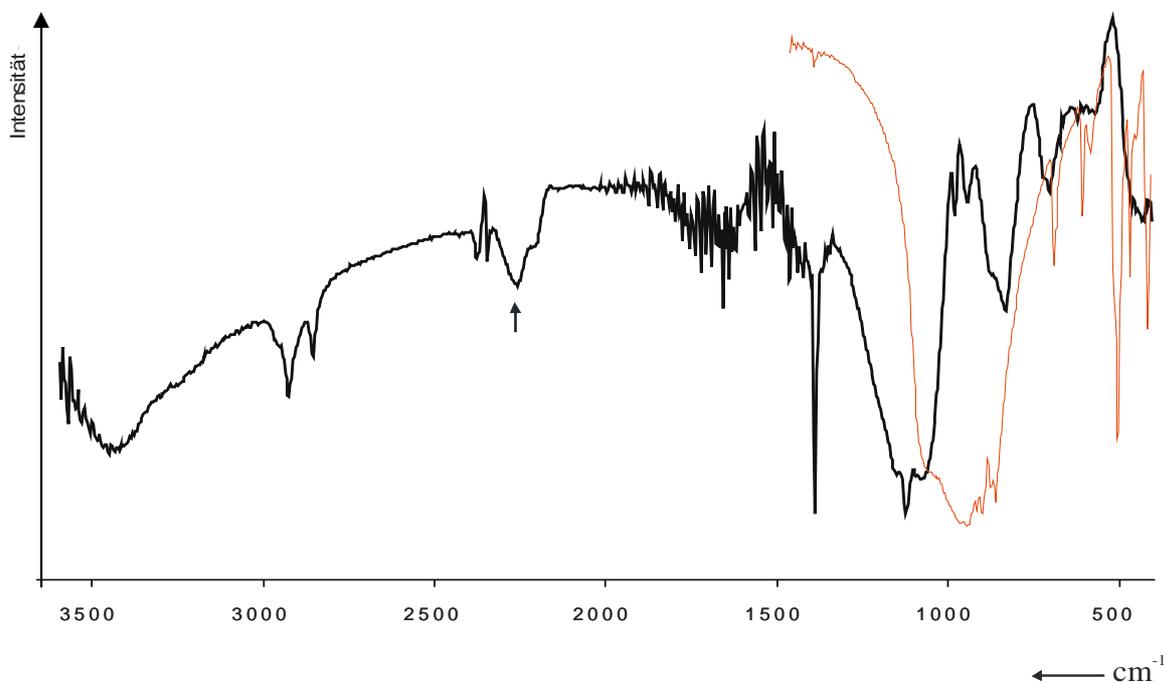


Abbildung 45: IR-Spektrum des Verbrennungsprodukts aus Cyclopentasilan Si_5H_{10} mit NO im Vergleich zu Si_3N_4 (rot).

Zusammenfassend lässt sich das Verbrennungsverhalten wie folgt beschreiben: Während CPS unmittelbar mit Stickstoffdioxid reagiert, ist die Reaktion mit reinem Sauerstoff zeitverzögert. Deutlicher wird die kinetische Hemmung bei der Verbrennungsreaktion von CPS mit Stickstoffmonoxid. Hier vergehen 17 Sekunden, bis die Reaktion einsetzt. Mit Distickstoffmonoxid reagiert CPS innerhalb von 30 Sekunden nicht. Der Versuch wurde dann abgebrochen.

Die Verbrennungsrückstände von CPS mit den Stickstoffoxiden enthalten immer noch bis zu ca. 35% Wasserstoff. Unter veränderten Bedingungen wie z.B. höherer Reaktionstemperatur

könnte eine vollständige Verbrennung zu SiO_2 erreicht werden. Die sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte aus den Verbrennungen von CPS mit Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid könnten darauf ein Hinweis sein. Während die Reaktion mit Stickstoffdioxid spontan verläuft, erfolgt die Reaktion mit Stickstoffmonoxid wesentlich langsamer. Dies bedeutet, dass im Falle von Stickstoffdioxid eine wesentlich höhere Reaktionstemperatur vorgeherrscht haben könnte und diese zu einer besseren Verbrennung geführt hat.

4. Kettenaufbaureaktionen

4.1. Silanide

Neben der Kupplungsmethode mittels Lithium oder Magnesium in einem Wurtz-Analogen, die bereits bei der Synthese des Cyclopentasilans angewandt wurde, können Si-Si-Bindungen auch durch nukleophile Substitution geknüpft werden. Diese Substitution lässt sich mit Hilfe von Silaniden verwirklichen, die eine Verlängerung der Ketten um mindestens eine Si-Einheit bewirken. Durch diese Reaktionen sind Siliciumhydride oder deren organische Derivate zugänglich.

Schematisch lassen sich die Reaktionen mit Kaliumsilanid wie folgt beschreiben:

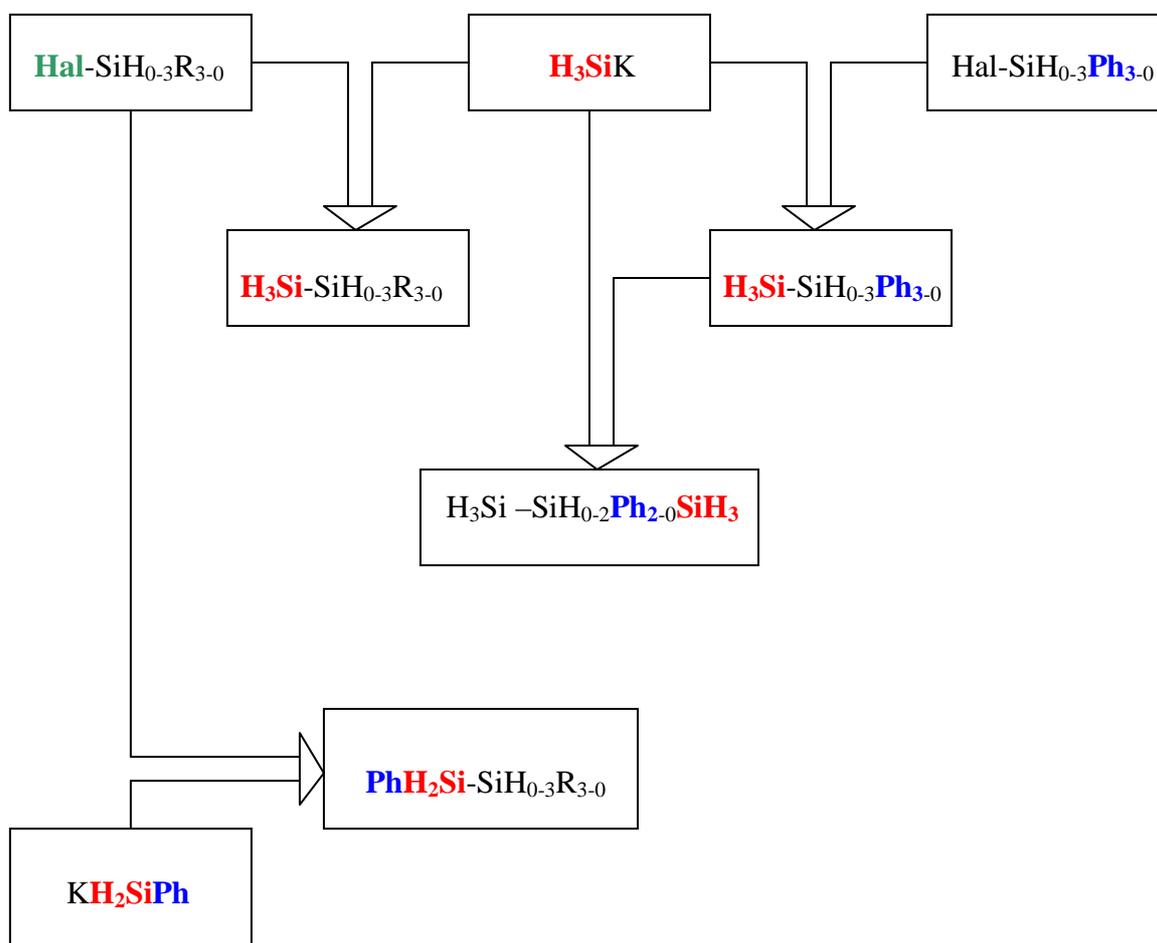


Abbildung 46: Schema der Synthesewege mit Silanid als Silylierungsagens.

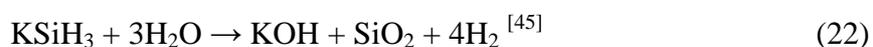
4.1.1. Kaliumsilanid KSiH_3

Silanide können als nukleophiles Agens zur Silylierung verwendet werden. Das Kaliumsilanid (KSiH_3) ist erstmals im Jahre 1961 von *Ring* und *Ritter* aus einer Kalium-Natrium-Legierung und Monosilan SiH_4 in Monoglyme (Ethylenglykoldimethylether) bei tiefen Temperaturen dargestellt worden.^[44] Obwohl die Reaktionsdauer zwei Monate betrug, zeigt die Ausbeute von ca. 75% diesen Reaktionsweg dennoch als eine mögliche praktikable Syntheseroute. Die Durchführung der Reaktion bei 20 °C durch *Amberger* und Mitarbeiter erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit bei bleibend guter Ausbeute.^[45] Weitere Verbesserungen durch *Fehér* und *Sundermeyer* führten zu einer weiteren Verkürzung der Reaktionszeit.^[46-55] *Sundermeyer* beschreibt eine kontinuierliche Darstellung des Kaliumsilanids mit nahezu vollständigem Umsatz^[48], in deren Verlauf das Monosilan kontinuierlich in die Lösung aus Monoglyme und dispergiertem Kalium eingeleitet wird. Der Überschuss an Monosilan und entstehendem Wasserstoff wird laufend entfernt. Dadurch wird die Bildung von Kaliumhydrid unterbunden.

In dieser Arbeit wird das Kaliumsilanid in einem Edelstahlreaktor, also einem geschlossenen System, dargestellt. Dazu wird zunächst der Reaktor mit der entsprechenden Menge an Monoglyme und Kalium beschickt. Anschließend wird das Monosilan kondensiert. Die Umsetzung des Kaliums mit Monosilan erfolgt bei 70 °C mit einer hohen Ausbeute von 67% innerhalb weniger Stunden. Bei dieser Reaktionsführung ist außer dem Kaliumsilanid (KSiH_3) kein anderes Silanid gebildet worden.

Die Bildung von KSiH_3 in der orange gefärbten Lösung wurde NMR-spektroskopisch belegt durch die Registrierung eines Quartetts im ^{29}Si -NMR-Spektrum für die SiH_3 -Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -164.43$ ppm (-164.5 ppm in Monoglyme^[49] bzw. -165 ppm in HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid)^[50]). Das ^1H -NMR-Spektrum weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 1.87$ ppm (Singulett, Lit.: 1.17 ppm^[50]). Die aus den Si-Satelliten errechnete Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiH}} = 75.9\text{Hz}$ liegt in guter Übereinstimmung mit der Literatur, die einen Wert von 76.2 Hz in Monoglyme angibt^[49]. Die ermittelte Protonenverschiebung steht ebenfalls mit dem Literaturwert bei 1.17 ppm im Einklang^[50].

Die Ausbeute des Kaliumsilanids ist volumetrisch gemäß der Reaktion:



bestimmt werden.

4.1.2. Natriummonosilanid und höhere Natriumsilanide

Natriumsilanid wird analog KSiH_3 aus Monosilan durch Reaktion mit Natrium in einem Edelstahlreaktor in Monoglyme dargestellt. Die entstehende Lösung ist intensiv orange gefärbt und kann unter Schutzgas längere Zeit aufbewahrt werden. Anders als im Falle von Kaliumsilanid entsteht aber nicht nur Natriumsilanid, sondern ein Silanidgemisch aus Natriummonosilanid (NaSiH_3), Natriumdisilanid (NaSi_2H_5), Natriumtrisilanid (NaSi_3H_7) und Natriumtetrasilanid (NaSi_4H_9). *Fehér* berichtet ^[53], dass bereits bei -30 °C ein Gemisch aus Natriumsilaniden erhalten wurde, das etwa 50% Natriummonosilanid enthielt. Der Rest bestand aus höheren Silaniden und NaH . Die NaH -Bildung gehe aber mit zunehmender Temperatur und Konzentration zurück.

Das in dieser Arbeit angewendete Darstellungsverfahren bei einer Temperatur von 80 °C und einem Verhältnis von Natrium zu Monosilan von 1 : 1 führt ebenfalls zu höheren Silaniden. Hierbei fällt auf, dass trotz kürzerer Reaktionszeit ein deutlich höherer Gehalt an höheren Silaniden vorliegt als in früheren Arbeiten. Dies bestätigt die Annahme *Lobreyers* ^[54], dass die Temperatur maßgeblich zur Bildung der höheren Silanide beiträgt. Die Zusammensetzung des Gemisches ist aus den NMR-Signalen ermittelt worden und in Tabelle 9 aufgelistet. Die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum der Silanide sind in Tabelle 10 zusammengestellt, wobei die Werte der $^1\text{J}_{\text{SiH}}$ -Kopplung aus den Satelliten ermittelt wurden.

Wie verschiedene Autoren berichten, besteht die Möglichkeit der Verlängerung der Silanidketten, wenn weiteres Monosilan zur Bildung kontinuierlich in die Lösung eingeleitet wird. In dieser Arbeit wird in einer Druckreaktion mit einem einfachen Monosilanüberschuss gearbeitet, um höhere Silanide darzustellen. 64% des Monosilans wurden hierbei umgesetzt und dabei nur sehr wenig NaH gebildet. Alle der vier genannten Natriumsilanide sind gebildet worden. Damit konnte belegt werden, dass die Erhöhung des Drucks zu einer Verlängerung der Ketten der Silanide führt. Auffällig ist dabei, dass die Anwendung des Drucks zur Erhöhung der geradzahligen Silaniden führt, während die ungeradzahligen in fast gleichem Prozentsatz abnehmen (Tab. 11).

Tabelle 9: Zusammensetzung der Natriumsilanid-Lösung nach Reaktion von Natrium mit Monosilan SiH_4 .

Silanid	Gehalt
NaSiH_3	16.6%
$\text{NaSiH}_2\text{SiH}_3$	24 %
$\text{NaSiH}(\text{SiH}_3)_2$	23.4%
$\text{NaSi}(\text{SiH}_3)_3$	36 %

Tabelle 10: Vergleich der ^1H -NMR-Werte des Natriumsilanidgemisches mit der Literatur.

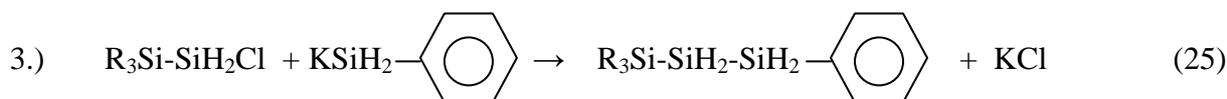
Silanid	δ/ppm	$\delta^{[53]}/\text{ppm}$	$^1\text{J}_{\text{SiH}}/\text{Hz}$	$^3\text{J}_{\text{HH}}/\text{Hz}$
NaSiH_3	2.07 s	1.92 s	86.1 (Lit. ^[53] : 87)	
$\text{NaSiH}_2\text{SiH}_3$	1.73 q	1.67 q		
$\text{NaSiH}_2\text{SiH}_3$	3.82 t	3.68 t		5.5(Lit. ^[53] : 5.6)
$\text{NaSiH}(\text{SiH}_3)_2$	0.96 h	0.93 h		
$\text{NaSiH}(\text{SiH}_3)_2$	3.83 d	3.79 d		5.5(Lit. ^[53] : 5.6)
$\text{NaSi}(\text{SiH}_3)_3$	3.82 s	3.84 s		

Tabelle 11: Zusammensetzung der Natriumsilanidlösung aus der Druckreaktion von Natrium mit Monosilan SiH_4 im Vergleich zu der nach Reaktion bei Normaldruck.

Silanid	Gehalt/%	aus Tab. 10/%	Differenz/%
NaSiH_3	8.5	16.6	- 7.9
$\text{NaSiH}_2\text{SiH}_3$	33.5	24	+ 9.5
$\text{NaSiH}(\text{SiH}_3)_2$	15.6	23.4	- 7.8
$\text{NaSi}(\text{SiH}_3)_3$	42.0	36	+ 6.0

4.1.3. Kaliumphenylsilanid

Kaliumphenylsilanid wurde bisher nur in einer Arbeit von *Fehér, Plichta* und *Guillery* erwähnt.^[55] Die Autoren hatten die Verbindung über die Spaltung der Si-Si-Bindung des Diphenyldisilans Ph-SiH₂-SiH₂-Ph mit einer K-Na-Legierung dargestellt. Es wurden jedoch keine Angaben weder zur Ausbeute, noch zu spektroskopischen Daten gemacht. Kaliumphenylsilanid stellt einen überaus interessanten Baustein dar, da es ein potentieller Kandidat für die Synthese von Silanketten darstellt und statt Kaliumsilanid eingesetzt werden könnte. Phenylsilanid kann ein am Silicium gebundenes Halogen substituieren. In einem nächsten Reaktionsschritt lässt sich der Phenylrest der gebildeten Verbindung wieder durch ein Halogen ersetzen, welches erneut als Reaktionszentrum für die Reaktion mit einem weiteren Silanid zur Verfügung steht.



In dieser Arbeit ist das Kaliumphenylsilanid aus Phenylsilan und Kalium bei 70 °C hergestellt worden. Das ¹H-NMR-Spektrum des Kaliumphenylsilanids zeigt ein Singulett bei 1.86 ppm (¹J_{SiH} = 76.0 Hz), dessen chemische Verschiebung und Kopplungskonstante mit der des Kaliumsilanids KSiH₃ vergleichbar ist. Darüber hinaus wird im ²⁹Si-NMR-Spektrum das zu erwartende Triplett, durch Kopplung mit den beiden Protonen der SiH₂-Gruppe, bei -164.53 ppm (¹J_{SiH} = 76.1 Hz) beobachtet.

4.1.4. Kaliumdiphenylsilanid

Analog zu Kaliumphenylsilanid kann Kaliumdiphenylsilanid KSiHPh₂ als Baustein zum Aufbau von Silanketten dienen. Die Reaktion von Diphenylsilan mit Kalium in Monoglyme verläuft ebenfalls bei 70 °C.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 1.73 ppm (¹J_{SiH} = 76.0 Hz). Die chemische Verschiebung und Kopplungskonstante ist mit der des Kaliumphenylsilanid KPhSiH₂ vergleichbar. Darüber hinaus wird im ²⁹Si-NMR-Spektrum ein Dublett, infolge der Kopplung mit dem Proton, bei -164.77 ppm (¹J_{SiH} = 75.9 Hz) registriert.

4.2. Kupplungsreaktionen von Halogensilanen mit Kaliumsilanid

In Abbildung 47 sind einige Reaktionen zum Aufbau von Si-Si-Bindungen aufgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

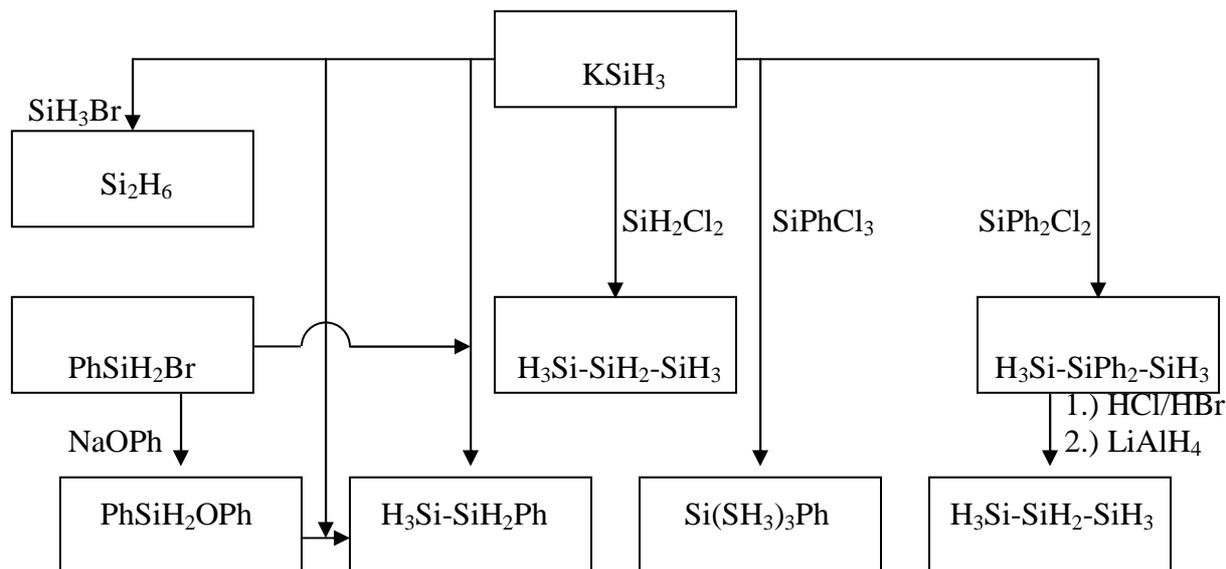


Abbildung 47: Synthese einiger Stoffe über Halogensilane mit Kaliumsilanid.

a) Reaktionen von Kaliumsilanid mit Halogensilanen

In diesem Abschnitt sind Versuche zur direkten Synthese von Phenylsilanen bzw. Siliciumhydriden beschrieben. Die Reaktionen wurden bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und $-60\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, wobei Mono- und Diglyme (Bis(2-methoxyethyl)ether) als Lösungsmittel eingesetzt wurden. Kaliumsilanid ist in anderen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Reaktion von Bromsilan mit Kaliumsilanid führte zur Bildung von Monosilan als Hauptprodukt und nicht näher charakterisierbaren polymeren Verbindungen. Bei der Reaktion von Dichlorsilan mit Kaliumsilanid wurde eine Synthese des Trisilans angestrebt. Als Hauptprodukt wurde auch hier Monosilan festgestellt und zu geringen Mengen (unterhalb von 2%) eine weitere Si-Verbindung, die zwei zueinander gehörende Signale bei 5.91 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 288.2\text{ Hz}$, q) und 5.07 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 237.5\text{ Hz}$, t) im Verhältnis von 1.37 : 1.00 aufweist. Der Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten für Trisilan belegt^[56], dass es sich nicht um Trisilan handelt. Aufgrund der Multiplizität und des Verschiebungsbereichs könnte es sich bei dem Nebenprodukt um Chlordisilan ($\text{ClH}_2\text{SiSiH}_3$) handeln.

In einem anderen Ansatz wurde Dichlordiphenylsilan mit Kaliumsilanid umgesetzt, um 2,2-Diphenyltrisilan zu erhalten. Die Reaktion führte jedoch hauptsächlich zur Bildung von

Monosilan (50-93% bezogen auf eingesetztes Silanid). Als Nebenprodukt ist Diphenylsilan festgestellt worden. Die Bildung von 2,2-Diphenyltrisilan konnte nicht detektiert werden.

Der Versuch, ausgehend von Phenyltrichlorsilan und Kaliumsilanid ein 2-Phenyltetrasilan zu erhalten, schlug ebenfalls fehl. Es wurde auch hier wieder die Bildung von Monosilan als Hauptprodukt beobachtet. Bei der Reaktion von Brom- bzw. Chlorphenylsilan mit Kaliumsilanid kam es ebenfalls zur Bildung einer großen Menge Monosilan (Abb. 48). Das erwartete Produkt Phenylsilan ist mit einem Gehalt von weniger als 1% detektiert worden.

Alle durchgeführten Reaktionen von Halogensilanen mit Kaliumsilanidlösungen führen stets zur Bildung beträchtlicher Mengen an Monosilan als Hauptprodukt. Die erwarteten Kupplungsprodukte wurden gar nicht oder nur in einem nicht zu isolierenden Anteil gefunden. Der Einsatz von anderen Lösungsmitteln wie z.B. THF unter Einsatz von Komplexmierungsmitteln wie 18-Krone-6-Ether, das die Löslichkeit von KSiH_3 erhöht, unterband die Bildung von Monosilan nicht. Demnach liegt die Problematik der angestrebten Reaktionen darin, dass Halogene schlechte Abgangsgruppen sind.

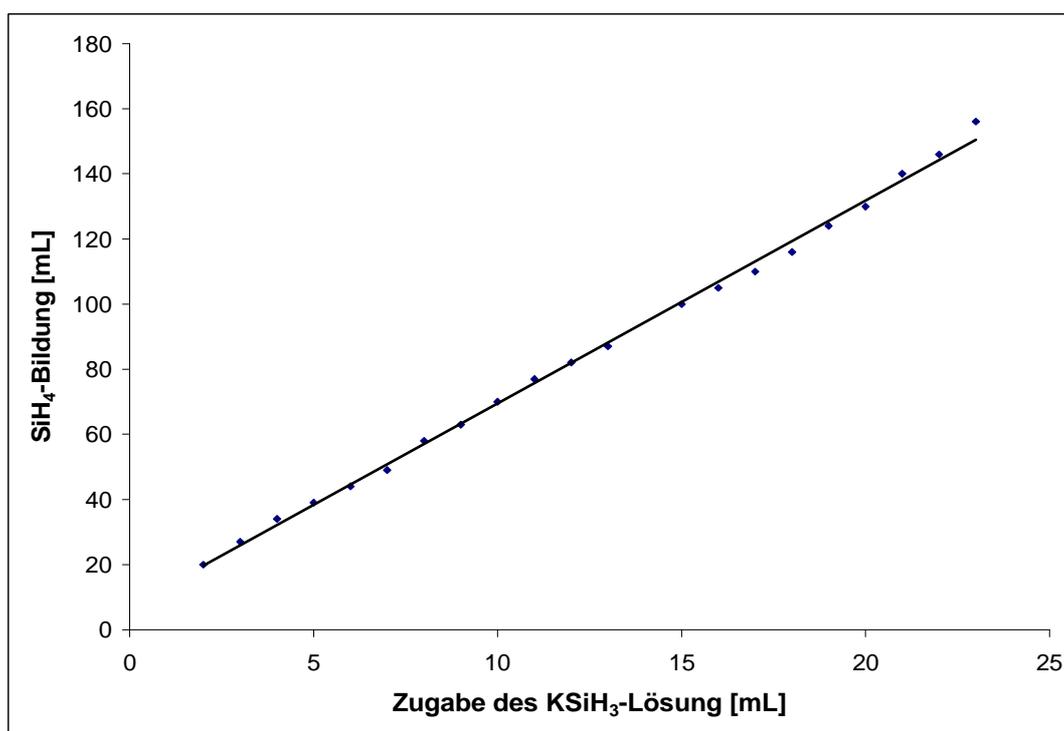


Abbildung 48: *Monosilanbildung in Abhängigkeit von der Menge des zugegebenen Kaliumsilanids zu Bromphenylsilanlösung.*

b) Reaktionen von Kaliumsilanid mit Phenylsilylphenolat



Wie bereits erwähnt, führen die Reaktionen der Halogensilane mit Kaliumsilanid stets zur Bildung größerer Mengen an Monosilan. Die Vermutung liegt darin, dass die Reaktion im polaren Mono- bzw. Diglyme deshalb nicht stattfindet, weil Bromid- bzw. Chloridionen wegen der schlechten Löslichkeit in ihrer Funktion als Abgangsgruppen energetisch gehindert sind (fehlende Solvationsenergie). Die weichere Abgangsgruppe Phenolat sollte diesbezüglich die Löslichkeit und damit die Reaktion fördern. Um eine bessere Abgangsgruppe zu nutzen, wird zunächst das Brom gegen das Phenolat ausgetauscht und das erhaltene Phenolatderivat dann mit Kaliumsilanid umgesetzt.

Die Reaktion von Bromphenylsilan mit Natriumphenolat in THF als Lösungsmittel führt zur Bildung des Phenylsilylphenolats. Die hellgelbe Phenylsilylphenolatlösung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 5.34 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 222$ Hz) und entsprechende Multipletts für die Phenylliganden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachtet man das erwartete Triplet bei -20.52 ppm. Aus den Integralen der ^1H -NMR-Signale des Eduktes und des Produkts ist das Verhältnis von nicht umgesetztem Bromphenylsilan zum Produkt mit 2 : 7 ermittelt worden. Dies entspricht einem 77%igen Umsatz. Aus der gravimetrischen Bestimmung des Natriumbromids ergibt sich ein Umsatz von 72%.

Die hellgelbe Phenylsilylphenolatlösung wurde langsam mit der orangefarbenen Kaliumsilanidlösung versetzt, wobei eine Reaktion gemäß Gleichung (27) stattfand. Die Bildung von Monosilan wurde nicht beobachtet.



4.3. Kupplungsreaktionen von Halogensilanen mit Kaliumphenylsilanid

a) Reaktion von Kaliumphenylsilanid mit Bromphenylsilan bzw. Chlorphenylsilan



Bei der Reaktion von Kaliumphenylsilanid mit Chlorphenylsilan wird das 1,2-Diphenylsilan als Produkt erwartet. Die durchgeführte Reaktion führte zur Bildung des gewünschten Produktes. Im Verlauf der Umsetzung wurde keine Bildung von Monosilan beobachtet. Die Bildung des 1,2-Diphenylsilan wurde spektroskopisch mit Raman- und NMR-Spektren bestätigt. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird ein Triplett bei einer chemischer Verschiebung von -33.16 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 196$ Hz) detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein entsprechendes Signal bei 5.15 ppm gefunden (Lit.: 4.50 ppm^[57]). Abb. 49 gibt das IR-Spektrum wieder. Die charakteristische SiH-Valenzschwingung liegt im Edukt-Spektrum bei 2157 cm^{-1} und wird im gebildeten Produkt bei 2133 cm^{-1} registriert.

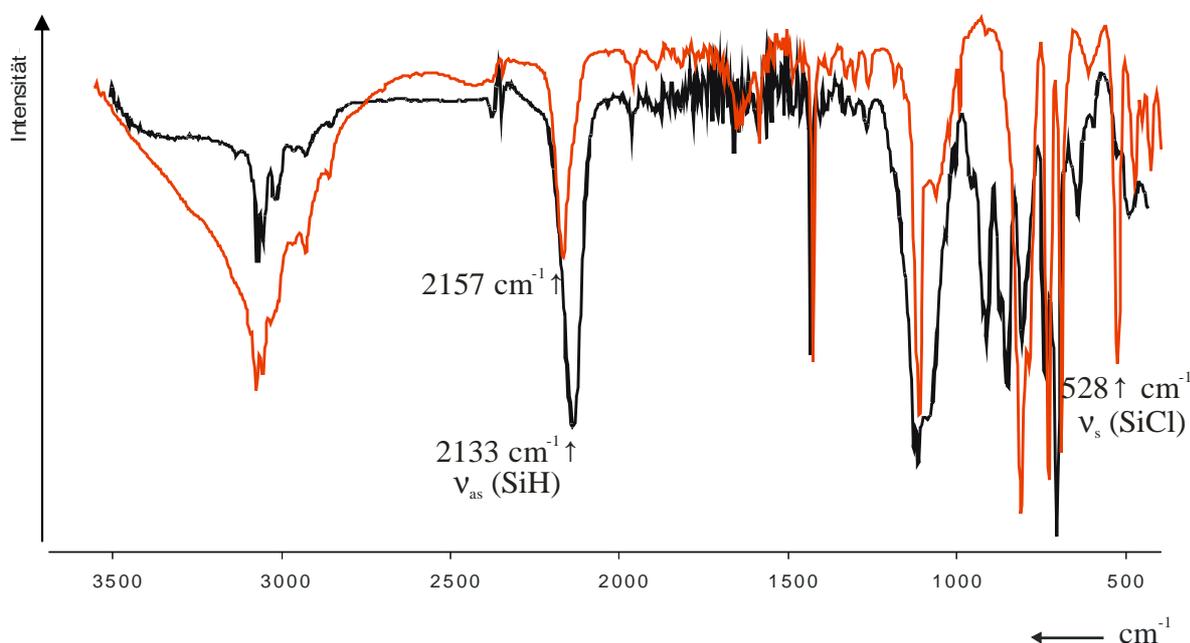


Abbildung 49: IR-Spektrum des 1,2-Diphenyldisilans (schwarz) im Vergleich zu PhSiH_2Cl (rot).

Analog zu der oben beschriebenen Reaktion verhält sich die Umsetzung von Bromphenylsilans mit Kaliumphenylsilanid, bei der ebenfalls 1,2-Diphenylsilan entsteht. Die Bildung des Produkts wurde NMR-spektroskopisch bestätigt.

b) Reaktion von Kaliumphenylsilanid mit Dichlordiphenylsilan

Bei der Reaktion von Dichlordiphenylsilan mit Kaliumphenylsilan wird 1,2,2,3-Tetraphenyltrisilan gemäß Gleichung (29) gebildet. Bei der Reaktion entsteht kein Monosilan.



Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden zwei Signale im Verhältnis von 2:1 erwartungsgemäß detektiert: Ein Triplett der SiH_2 -Gruppe bei -33.5 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 197.3 \text{ Hz}$) und ein Singulett der SiPh_2 -Gruppe bei 6.41 ppm . Im ^1H -NMR erscheint das zugehörige Signal des SiH_2 -Einheit bei 4.96 ppm . Beide Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum lassen zusätzliche Multiplettaufspaltungen erkennen. Für das Signal der SiPh_2 -Einheit bei 6.41 ppm beträgt $^3J_{\text{SiH}} = 4.5 \text{ Hz}$, während das Triplett der endständigen Siliciumkerne eine $^3J_{\text{SiH}}$ Kopplung von 5.7 Hz aufweist. Die NMR-spektroskopischen Belege werden durch das IR-Spektrum untermauert. Während das Edukt SiCl_2Ph_2 über keine SiH -Schwingung verfügt, ist im Spektrum des Produkts diese Schwingung bei einer Wellenzahl von 2134 cm^{-1} zu beobachten (Abb. 50). Parallel dazu tritt die im Edukt beobachtete SiCl -Bande bei einer Wellenzahl von 536 cm^{-1} im Produkt nicht mehr auf.

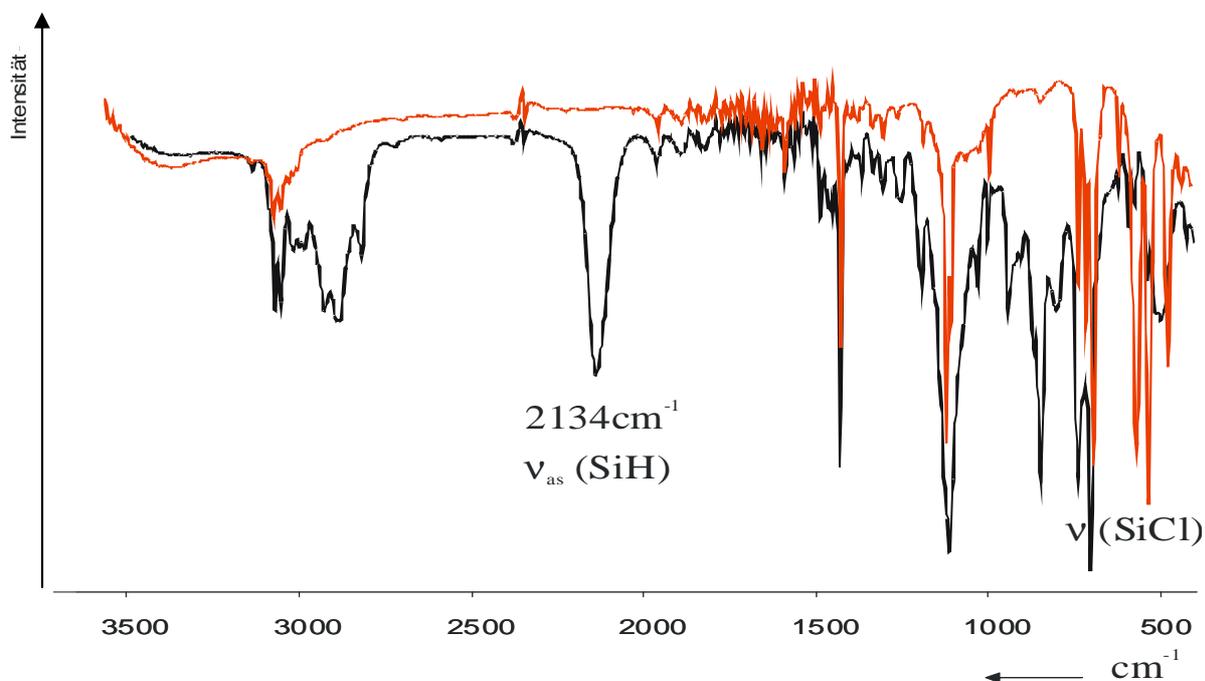


Abbildung 50: IR-Spektrum des 1,2,2,3-Tetraphenyltrisilans (schwarz) im Vergleich zu Dichlordiphenylsilan SiPh_2Cl_2 (rot).

Im Gegensatz zu den erfolglosen Reaktionen mit unsubstituiertem Kaliumsilanid gelingen alle Reaktionen mit Kaliumphenylsilanid ohne Bildung von Monosilan. Die Produkte 1,2-Diphenyldisilan und 1,2,2,3-Tetraphenylsilan wurden spektroskopisch nachgewiesen. Der Phenylring führt bei diesen Reaktionen offensichtlich zu einer Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung. Damit ist das Kaliumphenylsilanid ein „weicherer“ Reagenz als das Kaliumsilylanion.

4.4. Kupplungsreaktionen von Halogensilanen mit Kaliumdiphenylsilanid

Bei der Umsetzung von Bromphenylsilan mit Kaliumdiphenylsilan wird 1,1,2-Triphenyldisilan gebildet. Die Bildung von Monosilan blieb während der Reaktion aus.



In Abb. 51 ist das IR-Spektrum abgebildet. Die charakteristische SiH-Valenzschwingung des Bromphenylsilans bei 2173 cm^{-1} tritt im Produkt bei 2148 cm^{-1} auf.

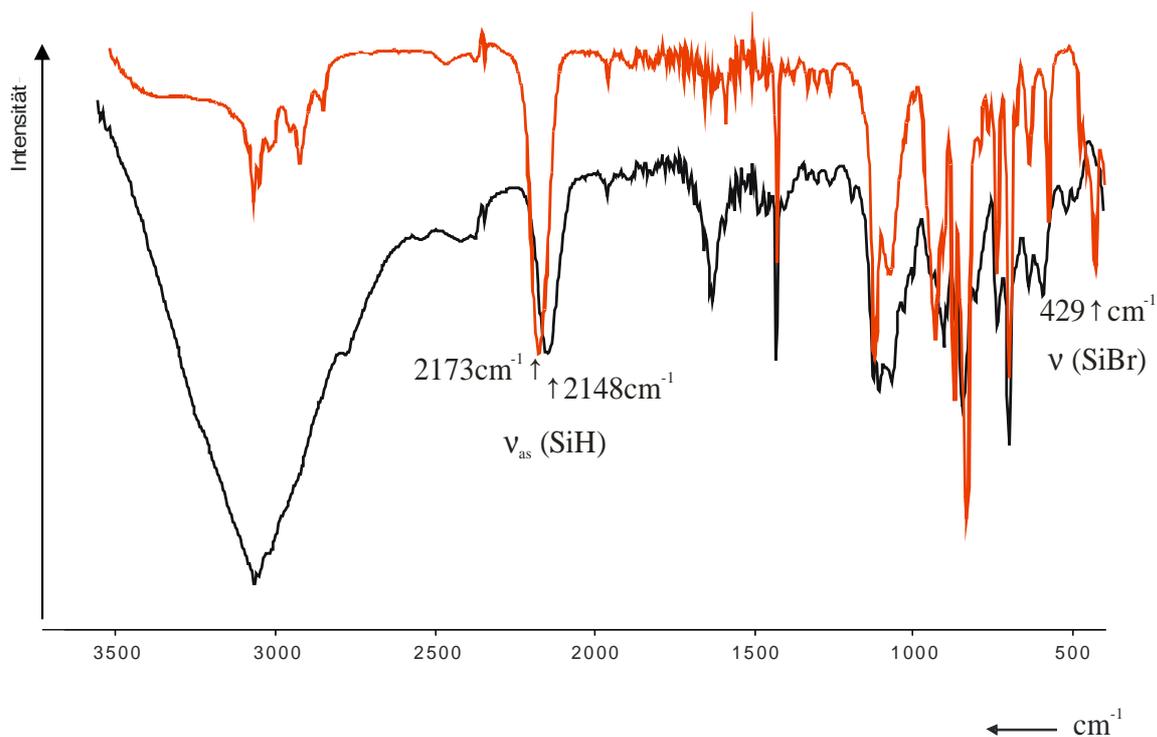


Abbildung 51: IR-Spektrum des 1,2,2-Triphenyldisilans (schwarz) im Vergleich zu PhSiH_2Br (rot).

Die Kupplungsreaktion zwischen Dibromphenylsilan und Kaliumdiphenylsilanid führt ebenfalls zur Si-Si-Bindungsknüpfung ohne Bildung von Monosilan:



Der Vergleich der IR-Spektren lässt eine deutliche Verschiebung der antisymmetrischen SiH-Valenz von 2193 cm^{-1} im Edukt nach 2170 cm^{-1} im Produkt erkennen. Zusätzlich erscheint die SiH-Schwingung der SiHPh-Einheit bei 2130 cm^{-1} (Abb. 52).

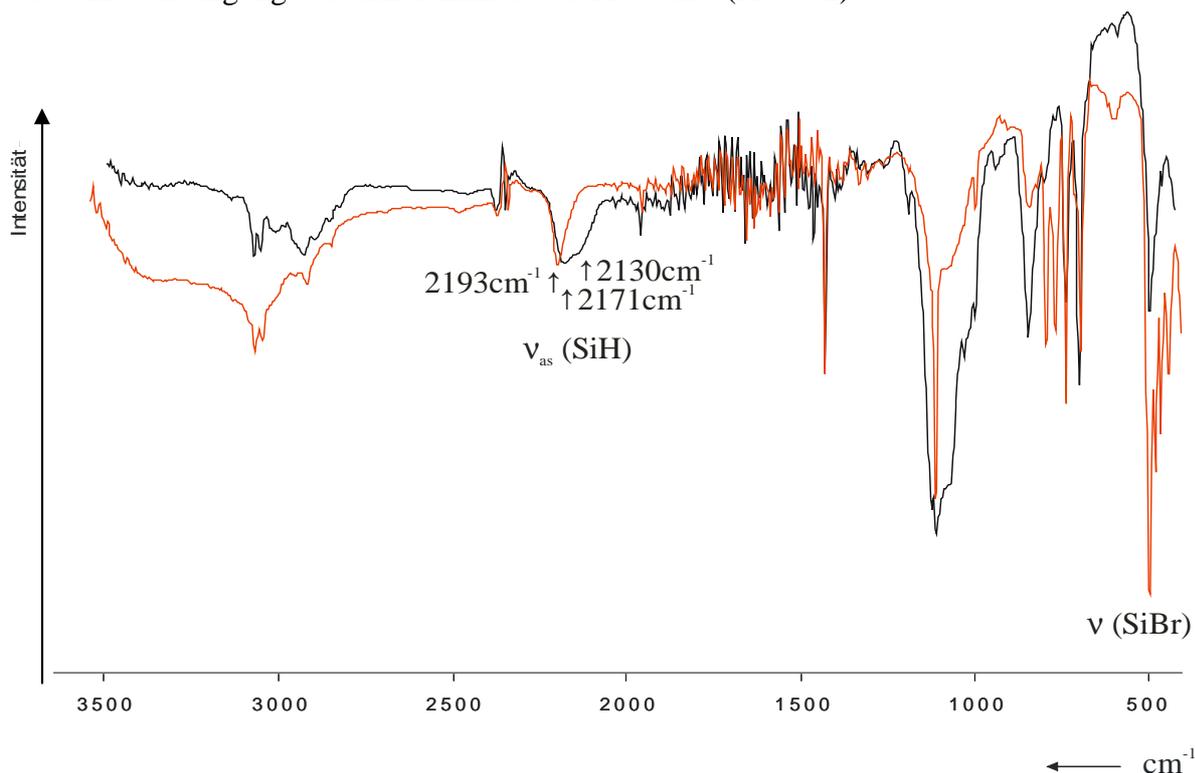


Abbildung 52: IR-Spektrum des 1,1,2,3,3-Pentaphenyltrisilans (schwarz) im Vergleich zu PhSiHBr_2 (rot).

Wie schon mit Kaliummonophenylsilanid, so ist bei allen Reaktionen mit Kaliumdiphenylsilanid die Bildung von Monosilan im Gegensatz zu den Reaktionen mit Kaliumsilanid ebenfalls ausgeblieben. Die Bildung der Produkte 1,1,2-Triphenyldisilan und 1,1,2,3,3-Pentaphenyltrisilan ist spektroskopisch belegt.

5. Ausblick und Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen zu neuartigen plasmalosen Ätzmethoden für einkristallines Silicium wurden Halogenfluoride als potentielle Ätzgase gefunden. Es wurde experimentell gezeigt, dass Chlortrifluorid einkristallines Silicium ätzt. Damit steht neben dem nasschemischen Ätzen mit KOH-Lösungen und dem Plasma-gestützten Ätzen eine weitere Methode zur Strukturierung von einkristallinem Silicium zur Verfügung. Diese zeichnet sich durch eine einfache Prozesskontrolle und CMOS-Kompatibilität aus. Die Ätzrate verhält sich proportional zur Ätzzeit und zum Prozessdruck.

Bei kleinen Maskenöffnungen ist ferner eine Abhängigkeit des Ätzens von der Öffnungsweite und Öffnungsgeometrie festgestellt worden. Bei Öffnungen gleich und kleiner als der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle sinkt die Ätzrate mit der Abnahme der Öffnungsweite, während die Ätzraten bei Öffnungen größer als diese einen konstanten Wert haben. Bei kleineren Öffnungen sind die Ätzraten unterhalb der Quadratöffnungen besonders gering, während bei den spaltförmigen Öffnungen dies nicht in dem Maße der Fall ist. Die Verdünnung des Ätzgases Chlortrifluorid mit anderen Gasen führt zur linearen Reduzierung der Ätzraten aufgrund des Verdünnungseffekts. Dieser Effekt ist bei Sauerstoff als Mischgas wegen der lokalen Siliciumdioxidbildung an den Ätzfronten stärker ausgeprägt als bei Argon. Der Ätzvorgang ist im starken Maße temperaturabhängig. Oberhalb der Raumtemperatur findet ein isotropes Ätzen statt. Bei tiefen Temperaturen wird eine zunehmende Anisotropie in [110]-Richtung beobachtet. Für die Ätzung bei tiefen Temperaturen wird ein ionogener Mechanismus als These aufgestellt. Das Difluorchloronium-Kation (ClF_2^+) spielt bei diesem Mechanismus eine Schlüsselrolle.

Es hatte sich herausgestellt, dass entscheidend für die Anwendbarkeit eines Gases als Ätzgas nicht nur die Oxidationskraft des Gases ist, sondern vielmehr dessen Lewis-Basizität. Gemäß den Ergebnissen zur Untersuchung der Lewis-Basizität der Halogenfluoride ist das ClF_3 ein besonders geeignetes Gas für den Ätzprozess. Eine höhere Ätzrate weist das wesentliche Lewis-basische Bromtrifluorid auf.

In dieser Arbeit ist es ferner gelungen, die Synthese von Cyclopentasilan zu optimieren, so dass diese in Gramm-Maßstab darstellbar ist und wesentlich länger gelagert werden kann. Weiterhin ist Cyclopentasilan mit reinem Sauerstoff und einigen Stickstoffoxiden zur Reaktion gebracht worden, um dessen hypergolisches Verhalten auszuloten. Dabei hatte sich herausgestellt, dass die Verbrennung mit Stickstoffmonoxid stark kinetisch gehemmt ist. Die Hemmung bei Distickstoffoxid ist noch beträchtlich größer. Als Verbrennungsprodukte

wurden Siliciummonoxid und Siliciumdioxid sowie teilverbranntes Cyclopentasilan gefunden. Eine Bildung von Siliciumnitrid blieb unter diesen Bedingungen aus. Mit flüssigem Sauerstoff bildet Cyclopentasilan ein stoßempfindliches Gemisch von enormem Explosionspotential.

Es ist weiterhin gelungen, ausgehend von Silaniden Si-Si-Bindungsknüpfungen zu erreichen, die zu zwei bis vieratomigen, zum Teil phenylsubstituierten, Siliciumhydriden führen. Diese Reaktionen sind insofern wegweisend, weil sie die Möglichkeit zur gezielten Synthese von höheren Siliciumhydriden eröffnen.

6. Experimentelles

6.1. Apparaturen

a) Schwingungsspektroskopie

Alle Raman-Spektren sind mit dem Gerät ISA T64000, Instruments S.A. Division, Jobin-Yvon, gemessen worden. Die verwendeten Laser waren Ar⁺/Kr⁺ vom Typ Spectra-Physics Stabillite™ 2016 und Spectra-Physics Stabillite™ 2017.

Die IR-Aufnahmen erfolgten mit dem Gerät IFS28 der Firma Bruker Optik und der Software OPUS 4.0.

Feste Komponenten wurden in Form eines KBr-Presslings gemessen. Für flüssige Komponenten wurden NaCl-Platten verwendet.

b) NMR-Spektren

Alle Messungen erfolgten an einem Spektrometer DRX 300 MHz der Firma Bruker Biospin. Die einzige Ausnahme stellen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des c-Si₅Ph₁₀ dar, welche an einem DRX 400 MHz der gleichen Firma aufgenommen wurden.

Die Proben wurden in Röhrchen von 3 mm bzw. 5 mm Durchmesser abgeschmolzen. Als Lockmittel dienten CDCl₃ bzw. C₆D₆. Als Standard fand TMS Anwendung.

c) Massenspektren

Die Massenspektren sind mit dem Gerät der Firma Jeol JMS-SX102A gemessen worden.

d) Elementaranalyse

Die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff sind mit dem Gerät CHNS-932, das Element Sauerstoff mit dem Gerät VTF-900 der Firma LECO Instrumente GmbH analysiert worden.

e) Laborgeräte und Gefäße

Die leicht flüchtigen Komponenten wurden an einer Glaslinienapparatur mit fettfreien Ventilen der Firma Young London/Großbritannien kondensiert bzw. abgezogen. Eine Quecksilber-Diffusionspumpe und eine Öldrehschieberpumpe RD8 der Firma Vacuubrand GmbH & Co KG als Vakuumvorschaltgerät dienten dazu, das nötige Vakuum herzustellen.

Wenn erforderlich wurde, eine Edelstahllinie mit elektropolierten Rohren und Ventilen der Firma Swagelok®/Großbritannien verwendet. Flüchtige Komponenten aus dem Reaktor wurden in Gasflaschen der Firma EFB/Großbritannien aufgefangen.

Die Reaktoren bestanden aus 1.4571 Edelstahl (Chrom-Nickel-Molybdän-Titan) mit Kupferdichtung und Manometer bis 1.5 bar bzw. bis 60 bar.

f) Fotoaufnahmen

Die Verbrennungsvorgänge wurden mit der Photo-/Film-Kamera S602Zoom der Firma Fujifilm/Japan dokumentiert. Die Fotos sind aus den Filmsequenzen herausgeschnitten.

g) Mikroskop

Das verwendete Mikroskop war vom Typ Olympus BH2.

6.2. Darstellung bzw. Reinigung der Edukte

Name	Summenformel	Quelle	Reinigung
Ätzlösung	HF/NH ₄ F	Fluka	≥ 99%
Aluminiumtrichlorid	AlCl ₃	Fa. Fluka	98%
Arsenpentafluorid	AsF ₅	aus den Elementen	Kondensation
Benzol	C ₆ H ₆	Fa. Roth	Trocknung mit Na
Bortrifluorid	BF ₃	Messer Griessheim	≥ 98%
Bromtrifluorid	BrF ₃	ABCR	
Chlortrifluorid	ClF ₃	Air Products	
Chlorwasserstoff	HCl _(g)	Fa. Messer	
Dichlordiphenylsilan	SiCl ₂ Ph ₂	Fa. Acros	97%
Diethylether	Et ₂ O	Fa. Merck	Trocknung mit Na
Diglyme	C ₆ H ₁₄ O ₃	Fa. Fluka	Trocknung mit Na
Fluorvernichter	NaOH/CaO	Fa. Aldrich	
Hexaphenyldisilan	Si ₂ Ph ₆	Fa. Acros	99%
Iodpentafluorid	IF ₅	Solvay	
Iodheptafluorid	IF ₇	MAN	
Kalium	K	Fa. Aldrich	≥ 98%
Lithiumaluminiumhydrid	LiAlH ₄	Fa. Fluka	95%
Lithium-Schrot	Li	Fa. Aldrich	99.9%
Monoglyme	C ₄ H ₁₀ O ₂	Fa. Fluka	Trocknung mit Na
Monosilan	SiH ₄	Fa. Messer	
Phenyltrichlorsilan	SiCl ₃ Ph	Fa. ABCR	≥ 97%
Phosphorpentafluorid	PF ₅	aus PCl ₅ & AsF ₃	Kondensation
Siliciumnitrid	Si ₃ N ₄	Fa. ChemPur	
Siliciumtetrafluorid	SiF ₄	Messer Griessheim	
Silicium-Wafer	Si	Fa. Bosch	HF/NH ₄ F-Ätzlösung
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	Fa. Aldrich	Trocknung mit Na

6.3. Darstellungsvorschriften und Reinheitsanalysen

6.3.1. Ätzverfahren

Die Wafer wurden vor dem Ätzen 10 Minuten lang in Isopropanol bei Ultraschall entfettet, anschließend mit Aceton gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Danach wurden die Wafer 60 Sekunden lang mit NH_4F behandelt, um die nativen Oxidschichtbildungen innerhalb der Öffnungen zu entfernen. Anschließend wurden sie mehrmals mit voll entsalztem Wasser nachgewaschen und sofort mit Aceton gespült und erneut im Stickstoffstrom getrocknet.

Bei allen Ätzversuchen wurden die Wafer in den Reaktor gelegt und vor dem Ätzen im Vakuum auf die Ätztemperatur temperiert. Nach dem Ätzen mit ClF_3 wurde der Gasüberschuss abgepumpt.

6.3.2. Darstellung von c-Si₅H₁₀

Der harzige Rückstand $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ aus der Synthese des c-Si₅Cl₁₀ wurde unbehandelt unter Schutzgas in 250 mL abs. Benzol aufgenommen. In einen 250 mL-Tropftrichter wurden 6.15 g (162 mmol) LiAlH_4 , gelöst in 130 mL Diethylether, eingefüllt. Die Lösung wurde tropfenweise bei 0 °C innerhalb von zwei Stunden in den Kolben gegeben. Anschließend lässt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt bei dieser Temperatur eine weitere Stunde.

Unter vermindertem Druck (Membranpumpe) wurde das Reaktionsgemisch auf 50 bis 100 mL eingeeengt und der ölige Rest mit einer G4-Fritte vom Feststoff (AlCl_3 und LiCl) getrennt. Das Filtrat, das noch Reste von Benzol enthält, wurde an einer Vakuumlinie im dynamischen Vakuum stufenweise durch Umkondensieren vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 2 g (40% der Theorie) Cyclopentasilan Si_5H_{10} .

Das Produkt wurde mittels Raman-Spektroskopie (Abb. 36) untersucht und identifiziert.

6.3.3. Darstellung von c-Si₅Cl₁₀

In einem 1L-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler mit Argon-T-Stück wurden 0.4 g (30 mmol) AlCl_3 in 80 mL Benzol unter Schutzgas vorgelegt. 30 g (30 mmol) c-Si₅Ph₁₀ wurden in 200 mL Benzol gelöst in den Tropftrichter gegeben. Der Kolben wurde auf 55 °C erwärmt und innerhalb von fünf Minuten bis zur Sättigung der Lösung HCl-Gas eingeleitet. Dann wurde innerhalb von zwei Stunden tropfenweise c-Si₅Ph₁₀ zugegeben, wobei der HCl-Strom nachgeregelt werden muss. Anschließend wurde zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 30 Minuten mit HCl gespült. Die Lösung wird ca. 14 Stunden bei 55 °C gerührt und das Lösungsmittel sowie überschüssiges HCl unter vermindertem Druck (Membranpumpen-Vakuum, ca. 1 mbar) entfernt.

Für die Umsetzung wurden 30 bis 40 g HCl benötigt. Der hellbraune harzige Rückstand wurde dann ohne weitere Behandlung in der nächsten Stufe eingesetzt. Das Produkt $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ wurde mittels Massenspektroskopie (Tab. 4) nachgewiesen.

Anzumerken ist, dass die Reaktion in einem Metallreaktor aus 1.4571 Edelstahl, der eine flexible und sichere Maßstabvergrößerung erlauben würde, nicht gelang, da eine Zersetzung des Decaphenylcyclopentasilans an der Oberfläche beobachtet wurde. Die Lösung verfärbte sich nach der Reaktion stets bräunlich-orange, was von kolloidalem Silicid herrühren kann.

6.3.4. Darstellung von c-Si₅Ph₁₀

In einen 2 L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Argon-T-Stück und einem 500 mL-Tropftrichter wurden unter Schutzgas (Stickstoff) 0.4 g Hexaphenyldisilan (als Katalysator) und 15 g (2.16 Mol) Lithiumschrot in 900 mL abs. THF vorgelegt. Der Tropftrichter wurde mit 222 mL (1.08 Mol) Ph_2SiCl_2 , gelöst in 200 mL abs. THF, befüllt. Das Gemisch im Kolben wurde unter Rückfluss erhitzt. In der Siedehitze wurde die SiCl_2Ph_2 -Lösung in Portionen von 5 bis 10 mL innerhalb von 4 bis 4.5 Stunden hinzugegeben. Nach einer weiteren halben Stunde Rühren ist die Reaktion abgeschlossen. Während der Reaktion färbt sich die Lösung innerhalb der ersten maximal 20 Minuten gelb und schlägt anschließend in rot um, während das Lithium gleichmäßig reagiert und an der Oberfläche durch die Reaktion eine goldene Farbe annimmt. Bei zu schneller Zugabe von Ph_2SiCl_2 färbt sich das Lithium an der Oberfläche braun. Diese braune Ablagerung passiviert das Lithium und die Reaktion wurde sehr stark verlangsamt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das THF abdestilliert und unter vermindertem Druck (Membran-pumpenvakuum) restlos entfernt. Der Rückstand wurde in 1500 mL Benzol aufgenommen und filtriert, um entstandenes LiCl zu entfernen. Die gelbe Lösung wurde auf ein Volumen von 350 mL eingengt. Der noch heißen Lösung wurden 500 mL n-Heptan hinzugefügt. Nach dem Abkühlen wurden weitere 300 mL n-Heptan hinzugegeben und das Gemisch bis zur vollständigen Fällung 14 Stunden stehen gelassen. Das weiße Produkt wurde über eine Nutsche filtriert, mit wenig n-Heptan gewaschen und in Toluol umkristallisiert. Das entstandene weiße Produkt wurde NMR- und Raman-spektroskopisch untersucht.

Bei dieser Reaktion erhält man 96 g (Umsatz: 48%, Lit.: 53%^[42]) Decaphenylcyclopentasilan.

6.3.5. Reinheitsgrad des Cyclopentasilans

Zunächst wurde das Cyclopentasilan durch Abkondensieren so weit wie möglich von Benzol befreit. Anschließend wurde dem CPS in sehr kleinen, definierten Portionen Benzol hinzukondensiert und jedes Mal ein Raman-Spektrum gemessen. Der Massengehalt an Benzol wurde gegen das relative Intensitätsverhältnis der Linien 3062 cm^{-1} der CH-Schwingung zu 2135 cm^{-1} der SiH-Schwingung in der Tab. 15 wiedergegeben:

Table 12: Abhängigkeit der relativen Linienintensität ($3062/2135\text{ cm}^{-1}$) von der Benzolkonzentration.

Anteil/% Benzol	Rel. Verhältnis CH : SiH
≈ 0	$3.528 * 10^{-4}$
1.3	$1.222 * 10^{-3}$
2.1	$2.052 * 10^{-3}$
2.7	$2.46 * 10^{-3}$

6.3.6. Elementaranalyse der Verbrennungsprodukte des CPS

Um die Verbrennungsprodukte auffangen zu können, wurden die Verbrennungen in einem 2 L-Erlenmeyerkolben (Weithals) wiederholt, dessen Außenwand zum Splitterschutz mit Klebestreifen gestärkt wurde. Für diese wurde ein Styropordeckel als Abdeckung angefertigt. In diesem Deckel war neben einem Gaseinleitungsrohr auch ein Glashahn eingebaut, um die Gaszirkulation während des Durchspülens zu gewährleisten. Es wurde bewusst auf die Nutzung von Septum verzichtet, damit während der Reaktion die Expansionsarbeit nicht zur Zerstörung des Kolbens führt. Der Kolben wurde sehr gründlich mit dem entsprechenden Verbrennungsgas (NO_2 ; NO_2/N_2 ; NO) durchgespült, um den gesamten Sauerstoff zu vertreiben.

Nach Beendigung des Spülvorgangs wurde die Gaszufuhr abgebrochen und anschließend 0.2 mL Cyclopentasilan mit einer Einwegspritze durch das Styropor stechend in die Gasatmosphäre versprüht. In allen drei Versuchen entstand ein weißes Pulver. Die gebildeten Gase wurden nicht aufgefangen.

Die unten vorkommenden Kohlenstoffanteile resultieren aus dem Restbestand an Benzol im Cyclopentasilan. Die Unterschiede im Gehalt an Kohlenstoff liegen in der Verwendung unterschiedlicher Chargen des Cyclopentasilans begründet.

a) *Elementaranalyse der Verbrennungsprodukte von CPS mit NO₂*

Aus den Ergebnissen der Tabelle 14 resultiert für Silicium ein Gehalt von 88.27%. Wenn man allerdings berücksichtigt, dass der Kohlenstoff aus dem restlichen Benzol stammt und vermutlich keine Bindung mit der neuen Substanz eingeht, was aufgrund der IR-Spektren nahe liegt, müssen die Massenanteile entsprechend korrigiert werden:

Tabelle 13: *Elementaranalyse des Verbrennungsprodukts von CPS mit NO₂.*

Analyse	Mass.-% C	Mass.-% H	Mass.-% N	Mass.-% O	Mass.-% Si
1. Messung	0.90	2.15	0.36	8.91	
2. Messung	0.67	2.18	0.49	8.19	
3. Messung	-	-	-	7.96	
Mittelwert	0.79	2.17	0.43	8.35	88.26
korrigierter Wert	0	2.19	0.43	8.42	88.95
Molverhältnis %	-	36.8	0.5	8.9	53.7

b) *Elementaranalyse der Verbrennungsprodukte von CPS mit NO₂/N₂*

Tabelle 14: *Elementaranalyse des Verbrennungsprodukts von CPS mit NO₂ verdünnt mit N₂.*

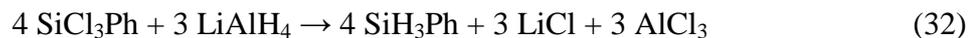
Analyse	Mass.-% C	Mass.-% H	Mass.-% N	Mass.-% O	Mass.-% Si
1. Messung	1.97	2.19	0.1	5.26	
2. Messung	1.40	2.15	0.09	5.27	
3. Messung	-	-	-	5.22	
Mittelwert	1.69	2.17	0.095	5.25	90.795
korrigierter Wert	0	2.21	0.097	5.34	92.35
Molverhältnis %	-	37.7	0.1	5.7	56.5

c) *Elementaranalyse der Verbrennungsprodukte von CPS mit NO*

Tabelle 15: *Elementaranalyse des Verbrennungsprodukts von CPS mit NO.*

Analyse	Mass.-% C	Mass.-% H	Mass.-% N	Mass.-% O	Mass.-% Si
1. Messung	0.95	2.12	0.76	1.31	
2. Messung	1.21	2.18	0.84	1.17	
Mittelwert	1.08	2.15	0.8	1.24	94.73
korrigierter Wert	0	2.17	0.81	1.25	95.74
Molverhältnis %	-	73.8	2	2	21.6

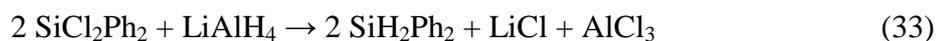
6.3.7. Darstellung von Phenylsilan SiH_3Ph



In einem 1 L-Dreihalskolben mit 250 mL-Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 17.1 g (450 mmol) LiAlH_4 und 300 mL Diethylether vorgelegt und ein Gemisch aus 105.7 g (500 mmol) Trichlorphenylsilan und 100 mL Diethylether langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Flüssigkeit unter Schutzgas vom Feststoff getrennt, fraktioniert destilliert und das Rohprodukt über eine Vigreux-Kolonnen gereinigt. Eine direkte Destillation der Flüssigkeit aus dem Reaktionsgemisch führt gegen Ende gegebenenfalls zu Explosionen. Die Ausbeute betrug 86.7% (Lit. ^[60]: 84%). PhSiH_3 ist eine wasserklare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 120 °C ^[61].

Für die drei magnetisch äquivalenten Protonen, die mit dem Siliciumkern koppeln, wurde ein Quartett im ^{29}Si -NMR-Spektrum erwartet, das aber durch ^4J -Kopplung mit den beiden nächsten Protonen an dem C_2 -Atom des Phenylringes in Triplets aufgespalten wird. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Singulett erwartet. Die NMR-Untersuchungen des dargestellten Phenylsilans zeigen die erwarteten Muster. Die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum von 4.17 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 199.6 \text{ Hz}$) und von -60.21 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden durch die Literatur (-60.0 ppm ^[62-63] und -59.9 ppm ^[64]) bestätigt.

6.3.8. Darstellung von Diphenylsilan SiH_2Ph_2



In einem 1 L-Dreihalskolben mit 250 mL-Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 25 g (660 mmol) LiAlH_4 und 500 mL Diethylether vorgelegt und ein Gemisch aus 152 g (600 mmol) Dichlordiphenylsilan und 100 mL Diethylether langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Flüssigkeit unter Schutzgas vom Feststoff getrennt, der Diethylether bei Normaldruck abdestilliert (Ölbad maximal 90 °C) und aus dem Sumpf bei 90-100 °C Temperatur Ölbad und 85 °C am Brückenkopf das Produkt abdestilliert. Die Ausbeute betrug 76% (Literatur ^[65]: 75.6%).

Für die beiden magnetisch äquivalenten Protonen, die mit dem Siliciumkern koppeln, wird ein Triplett im ^{29}Si -NMR-Spektrum erwartet, das aber durch ^4J -Kopplung mit den beiden nächsten Protonen an dem C_2 -Atom des Phenylringes zu Triplett-von-Tripletts aufgespalten. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Singulett erwartet. Die NMR-Untersuchungen des dargestellten Diphenylsilans zeigen die erwarteten Muster. Die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum von 5.10 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 198.3 \text{ Hz}$) und von -33.24 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden durch die Literatur^[63-64] bestätigt.

Die Molekülsymmetrie von Diphenylsilan kann durch die Punktgruppe C_{2v} beschrieben werden. Das Molekül enthält zwei Spiegelebenen, die die C_2 -Achse beinhalten. Damit ergibt sich aus der Charaktertafel der beobachtbaren Schwingung: $\Gamma_{\text{vib}} = 24\text{A}_1 + 11\text{A}_2 + 22\text{B}_1 + 12\text{B}_2$. Alle Schwingungen sind Raman-aktiv.

Tabelle 16: Zuordnung der Schwingungsfrequenzen von SiH_2Ph_2 .

Wellenzahl / cm^{-1}	Literatur/ cm^{-1} ^[67]	Zuordnung
3052		$\text{A}_1 : \nu_{\text{s}} \text{CH}$
2144*		$\text{A}'' : \nu_{\text{as}} \text{SiH}_2$
1591		$\text{A}_1 : \nu_{\text{as}} \text{Ph-Ring}$
1570		$\text{B}_2 : \nu_{\text{as}} \text{Ph-Ring}$
1191		$\text{A}_1 : \delta \text{CH}$
1159		$\text{B}_2 : \delta \text{CH}$
1107		$\text{A}_1 : \delta \text{Ph-Ring}$
1029		$\text{A}_1 : \delta \text{CH}$
1000		$\text{A}_1 : \delta \text{Ph-Ring}$
987		$\text{B}_1 : \tau \text{CH}$
687		$\text{B}_1 : \gamma \text{Ph-Ring}$
621		$\text{B}_2 : \nu_{\text{s}} \text{Ph-Ring}$
	476 p, vw	unbestimmt
	420 w	unbestimmt
321		unbestimmt
237	231 p, s	$\text{B}_1 : \delta \text{CH}$
168	165 s	$\text{B}_1 : \delta \text{CH}$

*¹Literatur^[67]: 2143 cm^{-1} .

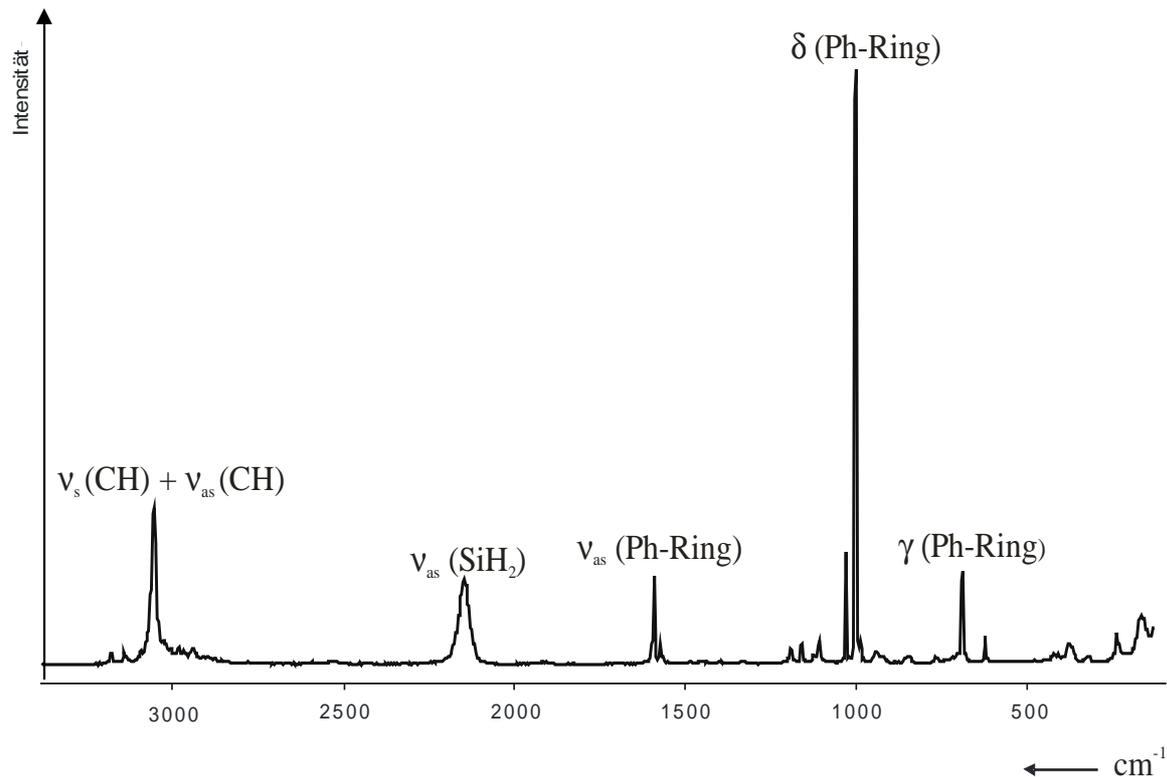


Abbildung 53: Raman-Spektrum von Diphenylsilan SiH_2Ph_2 .

6.3.9. Darstellung von Bromsilan SiH_3Br

In einem 1 L-Reaktor wurden im Stickstoffgegenstrom 30.2 g (279 mmol) Phenylsilan vorgelegt. Anschließend wurde der Reaktor evakuiert und bei -196 °C HBr 33.9 g (419 mmol) 1,5eq. kondensiert. Nach Auftauen des Reaktors auf -70 bis -50 °C wurde es bei dieser Temperatur für 4.5 Stunden gerührt. Anschließend wurde der Inhalt des Reaktors unter fraktionierender Kondensation aufgearbeitet.

Untersuchungen sowohl innerhalb des Reaktors als auch in den Young-Glasgefäßen zeigten, dass ein Zusatz von Aluminiumtrichlorid als Katalysator keine Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit oder Ausbeute bewirkte. Der Grund dafür könnte in der Tiefe der Temperatur von -80 °C liegen, bei der der Katalysator nicht löslich ist und somit inaktiv bleibt. Eine Erhöhung des eingesetzten Bromwasserstoffs auf 2eq. des Phenylsilans steigerte ebenfalls nicht die Ausbeute. Bromsilan ist unterhalb vom Siedepunkt von 1.9 °C eine wasserklare Flüssigkeit^[68], die in Gegenwart von Luftsauerstoff sofort heftig reagiert. In einem Young-Gefäß ist sie bei Raumtemperatur jedoch ohne Veränderung haltbar.

Die Ausbeute betrug 63.8% (Lit.^[69]: 100%).

6.3.10. Darstellung von Chlorsilan SiH_3Cl

1. Variante:

In einem 1 L-Reaktor wurden im Stickstoffgegenstrom 23.4 g (220 mmol) Phenylsilan, 200 mL abs. Benzol und 0.5 g (37 mmol) Aluminiumtrichlorid vorgelegt. Anschließend wurden 1,5-2,5eq. HCl (330-550 mmol) kondensiert. Nach dem Auftauen des Reaktors wurde der Ansatz für 16 bis 18 Stunden bei 60 bis 70 °C gerührt.

2. Variante:

In einem 1 L-Dreihalskolben wurden im Stickstoffgegenstrom 23.4 g (220 mmol) Phenylsilan, 300 mL abs. Benzol und 1 g (75 mmol) Aluminiumtrichlorid vorgelegt und bei 62 °C Ölbadtemperatur drei Stunden lang HCl durchgeleitet. Entweichende Gase wurden bei -196°C abgefangen.

3. Variante:

In einem 120 mL-Young-Gefäß wurden ca. 12 g (109 mmol) Phenylsilan und 0.6 g (55 mmol) AlCl_3 vorgelegt und anschließend 7 g (192 mmol) HCl kondensiert. Dieses Gemisch wurde bei -90 °C bis -85 °C sieben Stunden gerührt.

Nach Durchführung aller drei Varianten erfolgte die Aufarbeitung durch eine fraktionierende Kondensation. In allen drei Varianten konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

6.3.11. Darstellung von Chlorphenylsilan SiH_2PhCl

In einem 500 mL-Dreihalskolben wurden 53 g (490 mmol) Phenylsilan vorgelegt. Bei 0 °C wurden 66 g (490 mmol) Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) innerhalb einer Stunde zugetropft. Anschließend wurde die Lösung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und schließlich bei Normaldruck destilliert. Man erhält über 80% Chlorphenylsilan (Literatur^[70]: 82.3%).

Die NMR-Spektren zeigen folgende Signale:

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.07$ ppm S, $J_{\text{SiH}} = 236.3$ Hz (Literatur^[70]: 236.2 Hz);

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -17.5$ ppm T (Lit.^[70]: -17.1 ppm).

(Für SiHPhCl_2 : $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.8$ ppm S, $J_{\text{SiH}} = 289.2$ Hz und $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -1.9$ ppm D)

Die Molekülsymmetrie von Chlorphenylsilan ist C_s . Das Molekül enthält nur eine Spiegelebene. Damit ergibt sich aus der Charaktertafel der beobachtbaren Schwingung: $\Gamma_{\text{vib}} = 26A' + 13A''$. Alle Schwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv.

Tabelle 17: Charakteristische Linien von SiH_2PhCl im Raman-Spektrum.

Wellenzahl / cm^{-1}	Literatur / cm^{-1} [66]	Zuordnung
3058		$A_1 : \nu_s \text{CH}$
2183	2178	$A'' : \nu_{as} \text{SiH}_2$
1594		$A_1 : \nu_{as} \text{Ph-Ring}$
1572		$B_2 : \nu_{as} \text{Ph-Ring}$
1190		$A_1 : \delta \text{CH}$
1160		$B_2 : \delta \text{CH}$
1122		$A_1 : \delta \text{Ph-Ring}$
1030		$A_1 : \delta \text{CH}$
1000		$A_1 : \delta \text{Ph-Ring}$
987		$B_1 : \tau \text{CH}$
948		unbestimmt
854		unbestimmt
701		νSiC
622		$B_2 : \nu_s \text{Ph-Ring}$
528		νSiCl
249		$B_1 : \delta \text{CH}$

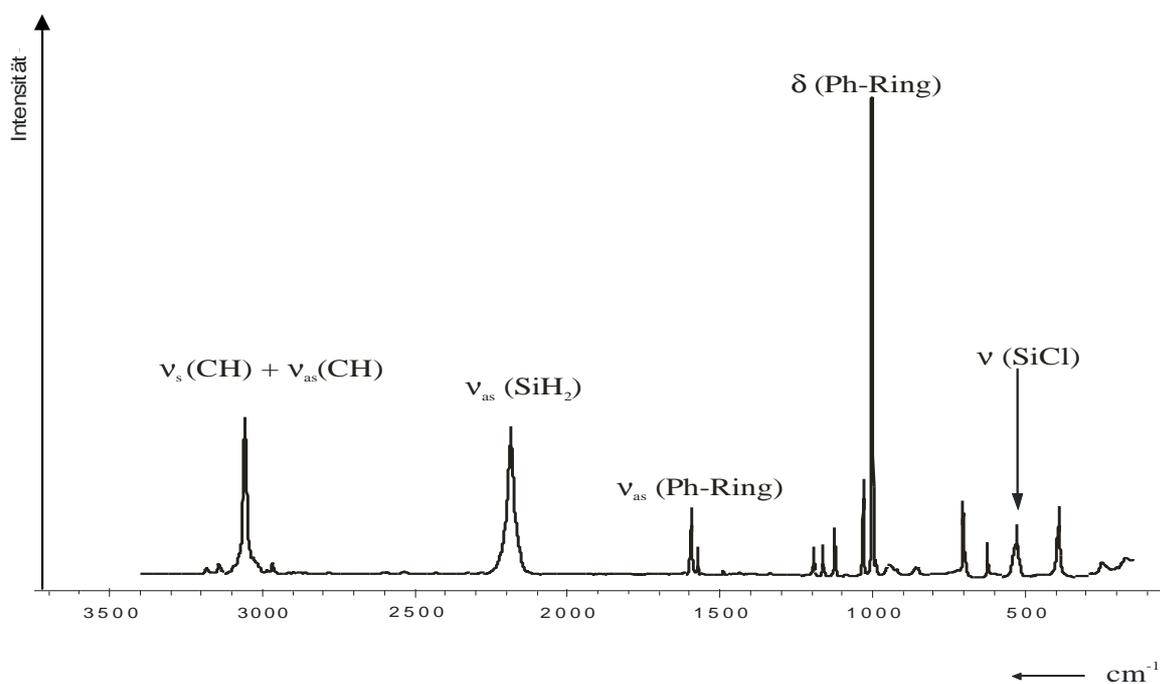


Abbildung 54: Raman-Spektrum von SiH_2PhCl .

6.3.12. Darstellung von Bromphenylsilan SiH_2PhBr

In einem 500 mL-Dreihalskolben wurden 130 mL abs. Diethylether und 29 g (270 mmol) Phenylsilan unter Schutzgas vorgelegt und bei Raumtemperatur 21,5 g (270 mmol) Brom hinzugegossen, welches sich sofort entfärbt. Dann wurde diese Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde der Diethylether abdestilliert. Durch anschließende zweimalige Kondensation konnte 35,26 g Bromphenylsilan NMR-spektroskopisch mit einer Reinheit von 95% erhalten werden (Ölpumpenvakuum und 80 °C Ölbadtemperatur).

Das ^1H -NMR-Spektrum des SiH_2PhBr besteht aus einem Singulett bei 4.95 ppm chemischer Verschiebung und einer Kopplungskonstante $J_{\text{SiH}} = 238.2$ Hz. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum tritt ein Triplett bei -26.03 ppm auf. Wie erwartet, erscheinen ferner vier Signale der vier verschiedenen Kohlenstoffkerne. Das Signal bei 134.89 ppm repräsentiert das C_2 -Atom, das bei 131.5 ppm das C_1 -Atom, das bei 129.09 ppm das C_4 -Atom und schließlich das bei 128.59 ppm das C_3 -Atom.

Bromphenylsilan hat eine Molekülgeometrie der Punktgruppe C_s an und enthält lediglich eine Spiegelebene. Damit ergibt sich aus der Charaktertafel der beobachtbaren Schwingung: $\Gamma_{\text{vib}} = 26A' + 13A''$. Alle Schwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv.

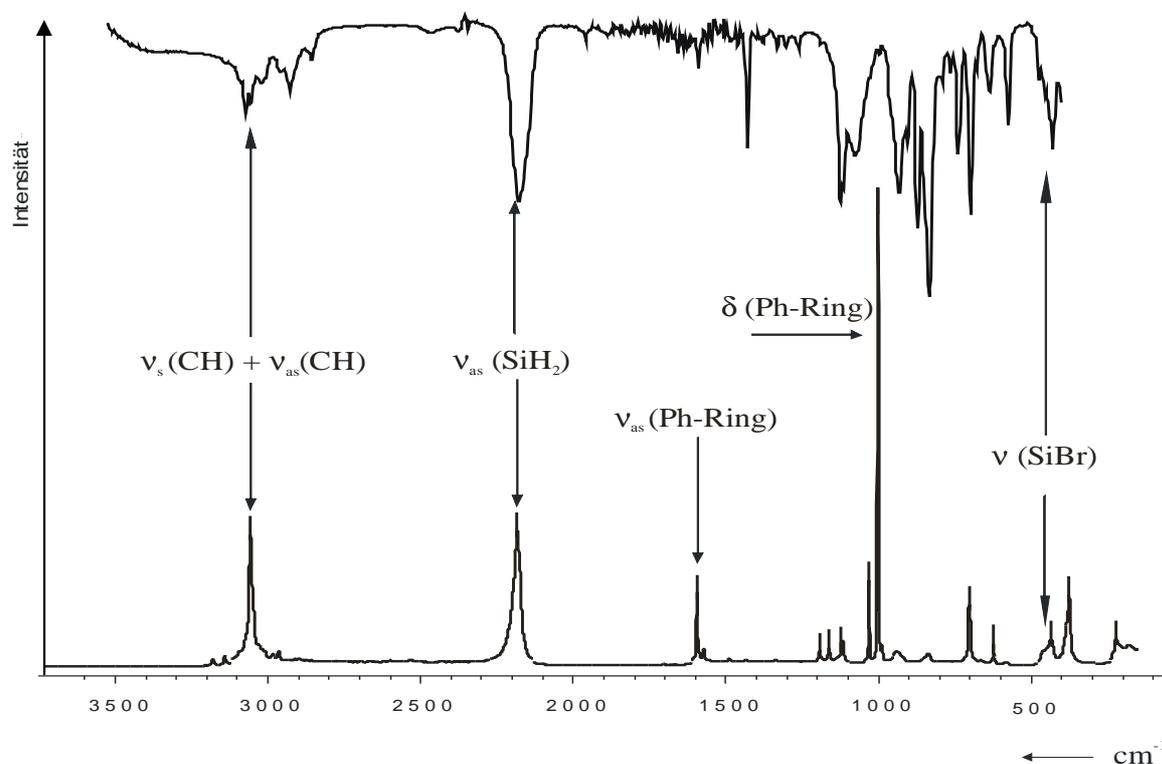


Abbildung 55: Raman- und IR-Spektrum von SiH_2PhBr .

Table 18: Charakteristische Banden/Linien von SiH_2PhBr im IR- und Raman-Spektrum.

IR-Bande / cm^{-1}	Literatur / cm^{-1} [66]	RA-Linie / cm^{-1}	Zuordnung
3071	3056		$A_1 : \nu_s \text{ CH}$
2177	2200	2182	$A'' : \nu_{as} \text{ SiH}_2$
		1593	$A_1 : \nu_{as} \text{ Ph-Ring}$
		1572	$B_2 : \nu_{as} \text{ Ph-Ring}$
1430			$B_2 : \delta \text{ Ph-Ring}$
		1191	$A_1 : \delta \text{ CH}$
		1161	$B_2 : \delta \text{ CH}$
1124		1117	$A_1 : \delta \text{ Ph-Ring}$
1076		1030	$A_1 : \delta \text{ CH}$
		1000	$A_1 : \delta \text{ Ph-Ring}$
		988	$B_1 : \tau \text{ CH}$
935		941	$\delta \text{ SiH}$
836		836	$\delta \text{ SiH}$
698		701	$\nu \text{ SiC}$
634		622	$B_2 : \nu_s \text{ Ph-Ring}$
575			unbestimmt
429		461	$\nu \text{ SiBr}$
		433	unbestimmt
		211	$B_1 : \delta \text{ CH}$

6.3.13. Darstellung von Dibromphenylsilan SiHPhBr_2

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 100 mL abs. Diethylether und 10 g (92 mmol) Phenylsilan unter Schutzgas vorgelegt und bei Raumtemperatur langsam 29 g (185 mmol) Brom hinzugegeben. Das Brom entfärbt sich sofort. Dann wurde diese Lösung unter Rückfluss zwei Stunden gekocht. Anschließend wurde der Diethylether abdestilliert. Der Rückstand wurde dann bei Raumtemperatur nochmals mit Brom versetzt und eine Zeit lang weiter gerührt. Dann wurde mit Hilfe einer Membranvakuumpumpe bei einer Temperatur von 78°C destilliert. Erhalten wurde 18.6 g farblose Flüssigkeit, die bei Luftzutritt sehr stark raucht. Die Ausbeute betrug 76%.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum finden wir wie erwartet ein Dublett bei -14.69 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 5.96 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 288.75 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{SiH}} = 7.87 \text{ Hz}$ aus den Satelliten).

Experimentelles

Das ^{13}C -NMR-Signal bei 133.46 ppm stammt vom C_2 -Atom, das bei 133.08 ppm vom C_1 -Atom, das bei 132.36 ppm vom C_4 -Atom und schließlich das bei 128.67 ppm vom C_3 -Atom.

Das Dibromphenylsilan besitzt eine Molekülgeometrie der Punktgruppe C_s an. Damit ergibt sich aus der Charaktertafel der beobachtbaren Schwingung: $\Gamma_{\text{vib}} = 26\text{A}' + 13\text{A}''$. Alle Schwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv.

Tabelle 19: Charakteristische Banden/Linien von SiHPhBr_2 im IR- und Raman-Spektrum.

IR-Bande / cm^{-1}	RA-Linie / cm^{-1}	Zuordnung
3074	3058	$\text{A}_1 : \nu_{\text{s}} \text{CH}$
2197	2206	$\text{A}'' : \nu_{\text{as}} \text{SiH}_2$
	1591	$\text{A}_1 : \nu_{\text{as}} \text{Ph-Ring}$
	1571	$\text{B}_2 : \nu_{\text{as}} \text{Ph-Ring}$
1430		$\text{B}_2 : \delta \text{Ph-Ring}$
1110	1114	$\text{A}_1 : \delta \text{Ph-Ring}$
	1032	$\text{A}_1 : \delta \text{CH}$
	1002	$\text{A}_1 : \delta \text{Ph-Ring}$
841		δSiH
790	793	δSiH
765		unbestimmt
734		unbestimmt
690	704	νSiC
	663	unbestimmt
	620	$\text{B}_2 : \nu_{\text{s}} \text{Ph-Ring}$
494		
476		unbestimmt
458	460	unbestimmt
438	442	νSiBr

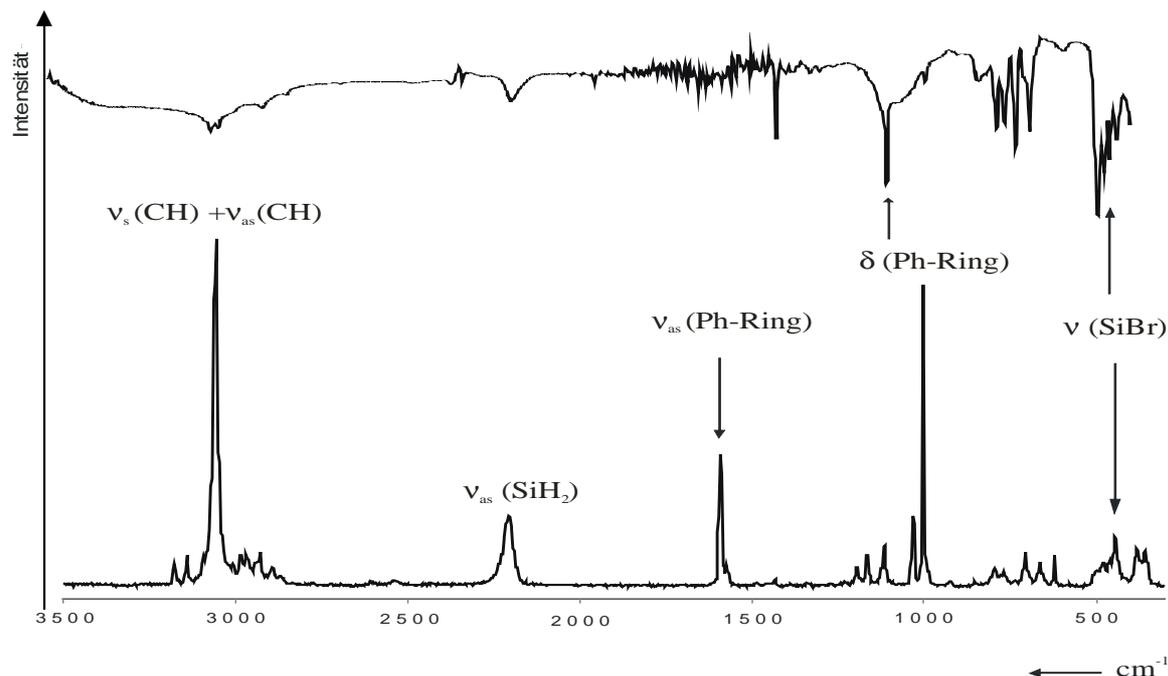


Abbildung 56: IR- und Raman-Spektrum von $\text{SiHPh}_2\text{Br}_2$.

6.3.14. Darstellung von Bromdiphenylsilan SiHPh_2Br

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 150 mL abs. Diethylether und 14.7 g (80 mmol) Diphenylsilan unter Schutzgas vorgelegt und bei Raumtemperatur langsam 12.8 g (80 mmol) Brom hinzuge tropft. Das Brom entfärbt sich sehr bald. Dann wurde diese Lösung eine Stunde unter Rückfluss gekocht und der Diethylether abdestilliert. Der Sumpf wurde anschließend als separate Fraktion im Membranpumpenvakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 77.5%.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist ein Dublett bei -9.75 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 5.8 ppm ($^1J_{\text{SiH}} = 236.51 \text{ Hz}$) zu erkennen.

Das Signal bei 134.94 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum stammt aus dem C_2 -Atom, das bei 134.26 ppm vom C_1 -Atom, das bei 130.68 ppm vom C_4 -Atom und schließlich das bei 128.38 ppm vom C_3 -Atom.

Tabelle 20: Charakteristische Banden/Linien von SiHPh_2Br im IR- und Raman-Spektrum.

IR-Bande / cm^{-1}	RA-Linie / cm^{-1}	Zuordnung
3048	3052	A_1 : ν_s CH
2134	2129	A'' : ν_{as} SiH (sehr schwach)
	1593	A_1 : ν_{as} Ph-Ring
	1570	B_2 : ν_{as} Ph-Ring
1430		B_2 : δ Ph-Ring
1250		B_2 : ρ CH
	1189	A_1 : δ CH
	1161	B_2 : δ CH
1117	1114	A_1 : δ Ph-Ring
1077	1030	A_1 : δ CH
	1001	A_1 : δ Ph-Ring
823		δ SiH
734		δ SiH
699	684	ν SiC
	622	B_2 : ν_s Ph-Ring
	564	unbestimmt
495		ν SiBr

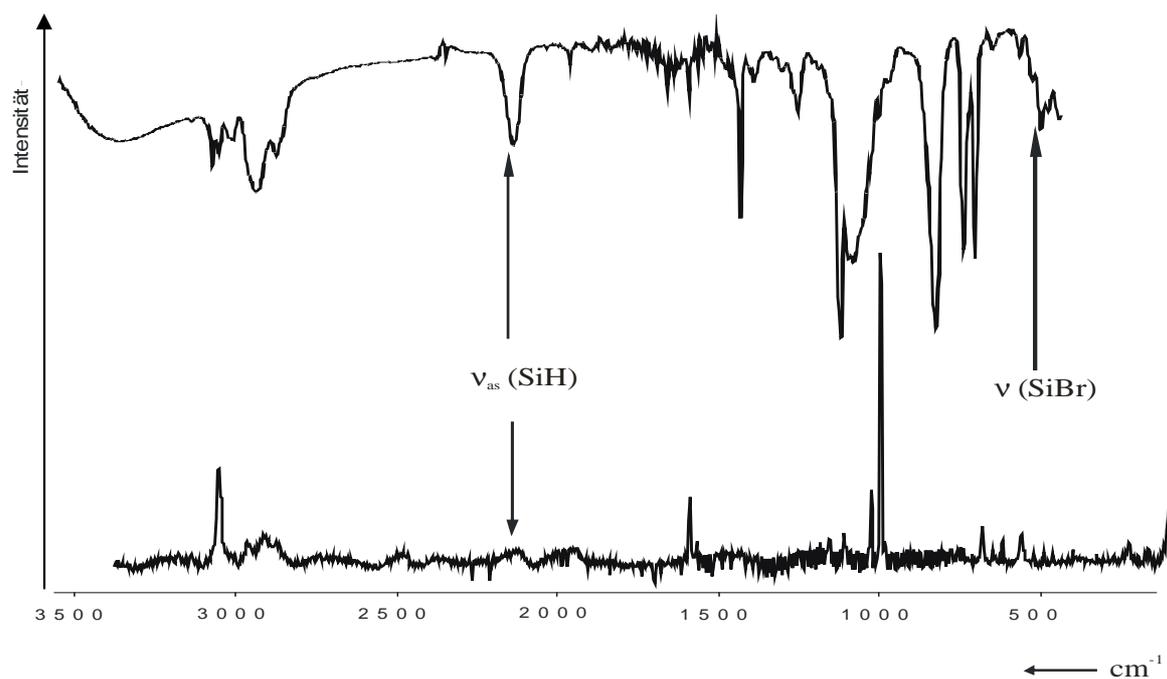


Abbildung 57: IR- und RA-Spektrum von SiHPh_2Br .

6.3.15. Darstellung von Chlordiphenylsilan SiHPh₂Cl

In einem 250 mL-Dreihalskolben wurden 14.7 g (80 mmol) Diphenylsilan vorgelegt. Anschließend wurden bei 0°C 10,8g (80 mmol) Sulfurylchlorid (SO₂Cl₂) langsam hinzugegossen. Dann wurde die Lösung eine Stunde unter Rückfluss gekocht und zunächst destillativ bei Normaldruck von SO₂Cl₂ befreit. Danach wurde das Produkt im Membranpumpenvakuum destilliert.

Tabelle 21: Charakteristische Linien von SiHPh₂Cl im Raman-Spektrum.

Wellenzahl /cm ⁻¹	Zuordnung
3055	A ₁ : ν _s CH
2172	A ₁ ' : ν _{as} SiH
1593	A ₁ : ν _{as} Ph-Ring
1572	B ₂ : ν _{as} Ph-Ring
1192	A ₁ : δ CH
1161	B ₂ : δ CH
1112	A ₁ : δ Ph-Ring
1030	A ₁ : δ CH
1001	A ₁ : δ Ph-Ring
988	B ₁ : τ CH
693	ν SiC
622	B ₂ : ν _s Ph-Ring
530	ν SiCl
384	A ₁ : ν _s CH
273	unbestimmt
244	B ₁ : δ CH ?
211	B ₁ : δ CH
172	B ₁ : δ Ring

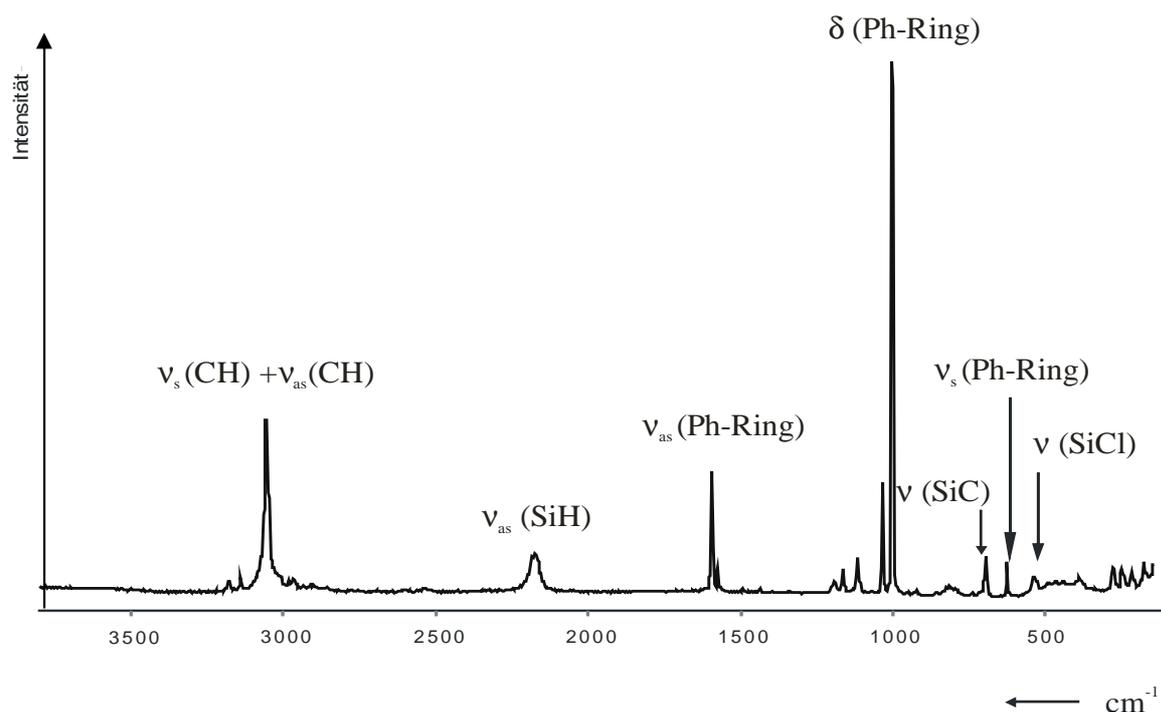


Abbildung 58: Raman-Spektrum von SiHPh_2Cl .

Die Identifizierung von SiHPh_2Cl erfolgt massenspektroskopisch: M^+ -Peak $\text{SiHPh}_2\text{Cl}^+$ bei $m/z = 218$, das Fragment SiPh_2Cl^+ bei $m/z = 217$, das Fragment SiPh_2^+ bei $m/z = 181$, das Fragment SiHPhCl^+ bei $m/z = 141$, das Fragment SiPhCl^+ bei $m/z = 140$, das Fragment SiPh^+ bei $m/z = 105$ und das Fragment SiCl^+ bei $m/z = 63$.

Tabelle 22: Zuordnung der Fragment-Peaks im Massenspektrum von SiHPh_2Cl .

m/z	Intensität %	Zuordnung	Isotopomer
218	44	SiHClPh_2 (M^+)	$\text{SiH}^{35}\text{ClPh}_2$
217	25	SiClPh_2	$\text{Si}^{35}\text{ClPh}_2$
181	12	SiPh_2	
152	7	unbestimmt	
141	25	SiHClPh	$\text{SiH}^{35}\text{ClPh}$
140	100	SiClPh	$\text{Si}^{35}\text{ClPh}$
106	>5	SiHPh	
105	12	SiPh	
77	10	C_6H_5 (Phenyl)	
63	35	SiCl	Si^{35}Cl

Experimentelles

Einen vergleichenden Überblick zu den diversen Phenylsilanen in dieser Arbeit gibt folgende Tabelle:

Tabelle 23: Vergleich der verschiedenen Phenylsilane anhand der Raman-Wellenzahlen/cm⁻¹.

SiH ₃ Ph	SiH ₂ Ph ₂	SiH ₂ BrPh	SiH ₂ ClPh	SiHBrPh ₂	SiHClPh ₂	Zuordnung
3054	3052	3056	3058	3052	3055	A ₁ : ν _s CH
2159	2144	2182	2183	2129?	2172	A''': ν _{as} SiH
1594	1591	1593	1594	1593	1593	A ₁ : ν _{as} Ph-Ring
1570	1570	1572	1572	1570	1572	B ₂ : ν _{as} Ph-Ring
1191	1191	1191	1190	1189	1192	A ₁ : δ CH
1160	1159	1161	1160	1161	1161	B ₂ : δ CH
1119	1107	1117	1122	1114	1112	A ₁ : δ Ph-Ring
1030	1029	1030	1030	1030	1030	A ₁ : δ CH
1000	1000	1000	1000	1001	1001	A ₁ : δ Ph-Ring
988	987	988	987	992	988	B ₁ : τ CH+ (δSiH ?)
918	919	941	948		921	unbestimmt
		836	854			unbestimmt
695	687	701	701	684	693	ν SiC
621	621	622	622	622	622	B ₂ : ν _s Ph-Ring
			528	564	530	ν SiCl
		461				ν SiBr
		433				unbestimmt
	321					unbestimmt
					273	unbestimmt
	237	221	249		244	B ₁ : δ CH ?
					211	B ₁ : δ CH
163	168	172	172		172	B ₁ : δ Ring

6.3.16. Darstellung von Kaliumsilyl KSiH₃

In einem 1 L-Reaktor wurden unter Stickstoffgegenstrom 7 g (180 mmol) Kalium und 200 mL abs. Monoglyme eingeführt. Anschließend wurde der Reaktor auf -196 °C gekühlt und der Stickstoff abgepumpt. Dem Inhalt des Reaktors wurden danach 5,8 g (180 mmol) Monosilan hinzukondensiert. Nach Auftauen des Gemisches wurde der Reaktor

bei einer Ölbadtemperatur von 68-73 °C für 5.5 Stunden erwärmt. Nach Entfernen des gebildeten Wasserstoffs bei -196 °C aus dem Reaktor wurde die bräunliche Lösung durch eine G3-Schutzgasumkehrfritte gefiltert. Der bräunliche Rest wurde zur Entsorgung mit *i*-Propanol aufgenommen.

Das Filtrat ist eine intensiv hellgelbe Lösung. Das Silanid KSiH_3 wurde mit 67% Umsatz bezogen auf das Kalium erhalten.

6.3.17. Darstellung von Natriumsilyl NaSiH_3

In einem 1 L-Reaktor wurden unter Stickstoffgegenstrom 3 g (130 mmol) Natrium und 100 mL abs. Monoglyme eingeführt. Anschließend wurde der Reaktor auf -196 °C gekühlt. Dem Inhalt des Reaktors wurden danach 4,2 g (130 mmol) Monosilan hinzukondensiert. Nach Auftauen des Gemisches wurde der Reaktor bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C für 7.5 Stunden erwärmt. Nach Entfernen des gebildeten Wasserstoffs bei -196 °C aus dem Reaktor wurde die bräunliche Lösung durch eine G3-Schutzgasumkehrfritte gefiltert. Der bräunliche Rest wurde zur Entsorgung mit *i*-Propanol aufgenommen.

Das Filtrat ist eine intensiv hellorange bis dunkelbraun gefärbte Lösung. Das Silanid NaSiH_3 wurde mit 45% bezogen auf Natrium erhalten.

6.3.18. Darstellung von höheren Natriumsilylen

In einem 1 L-Reaktor wurden unter Stickstoffgegenstrom 2.3 g (100.5 mmol) Natrium und 170 mL abs. Monoglyme vorgelegt. Anschließend wurde der Stickstoff entfernt. Dem Inhalt des Reaktors wurden danach 12,8 g (400 mmol) Monosilan zukondensiert. Nach Auftauen des Gemisches wurde der Reaktor bei einer Ölbadtemperatur von 78-80 °C für 19 Stunden erwärmt. Nach Entfernen des gebildeten Wasserstoffs bei -196 °C aus dem Reaktor wurde der Monosilanüberschuss in einem separaten Gefäß abgefangen. Die dunkelbraune Lösung wurde über eine G3-Schutzgasumkehrfritte gefiltert. Es ist 36% des eingesetzten SiH_4 wieder erhalten worden. Daraus ergibt sich eine Umsetzung von 64% des Monosilans zu Silaniden. Der bräunliche Rest wurde zur Entsorgung mit *i*-Propanol aufgenommen.

6.3.19. Darstellung von Kaliumphenylsilanid

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 100 mL abs. Monoglyme und 3.5 g Kalium (90 mmol) unter Schutzgas vorgelegt und bei einer Ölbadtemperatur von 70 °C suspendiert. 9.9 g (90 mmol) Phenylsilan wurden innerhalb von 30 Minuten hinzuge tropft. Danach wurde für 1.5 Stunden unter Rückfluss gekocht und eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wurde über eine G3-Schutzgasfritte von entstandenem Feststoff befreit. Man erhält eine dunkelrote Lösung.

6.3.20. Darstellung von Kaliumdiphenylsilanid

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 80 mL abs. Monoglyme und 3.9 g (100 mmol) Kalium unter Schutzgas vorgelegt und bei einer Ölbadtemperatur von 85 °C suspendiert. 18.5 g (100 mmol) Diphenylsilan wurden innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Danach wurde für 1.5 Stunden unter Rückfluss gekocht und eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wurde über eine G3-Schutzgasfritte vom entstandenen Feststoff, vermutlich Kaliumhydrid, befreit. Die dunkelrote Lösung wurde anschließend untersucht.

6.3.21. Darstellung von Disilan aus Bromsilan und Kaliumsilyl

In einem 1 L-Stahlreaktor wurde KSiH₃-Monoglyme-Lösung, die 14.3 mmol Silanid enthielt, eingefüllt. Nach Einfrieren und Evakuieren wurde eine äquimolare Menge von 14.3 mmol SiH₃Br hinzukondensiert. Dieses Gemisch wurde bei -60 °C bis -30 °C zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde das Gas von der eingefrorenen Lösung getrennt.

6.3.22. Darstellung von Trisilan aus Dichlorsilan und Kaliumsilyl

In einem Young-Gefäß wurde KSiH₃-Lösung (20 mmol) vorgelegt. Nach Evakuieren des Gasraumes bei -196 °C wurden 10 mmol Dichlorsilan SiH₂Cl₂ hinzukondensiert. Nach dem Auftauen wurde diese Mischung bei 0 °C für acht Stunden und schließlich weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Danach erfolgte eine fraktionierte Kondensation bei -120 °C, -10 °C und +5 °C. Die erste Fraktion enthält ausschließlich Monosilan. Die zweite Fraktion ist stets eine Mischung aus Monosilan und dem Edukt Dichlorsilan. Die dritte Fraktion wurde mittels ¹H-NMR untersucht.

6.3.23. Darstellung von 2,2-Diphenyltrisilan aus Dichlordiphenylsilan und Kaliumsilyl

In einem 250 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 100 mL über Lithiumaluminiumhydrid getrocknete und frisch destillierte Monoglyme und 5 g (20 mmol) SiPh₂Cl₂ vorgelegt. Bei 0 °C wurden innerhalb von 3.5 Stunden 20 mmol KSiH₃ als Monoglymelösung hinzugetropft. Der entstehende SiH₄ wurde nach Abmessung des Volumens entsorgt. Das entstandene KCl wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen. Der Rest wurde fraktionierend destilliert.

6.3.24. Darstellung von Phenyldisilan aus PhSiH₂Cl und KSiH₃

In einem 100 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 50 mL Monoglyme und 5 g (35 mmol) Chlorphenylsilan vorgelegt. Bei 0 °C wurde innerhalb von fast zwei Stunden die entsprechende Molmenge KSiH₃-Monoglyme-Lösung hinzugetropft. Das Ganze wurde anschließend bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt, um die Vollständigkeit der

Reaktion zu gewährleisten. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und überschüssiges Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

6.3.25. Darstellung von Phenyldisilan aus PhSiH_2Br und KSiH_3

a) Variante ohne 18-Krone-6, mit Monoglyme

In einem 100 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 3 g (16 mmol) Bromphenylsilan ohne Lösungsmittel vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden 23 mL (9.2 mmol) KSiH_3 -Monoglyme-Lösung hinzugegeben. An dieser Stelle schien vollständiger Umsatz der Reaktion erfolgt zu sein, da weitere Zugabe von KSiH_3 zu einer bleibenden Orangefärbung führte. Um Verfestigung vorzubeugen, die Viskosität zu verringern und so die Rührfähigkeit zu gewährleisten, wurden im Laufe der Reaktion bis zu 20 mL frisch destilliertes abs. THF hinzugegeben. Es sind 6.96 mmol SiH_4 entstanden.

b) Variante mit 18-Krone-6, ohne Monoglyme

In einem 250 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 2 g (28 mmol) festes KSiH_3 , 130 mL abs. THF und 2 g (7.5 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden dann 13 g (70 mmol) Bromphenylsilan hinzugegeben. Man konnte die Bildung von 1.43 mmol Gas beobachten. Nach Abfiltrieren und anschließendem Entfernen des Rückstands wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

6.3.26. Darstellung von 2-Phenyltetrasilan aus Trichlorphenylsilan und Kaliumsilyl

In einem 250 mL-Mehrhalskolben wurden 50 mL abs. Monoglyme und 4.93 g (23.3 mmol) PhSiCl_3 vorgelegt. Diesem wurden bei Raumtemperatur 22 mL KSiH_3 -Lösung (entsprechend 12.8 mmol) innerhalb von 105 Minuten hinzugegeben. Die Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie (^1H) untersucht.

6.3.27. Darstellung von Phenylsilylphenolat

In einem 250 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 120 mL abs. THF und 4.0 g (34 mmol) Natriumphenolat NaOPh vorgelegt. Dazu wurden bei Raumtemperatur 6.7 g (34 mmol) Bromphenylsilan hinzugegeben. Diese Lösung wurde dann für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und nach Trocknung gewogen. Er entsprach 72% des erwarteten Natriumbromids.

6.3.28. Synthese von 1,2-Diphenyldisilan aus Phenylsilylphenolat und KSiH_3

In einem 500 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurde eine Lösung aus Phenylsilylphenolat und abs. THF vorgelegt. Dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur Kaliumsilanid-Lösung (Monoglyme) hinzuge tropft. Im Laufe der Reaktion veränderte sich die Farbe von hellgelb zu braun-beige.

6.3.29. Synthese von 1,2-Diphenyldisilan aus Bromphenylsilan und PhSiH_2K

In einem 100 mL-Mehralskolben wurden 50 mL abs. Monoglyme und 1.5 g (8.3 mmol) PhSiH_2Br vorgelegt. Dazu wurden bei Raumtemperatur 8.3 mmol frisch hergestelltes PhSiH_2K innerhalb von 1.5 Stunden hinzuge tropft. Es wurde keine Gasentwicklung beobachtet. Der Überschuss an PhSiH_2K wurde durch eine Färbung (beige) erkennbar. Die Reaktionsmischung wurde schließlich filtriert und das Monoglyme abdestilliert.

6.3.30. Synthese von 1,2-Diphenyldisilan aus Chlorphenylsilan und PhSiH_2K

In einem 250 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 3,6 g (25 mmol) Chlorphenylsilan in 100 mL abs. Monoglyme gelöst und vorgelegt. Anschließend wurde innerhalb von 30 Minuten die entsprechende Menge PhSiH_2K -Lösung bei Raumtemperatur hinzuge tropft und zur Vervollständigung der Reaktion eine Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde untersucht.

6.3.31. Synthese von 1,2,2,3-Tetraphenyltrisilan aus SiPh_2Cl_2 und PhSiH_2K

In einem 100 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 3,0 g (20 mmol) PhSiH_2K gelöst in 40 mL abs. Monoglyme vorgelegt. Dieser Lösung wurden langsam bei Raumtemperatur 5 g (10 mmol) SiPh_2Cl_2 hinzuge tropft. Die Bildung eines Salzes (KCl) wurde bereits nach Zufügen einer kleinen Menge von SiPh_2Cl_2 sichtbar. Nach beendeter Zugabe wurde kurz weitergerührt und dann filtriert. Der klaren Lösung wurde das Monoglyme durch Destillation entzogen.

6.3.32. Synthese von 1,2,3-Triphenyltrisilan aus Dibromphenylsilan und PhSiH_2K

In einem 100 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 1.7 g (6.4 mmol) PhSiHBr_2 gelöst in 50 mL abs. Monoglyme vorgelegt. Dieser Lösung wurden langsam bei Raumtemperatur ca.

20 mL (13 mmol) PhSiH₂K-Lösung innerhalb von 1.5 Stunden zugetropft. Die Reaktion verlief relativ schnell. Anschließend wurde die Mischung durch Filtration von KBr befreit und das Lösungsmittel durch Destillation entfernt.

6.3.33. Synthese von 1,1,2-Triphenyldisilan aus Diphenylkaliumsilyl und PhSiH₂Br

In einem 100 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 2.79 g (14.9 mmol) PhSiH₂Br gelöst in 40 mL abs. Monoglyme vorgelegt. Dieser Lösung wurden langsam ca. 5.5 mL (14.9 mmol) Ph₂SiHK-Lösung bei Raumtemperatur hinzugetropft. Die Reaktion verlief relativ schnell. Anschließend wurde die Mischung durch Filtration von KBr befreit. Das Lösemittel wurde abdestilliert.

6.3.34. Synthese von 1,1,2,3,3-Pentaphenyltrisilan aus PhSiHBr₂ und Ph₂SiHK

In einem 100 mL-Kolben mit Rückflusskühler wurden 9.2 g (34.4 mmol) PhSiHBr₂ gelöst in 50 mL abs. Monoglyme vorgelegt. Dieser Lösung wurden langsam bei Raumtemperatur ca. 10 mL (26.8 mmol) Ph₂SiHK-Lösung hinzugetropft. Anschließend wurde die Mischung durch Filtration von KBr befreit.

7. Verzeichnis der Abbildungen

Abb.	Beschreibung	Seite
1	Eignung der Fluoride für das Ätzen des Siliciums.	4
2	Schematischer Wafer-Aufbau mit entsprechender Öffnung.	5
3	Schematisches Ätzen und Unterätzen.	5
4	Beispielaufnahme einer ungeätzten (links) und geätzten quadratischen Öffnung (rechts).	5
5	Abhängigkeit der Unterätzweite von der Zeit bei 10 mbar ClF_3 -Gasdruck.	6
6	Abhängigkeit der Ätzrate vom Druck des Ätzgases.	7
7	Abhängigkeit der Ätzrate von der Temperatur bei 5 mbar ClF_3 .	8
8	Seitenansicht der Unterätzung. Anisotrop (links), isotrop (rechts).	10
9	Ätzprofil einer Wagon-Wheel-Struktur bei $-59\text{ }^\circ\text{C}$.	10
10	Vorgeschlagener Ätzmechanismus.	12
11	Fluor bzw. Chlorkonzentration an der Oberfläche des Siliciums in Abhängigkeit von der Temperatur.	13
12	Schema und Bild eines Saphirreaktors mit Druckmanometer und Edelstahlventil.	14
13	Vergleich der Ramanspektren der Reaktion von ClF_3 mit AsF_5 bei verschiedenen Drücken.	16
14	Vergleich der Ramanspektren der Reaktion von ClF_3 mit PF_5 bei verschiedenen Drücken.	17
15	Vergleich der Ramanspektren der Reaktion von ClF_3 mit BF_3 bei verschiedenen Drücken.	18
16	Vergleich der Ramanspektren der Reaktion von ClF_3 mit SiF_4 bei verschiedenen Drücken.	19
17	Vergleich der Ramanspektren der Reaktion von BrF_3 mit PF_5 bei verschiedenen Drücken.	20
18	Vergleich der Ramanspektren der Reaktion von BrF_3 mit BF_3 bei verschiedenen Drücken.	22
19	Unterätzweite in Abhängigkeit zur Öffnungsweite bei 15 mbar ClF_3 , 10 Minuten, 1-100 μm .	25
20	Unterätzweite in Abhängigkeit zur Öffnungsweite bei 15 mbar ClF_3 , 10 Minuten 1-6 μm .	25
21	Unterätzweite in Abhängigkeit zur Öffnungsweite bei 10 mbar ClF_3 , 20 Minuten,	26

Verzeichnis der Abbildungen

	1-100 μm .	
22	Unterätzweite in Abhängigkeit zur Öffnungsweite bei 10 mbar ClF_3 , 20 Minuten, 1-10 μm .	26
23	Vergleich der Unterätzweiten bei Quadraten und Spalten 10-100 μm (50 °C, 15 mbar, 20 Minuten).	28
24	Vergleich der Unterätzweiten bei Quadraten und Spalten 10-100 μm (200 °C, 15 mbar, 20 Minuten).	28
25	Auftragung der Differenz der Unterätzweiten der verschiedenen Öffnungsgeometrien gegen die Öffnungsweiten.	29
26	Unterätzweiten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Gase Argon und ClF_3 bei 5 und 15 Minuten Ätzdauer.	30
27	Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsgeometrie bei ClF_3 -Argon-Gasgemisch (15 mbar, RT, 5 Minuten).	31
28	Unterätzweiten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Gase Sauerstoff und ClF_3 bei 5 und 15 Minuten Ätzdauer.	32
29	Unterätzung durch ClF_3 - O_2 -Mischung bei Spalten von 80 μm im Verhältnis von 10:1 (links) und im Verhältnis von 5:1 (rechts).	33
30	Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsweite bei ClF_3 -Sauerstoff-Gasgemisch (15 mbar, RT, 5 Minuten).	34
31	Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsweite bei ClF_3 -Sauerstoff-Gasgemisch (15 mbar, RT, 15 Minuten).	34
32	Unterätzung von Spalten mit 1 μm Öffnungsweite bei 15 mbar Gasdruck und Raumtemperatur. Links: 10:1 (ClF_3 : O_2), rechts 1:1.	35
33	Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsgeometrie bei ClF_3 -Sauerstoff-Gasgemisch 1:1 (15 mbar, RT, 5 Minuten).	36
34	Unterätzweiten in Abhängigkeit von der Öffnungsgeometrie bei ClF_3 -Sauerstoff-Gasgemisch 5:1 (15 mbar, RT, 5 Minuten).	36
35	Raman-Spektrum von Cyclopentasilan.	40
36	Raman-Spektrum für Benzolkonzentrationen in CPS mit den Banden bei 3062 und 994 cm^{-1} .	41
37	Intensitätsverhältnis der Ramanlinien von CPS (2135 cm^{-1}) und Benzol (3062 cm^{-1}).	41
38	IR-/Raman-Spektrum von Decaphenylcyclopentasilan.	44
39	Verbrennungsverlauf von Cyclopentasilan mit reinem Sauerstoff (jedes Bild	47
		94

	entspricht einer Sekunde).	
40	Modell und Bild des verwendeten Fallhammers.	48
41	Verbrennungsverlauf von Cyclopentasilan mit NO ₂ (jedes Bild entspricht einer Sekunde).	49
42	IR-Spektrum des Verbrennungsprodukts aus Cyclopentasilan Si ₅ H ₁₀ mit NO ₂ (schwarz) im Vergleich zu Si ₃ N ₄ (rot).	50
43	IR-Spektrum des Verbrennungsprodukts aus Cyclopentasilan Si ₅ H ₁₀ mit NO ₂ -/N ₂ -Gemisch (schwarz) im Vergleich zu Si ₃ N ₄ (rot).	50
44	Verbrennungsverlauf von Cyclopentasilan mit NO (jedes Bild entspricht einer Sekunde).	51
45	IR-Spektrum des Verbrennungsprodukts aus Cyclopentasilan Si ₅ H ₁₀ mit NO im Vergleich zu Si ₃ N ₄ (rot).	52
46	Schema der Synthesewege mit Silanid als Silylierungsagens.	54
47	Synthese einiger Stoffe über Halogensilane mit Kaliumsilanid.	59
48	Monosilanbildung in Abhängigkeit von der Menge des zugegebenen Kaliumsilanids zu Bromphenylsilanlösung.	60
49	IR-Spektrum des 1,2-Diphenyldisilans (schwarz) im Vergleich zu PhSiH ₂ Cl (rot).	62
50	IR-Spektrum des 1,2,2,3-Tetraphenyltrisilans (schwarz) im Vergleich zu Dichlordiphenylsilan SiPh ₂ Cl ₂ (rot).	63
51	IR-Spektrum des 1,2,2-Triphenyldisilans (schwarz) im Vergleich zu PhSiH ₂ Br.	64
52	IR-Spektrum des 1,1,2,3,3-Pentaphenyltrisilans (schwarz) im Vergleich zu PhSiHBr ₂ (rot).	65
53	Raman-Spektrum von Diphenylsilan SiH ₂ Ph ₂ .	77
54	Raman-Spektrum von SiH ₂ PhCl.	79
55	Raman- und IR-Spektrum von SiH ₂ PhBr.	80
56	IR-Spektrum von SiHPhBr ₂ .	83
57	IR- und Raman-Spektrum von SiHPh ₂ Br.	84
58	Raman-Spektrum von SiHPh ₂ Cl.	86

8. Verzeichnis der Tabellen

Tab.	Beschreibung	Seite
1	Schwingungsfrequenzen und Ramanintensitäten [cm^{-1}] des $[\text{ClF}_2^+\text{AsF}_6^-]$.	15
2	Schwingungsfrequenzen und Ramanintensitäten [cm^{-1}] des $[\text{ClF}_2^+\text{PF}_6^-]$.	17
3	Schwingungsfrequenzen und Ramanintensitäten [cm^{-1}] des $[\text{ClF}_2^+\text{BF}_4^-]$.	18
4	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des $[\text{BrF}_2^+\text{PF}_6^-]$.	20
5	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des $[\text{BrF}_2^+\text{BF}_4^-]$.	21
6	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des c- Si_5H_{10} .	40
7	Massenspektrum von c- $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$.	42
8	Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] des c- $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$.	44
9	Zusammensetzung der Natriumsilanid-Lösung nach Reaktion von Natrium mit Monosilan SiH_4 .	57
10	Vergleich der ^1H -NMR-Werte des Natriumsilanidgemisches mit der Literatur.	57
11	Zusammensetzung der Natriumsilanidlösung aus der Druckreaktion von Natrium mit Monosilan SiH_4 im Vergleich zu der nach Reaktion bei Normaldruck.	57
12	Abhängigkeit der relativen Linienintensität ($3062/2135 \text{ cm}^{-1}$) von der Benzol-Konzentration.	73
13	Elementaranalyse des Verbrennungsprodukts von CPS mit NO_2 .	74
14	Elementaranalyse des Verbrennungsprodukts von CPS mit NO_2 verdünnt mit N_2 .	74
15	Elementaranalyse des Verbrennungsprodukts von CPS mit NO .	74
16	Zuordnung der Schwingungsfrequenzen von SiH_2Ph_2 .	76
17	Zuordnung der Schwingungsfrequenzen von SiH_2PhCl .	79
18	Charakteristische Banden/Linien im IR- und Raman-Spektrum von SiH_2PhBr .	81
19	Charakteristische Banden/Linien im IR- und Raman-Spektrum von SiHPhBr_2 .	82
20	Charakteristische Banden/Linien im IR- und Raman-Spektrum von SiHPh_2Br .	84
21	Charakteristische Linien im Raman-Spektrum von SiHPh_2Cl .	85
22	Massenspektrum von SiHPh_2Cl .	86
23	Vergleich der verschiedenen Phenylsilane anhand der Raman-Wellenzahlen [cm^{-1}].	87

9. Literaturverzeichnis

- [1] L. Voßkämper; *Automatisierung in MEMS Entwurf: kohärente Layoutsynthese und Modellbildung von Skalierung mikromechanischen Strukturen*, **2008**, ISBN 978-3-639049237, Vdm Verlag Dr. Müller, Saarbrücken.
- [2] M. Rostalsky, J. Müller; *Thin Solid Films*, **2001**, 401, 84-87.
- [3] M. Klaus, G. Hecht, D. Burgemeister, H.-J. Andexel; *Kristall und Technik*, 1975, 10, 1213-1219.
- [4] M. Köhler; *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*, **1998**, ISBN 3-527-28869-4, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim.
- [5] A. Stock, C. Somieski; *Chem. Ber.*, **1916**, 49, 111-157.
- [6] A. Stock; *Hydrides of Boron and Silicon*, **1933**, Ithaca-New York, Cornell University Press.
- [7] H. Buff, F. Wöhler; *Annales de Chimie et de Physique*, **1858**, 52, 257-285.
- [8] H. Moissan, S. Smiles; *Comptes rendus Hebdomadaires*, **1902**, 134, 569-575.
- [9] F. Fehér, G. Kuhlbörsch, H. Lühleich; *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **1960**, 303, 283-293.
- [10] F. Fehér, D. Schinkitz, H. Strack; *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **1971**, 385, 202-208.
- [11] F. Fehér, D. Schinkitz, J. Schaaf; *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **1971**, 383, 303-313.
- [12] F. Fehér, F. Freund; *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1974**, 10(7), 569-576.
- [13] F. Fehér, D. Skrodzki; *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1974**, 10(7), 577-579.
- [14] F. Fehér, H. Bater, B. Enders, M. Krancher, J. Laakmann, F.J. Ocklenburg, D. Skrodzki; *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **1985**, 530, 191-195.
- [15] F. Fehér; *Forschungsberichte des Landes NRW*, **1976**, Nr. 2545.
- [16] E. Hengge, G. Bauer; *Angew. Chem.*, **1973**, 85(7), 304-305.
- [17] P. Plichta; Verfahren zur Herstellung von höheren Silanen und Germanen, Deutsches Patent 2139155, Anmeldetag 05.08.1971, Ausgabetag **11.08.1977**.
- [18] Peter Hädicke; Dissertation, Köln **1973**.
- [19] W. Pflöging, D. A. Wesner, E. W. Kreuz; *Applied Surface Science*, **1996**, 96-98, 496-500.
- [20] D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, J. A. Mucha; *Appl. Phys. Lett.*, **1984**, 44, 1129.
- [21] D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. L. Flamm; *J. Appl. Phys.*, **1984**, 56, 2939.
- [22] Y. Saito, O. Yamaoka, A. Yoshida; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1991**, 9, 2503.
- [23] R. J. Gillespie, M. J. Morton; *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 616.
- [24] T. Surles, L. A. Quartermann, H. H. Hyman; *J. Fluorine Chem.*, **1973**, 3, 293.

- [25] K. Bühler, W. Bues; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, 308, 62.
- [26] T. Surles, H. H. Hyman, L. A. Quartermann, A. I. Popov; *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2726.
- [27] A. F. Holleman, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1985**, 100. Auflage, W. de Gruyter-Verlag, Berlin.
- [28] M. Weidenbruch; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1479-1493.
- [29] F. S. Kipping, J. E. Sands; *J. Chem. Soc.*, **1921**, 119, 830.
- [30] E. Hengge, U. Brychey; *Monatsh. Chem.*, **1966**, 97(5), 1309-1317.
- [31] U. Herzog, G. Roewer; *J. Organometallic Chem.*, **1997**, 544, 217-223.
- [32] E. Hengge, G. Bauer; *Monatsh. Chem.*, **1975**, 106, 503-512.
- [33] E. Carberry, B. D. Dombek; S. C. Cohen; *J. Organometallic Chem.*, **1972**, 36(1), 61-70.
- [34] E. Hengge, G. Bauer, H. Marketz; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, 394, 93.
- [35] A. F. Holleman, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **2007**, 102. Auflage, W. de Gruyter-Verlag, Berlin.
- [36] D. Kovar, K. Utvary, E. Hengge; *Monatsh. Chem.*, **1979**, 110, 1295-1300.
- [37] L. Ross, M. Dräger; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 515, 141-146.
- [38] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke; *Schwingungsspektroskopie*, **1988**, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- [39] J. R. Durig, K. L. Hellams, J. H. Mulligan; *Spectrochim. Acta*, **1972**, 28A, 1039-1057.
- [40] F. Vovelle, A. Le Roy, S. Odier; *J. Mol. Struct.*, **1972**, 11, 53-66.
- [41] M. F. Lemanski, E. P. Schram; *Inorg. Chem.*, **1976**, 15(10), 2515-2517.
- [42] E. Hengge, F. Lunzer; *Monatsh. Chem.*, **1976**, 107, 371-385.
- [43] M. S. Gordon; *Chem. Phys. Letters*, **1986**, 126, 451-454.
- [44] M. A. Ring, D. M. Ritter; *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 802-805.
- [45] E. Amberger, R. Römer, A. Layer; *J. Organometallic Chem.*, **1968**, 12, 417-423.
- [46] F. Fehér, G. Betzen, M. Krancher; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 475, 81-86.
- [47] F. Fehér, M. Krancher; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 509, 95-100.
- [48] T. Lobreyer, J. Oeher, W. Sundermeyer; *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2405-2410.
- [49] F. Fehér, M. Krancher; *Z. Naturforsch.*, **1985**, 40B, 1301-1305.
- [50] H. Bürger, R. Eujen, H. C. Marsmann; *Z. Naturforsch.*, **1974**, 29B, 149-152.
- [51] H. Bürger, R. Eujen; *Z. Naturforsch.*, **1974**, 29B, 647-653.
- [52] F. Fehér, F. Freund; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, 10(7), 561-568.
- [53] F. Fehér, M. Krancher, M. Fehér; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 606, 7-16.
- [54] T. Lobreyer, W. Sundermeyer, H. Oberhammer; *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 2111-2115.
- [55] F. Fehér, P. Plichta, R. Guillery; *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 11(51), 4443-4447.

- [56] J. Hahn; *Z. Naturforsch.*, **1980**, 35B, 282-296.
- [57] E. A. V. Ebsworth, A. G. Lee, G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2294-2297.
- [58] F. Fehér, F. Freund; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1973**, 9, 937-940.
- [59] M. Söldner, M. Šandor, A. Schier, H. Schmidbaur; *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 1671-1676.
- [60] H. Sakurai, M. Shoji, M. Yajima, A. Hosomi; *Synthesis*, **1984**, (7), 598-600.
- [61] W. H. Nebergall; *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4702-4704.
- [62] T. Takayama, I. Ando; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 3125.
- [63] G. A. Olah, L. D. Field; *Organometallics*, **1982**, 1, 1485-1487.
- [64] N.-D. Chuy, V. Chvalovský, J. Schraml, E. Lippmaa; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **1975**, 40, 875-896.
- [65] R. A. Benkeser, H. Landesman, D. J. Foster; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 648.
- [66] A. N. Egorochkin, S. Ya. Khorshev, N. S. Vyzankin, T. I. Chernysheva, O. V. Kuz'min; *Bull. Acad. Sciences USSR*, **1971**, 20(4), 695-700.
- [67] A. L. Smith; *Spectrochim. Acta*, **1968**, 24A, 695-706.
- [68] G. Fritz, D. Kummer; *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 1143-1145.
- [69] G. Fritz, D. Kummer; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, 308, 105-121.
- [70] H.-G. Horn; *Chemiker-Zeitung*, **1985**, 109(4), 145-148.