

Kupfer- und Ruthenium-Precursoren: Synthese, Charakterisierung und deren Verwendung zur Abscheidung metallischer Schichten nach dem CVD-Verfahren

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität
Chemnitz genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

vorgelegt von Diplom-Chemikerin Nina Roth

geboren am 02.12.1981 in Haldensleben

eingereicht am 29.01.2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinrich Lang

2. Gutachter: Prof. Dr. Elias Klemm

Tag der Verteidigung: 03.08.2009

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2009/0157>

Bibliographische Beschreibung und Referat

Roth, Nina

Kupfer- und Ruthenium-Precursoren: Synthese, Charakterisierung und deren Verwendung zur Abscheidung metallischer Schichten nach dem CVD-Verfahren

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation 2009, 173 Seiten

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit neuartigen Kupfer(I)- und Ruthenium(II)-komplexen und deren Verwendung als CVD-/ALD-Precursoren. Die Synthese Lewis-Basen-stabilsierter Kupfer(I)- β -Diketonat- bzw. -Carboxylat-Komplexe des Typs $[L_nMX]$ ($M = \text{Cu(I)}$, $X = \text{Acetylacetonat, Iminopentenolat, Carboxylat}$; $L = \text{Phosphan } \text{PR}_3, \text{ Phosphit } \text{P(OR)}_3$; $R = \text{einbindiger, organischer Rest}$) standen hierbei im Vordergrund. Verbindungen des Typs $[(\text{PR}_3)MX]$ dienten als Ausgangsverbindungen zur Darstellung einkerniger Komplexe mit σ -Donorliganden. Durch die Wahl der Lewis-Base sowie des β -Diketonato- bzw. Carboxylato-Fragmentes war es möglich, Einfluss auf die Eigenschaften der erhaltenen Komplexe zu nehmen. Somit waren auch die Untersuchung der thermischen Eigenschaften sowie das Abscheideverhalten der Komplexe während der MOCVD zu analysieren. Thermogravimetrische Untersuchungen bzw. MOCVD-Versuche liessen Rückschlüsse auf die Eignung der Komplexe des Typs $[(\text{PR}_3)MX]$ zur Abscheidung elementaren Kupfers zu. Des Weiteren wurde die Eignung von Ruthenium-Komplexen des Typs RuX_2 ($X = \text{substituierte Cyclopentadienyle, 2,4-Dimethylpentadienyl, 4-Methylpent-3-en-2-on-yl}$) zur Erzeugung von elementarem bzw. oxidiertem Ruthenium während MOCVD-Versuchen untersucht. Vorhergehende thermische Untersuchungen an den synthetisierten Komplexen liessen erste Rückschlüsse auf deren Eigenschaften zu. Da der Dampfdruck der für CVD-Zwecke eingesetzten Precursoren besonders interessant ist, wurden diese für die verwendeten Ruthenium-Komplexe bestimmt und sowohl untereinander als auch mit Literaturwerten verglichen. Ausgewählte Ruthenium-Komplexe wurden zur Erzeugung metallischer oder oxidischer Schichten während MOCVD-Versuchen eingesetzt.

Stichworte: Phosphan, Phosphit, Kupfer(I), homometallisch, β -Diketonate, Carboxylate, Cyclopentadienyle, Kupfer(I)-Precursoren, Ruthenium, Ruthenium(II)-Precursoren, MOCVD, Thermogravimetrie, Dampfdruck-Messungen

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe durchgeführt zu haben.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von April 2006 bis Januar 2009 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinrich Lang am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Chemnitz.

Inhaltsverzeichnis

Bibliographische Beschreibung und Referat	2
Erklärung	3
Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	8
Einleitung	11
1 Kenntnisstand	14
1.1 Kupfer.....	15
1.1.1 Kupfer(II)-Verbindungen	15
1.1.2 Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe	16
1.1.3 Kupfer(I)- β -Iminopentenolat-Komplexe.....	22
1.1.4 Kupfer(I)-Carboxylat-Komplexe	24
1.2 Ruthenium	29
1.2.1 Ruthenium(0)-Komplexe	29
1.2.2 Ruthenium(II)-Komplexe.....	34
2 Ergebnisse und Diskussion	39
2.1 Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten der Kupfer(I)-Komplexe	39
2.2 Darstellung der Ruthenium(II)-Verbindungen.....	48
2.2.1 Darstellung der TMS-substituierten Ruthenium-Cyclopentadienyl- Verbindungen: 1,1'-(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₂ Ru (23), 1,1',3-(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₃)- (η^5 -C ₅ H ₃ (SiMe ₃) ₂)Ru (24) und 1,1',3, 3'-(η^5 -C ₅ H ₃ (SiMe ₃) ₂) ₂ Ru (25).....	49
2.2.2 Darstellung der Ruthenocenoyl-Komplexe 20 , 21 , 29 , 30 , 31 und 32	57
2.2.3 Darstellung der Verbindungen (η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Ru (22), (η^5 -C ₇ H ₁₁) ₂ Ru (26) und (η^5 -C ₆ H ₉ O) ₂ Ru (27)	71
3 Bestimmung des Dampfdruckes verschiedener Ruthenium-Verbindungen	74
3.1 Theoretische Grundlagen	74
3.2 Messergebnisse.....	77
4 CVD-Experimente	86
4.1 Versuchsaufbau und -beschreibung	87
4.2 Kupfer-Abscheidungen	89
4.2.1 CVD-Abscheidung ausgehend von Bis(trimethoxyphosphan)kupfer(I)acetylacetonat ([P(OMe) ₃] ₂ Cu(acac))] (10).	89
4.2.2 CVD-Abscheidung ausgehend von Tris(triethylphosphan)kupfer(I)- acetylacetonat ([P(ET ₃) ₃ Cu(acac))] (11)	94

4.2.3	CVD-Abscheidung ausgehend von Bis(tri- <i>n</i> -butylphosphan)kupfer(I)picolinat ([(P^n Bu ₃) ₂ Cu(pico))] (14)	98
4.3	Ruthenium-Abscheidungen	100
4.3.1	CVD-Abscheidung ausgehend von Bis(2,4-dimethylpentadienyl)ruthenium (η^5 -C ₇ H ₁₁) ₂ Ru (26)	100
4.3.2	CVD-Abscheidung ausgehend von 1,1'-Bis(acetylcyclopentadienyl)ruthenium (η^5 -C ₅ H ₄ COCH ₃) ₂ Ru (21)	107
4.3.3	CVD-Abscheidung ausgehend von 1,1'-Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)- ruthenium (η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₂ Ru (23)	109
4.3.4	CVD-Abscheidung ausgehend von (1,3-Cyclohexadien)(Toluol)-ruthenium ((η^6 -C ₆ H ₆)(η^4 -1,3-C ₆ H ₈)Ru) (28)	110
5	Experimenteller Teil	116
5.1	Allgemeines	116
5.2	Synthese des Iminopentenons	120
5.3	Synthesen Kupferhaltiger Verbindungen	120
5.3.1	Darstellung von Bis(trimethoxyphosphan)kupfer(I)acetylacetonat ([(P (OMe) ₃) ₂ Cu(acac))] (10)	120
5.3.2	Darstellung von Tris(triethylphosphan)kupfer(I)acetylacetonat ([(PEt_3) ₃ Cu(acac))] (11)	121
5.3.3	Darstellung von Bis(tri- <i>n</i> -butylphosphan)kupfer(I)iminopentenolat ([(P^n Bu ₃) ₂ Cu(impe))] (12)	122
5.3.4	Darstellung von Tris(tri- <i>n</i> -butylphosphan)kupfer(I)iminopentanolat ([(P^n Bu ₃) ₃ Cu(impe))] (13)	123
5.3.5	Darstellung von Bis(tri- <i>n</i> -butylphosphan)kupfer(I)picolinat ([(P^n Bu ₃) ₂ Cu(pico))] (14)	124
5.3.6	Darstellung von Tris(tri- <i>n</i> -butylphosphan)kupfer(I)picolinat ([(P^n Bu ₃) ₃ Cu(pico))] (15)	125
5.3.7	Darstellung von Bis(tri- <i>n</i> -butylphosphan)kupfer(I)-2-(pyridin-2-yl)acetat ([(P^n Bu ₃) ₂ Cu(pyac))] (16)	126
5.3.8	Darstellung von Tris(tri- <i>n</i> -butylphosphan)kupfer(I)-2-(pyridin-2-yl)acetat ([(P^n Bu ₃) ₃ Cu(pyac))] (17)	127
5.4	Synthese Rutheniumhaltiger Verbindungen	128
5.4.1	Darstellung von (η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru (19)	128
5.4.2	Darstellung von 1,1'-(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₂ Ru (23)	128
5.4.3	Darstellung von (η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₃ CO ₂ H)Ru (29)	129
5.4.4	Darstellung von (η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₃ CO ₂ Me)Ru (30)	131
5.4.5	Darstellung von (η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₂ CO ₂ H)Ru (31)	132
5.4.6	Darstellung von (η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₂ CO ₂ Me)Ru (32)	133
6	Zusammenfassung und Ausblick	135
7	Übersicht über synthetisierte und hergestellte Verbindungen	142
8	Röntgenographischer Anhang	144

Literaturverzeichnis	151
Abbildungsverzeichnis.....	163
Tabellenverzeichnis	167
Gleichungsverzeichnis	168
Veröffentlichungen	169
Danksagung.....	170
Lebenslauf	172

Abkürzungsverzeichnis

A, B	anpassbare Parameter
A	Fläche der Blende vor Knudsen-Kammer
acac	<u>Acetyl</u> acetonat, C ₅ H ₇ O ₂
ALD	engl.: <u>a</u> tomic <u>l</u> ayer <u>d</u> eposition (Atomlagenabscheidung)
ATMS	<u>Allyl</u> <u>tri</u> methylsilan, C ₆ H ₁₄ Si
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl-Rest, C ₄ H ₉
^t Bu	<i>t</i> -Butyl-Rest, C ₄ H ₉
CHD	<u>Cyclohex</u> adien, C ₆ H ₈
COD	<u>Cyclooct</u> adien, C ₈ H ₁₂
Cp	<u>Cyclopentadienyl</u> -Rest, η^5 -C ₅ H ₅
CVD	engl.: <u>c</u> hemical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
d_{Schicht}	Schichtdicke
DRAM	engl.: <u>d</u> ynamic <u>r</u> andom <u>a</u> ccess <u>m</u> emory bezeichnet eine Technologie für einen elektronischen Speicherbaustein mit wahlfreiem Zugriff, welcher überwiegend in Rechnern eingesetzt wird
DSC	engl.: <u>d</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alorimetry (Differenzkalorimetrie)
EDMVS	<u>Ethoxydi</u> methyl <u>vinyl</u> silan, C ₆ H ₁₄ OSi
Et	Ethyl-Rest, C ₂ H ₅
eq.	Äquivalent
ΔH	Enthalpie
ΔH_{Sub}	Sublimationsenthalpie
hfb	<u>Hexa</u> fluoro-2- <u>b</u> utin, C ₂ (CF ₃) ₂
hfac	<u>Hexa</u> fluoro <u>a</u> cetylacetonat, C ₅ HF ₆ O ₂

H(hfac)	<u>H</u> exa <u>f</u> luoro <u>a</u> cetylaceton
impe	<u>I</u> minopentenolat, C ₅ H ₈ NO
IR-Spektroskopie	<u>I</u> nfrarotspektroskopie
	$\tilde{\nu}$ Wellenzahl in cm ⁻¹
	br engl.: broad (breit)
	m engl.: middle (mittel)
	s engl.: strong (stark)
	w engl.: weak (schwach)
	vs engl.: very strong (sehr stark)
<i>M</i>	Molare Masse
Δm	Massenverlust der Probe
Me	<u>M</u> ethyl-Rest, CH ₃
MHY	engl.: 2- <u>m</u> ethyl-1- <u>h</u> exen-3- <u>y</u> ne (2-Methyl-1-hexene-3-in), C ₇ H ₁₀
MP	<u>M</u> ethylpenten, C ₆ H ₁₂
MOCVD	engl.: <u>m</u> etal- <u>o</u> rganic CVD (metall-organische CVD)
NMR-Spektroskopie	engl.: <u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance spectroscopy (Kernresonanzspektroskopie)
	HSQC engl.: <u>h</u> eteronuclear <u>s</u> ingle <u>q</u> uantum <u>c</u> oherence (heteronuklear korrelierte NMR-Spektren)
	δ chemische Verschiebung in ppm
	ppm engl.: parts per million (Millionstel)
	<i>J</i> Kopplungskonstante
	s Singulett
	d Dublett
	t Triplett
	pt Pseudotriplets
	q Quintett
	sept Septett
	m Multiplett
	br breit
pico	<u>P</u> icolinat, C ₆ H ₄ NO ₂
Ph	<u>P</u> henyl-Rest, C ₆ H ₅
Pr	<u>P</u> ropyl-Rest, C ₃ H ₇
p^{vap}	Dampf- oder Sublimationsdruck

PVD	engl.: <u>physical vapour deposition</u> (Physikalische Gasphasenabscheidung)
pyac	<u>Pyridylacetat</u> , C ₇ H ₆ NO ₂
R	universelle Gaskonstante ($R = 8,314472 \text{ J}(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)
R_{ges}	Gesamtwiderstand in Ω
$\rho_{Schicht}$	spezifischer Widerstand einer Schicht in $\mu\Omega\text{cm}$
$R_{Schicht}$	Widerstand der neuen Schicht in Ω
$R_{Substrat}$	Widerstand des Substrates in Ω
sccm	engl.: <u>square cubic centimeter</u> ; Norm-Kubikzentimeter pro Minute $\text{Ncm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ (Maßeinheit des Volumenstromes)
Smp.	Schmelzpunkt in $^{\circ}\text{C}$
sol	solvatisiert
T	Temperatur
Δt	Zeitspanne
TEOVS	<u>Triethoxyvinylsilan</u> , C ₈ H ₁₈ O ₃ Si
tfac	<u>Trifluoroacetylacetonat</u> , C ₅ H ₄ F ₃ O ₂
TG	Thermogravimetrie
THF	<u>Tetrahydrofuran</u>
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> - <u>Tetramethylethylen-diamin</u> , C ₆ H ₁₆ N ₂
TMS	Trimethylsilyl-Rest, SiMe ₃
ΔV	Volumenänderung
VCH	<u>Vinylcyclohexan</u> , C ₆ H ₁₄
VTMS	<u>Vinyltrimethylsilan</u> -Rest, C ₅ H ₁₂ Si
XPS	engl.: <u>X-ray photoelectron spectroscopy</u> (Röntgeninduzierte Photon-elektronenspektroskopie)

Einleitung

Die immer weiter steigende Nachfrage nach schnelleren und komplexeren digitalen Systemen führt unvermeidlich zu einer sehr hohen Anzahl an Schaltkreiskomponenten auf einem Computerchip. Die jüngsten Verringerungen der Packungsdichte integrierter Schaltungen gehen mit den Vorhersagen aus Moore's Gesetz von 1965 einher. [Moor1965] Hierbei stellt die Datenübertragung zwischen den einzelnen, immer kleiner werdenden Dimensionen, Forscher und Entwickler vor große Herausforderungen. [Camp2001]

Die Mikroelektronik baut vornehmlich auf Halbleitern auf. Reines Silizium kann durch Dotierung in einen n-Leiter (negativ, elektronenleitend) bzw. p-Leiter (positiv, elektronenlochleitend) und damit in einen Halbleiter umgewandelt werden. Andere Halbleiter wie Germanium und Galliumarsenid aus der III/V- bzw. II/IV-Gruppe werden ebenfalls eingesetzt, vor allem für Spezialanwendungen. Silizium eignet sich für die meisten Anwendungen und ist außerdem das preislich günstigste Material, obwohl der Aufschluss des verfügbaren Eduktes SiO_2 als Sand oder Quarz aufwendig ist. Andere Halbleiter sind teurer.

Bisher wurde vor allem Aluminium als Metall zur Herstellung der elektrischen Leiterbahnen verwendet. Jedoch besteht der Nachteil darin, dass es stark zur Elektromigration neigt. Der Wert des elektrischen Widerstands von Aluminium ($2,7 \mu\Omega\text{cm}$) liegt mehr als 50 % höher als der von Kupfer ($1,67 \mu\Omega\text{cm}$). [Crei1993] Verschiedene Legierungen, wie z. B. Al/Si- oder Al/Cu, erhöhen zwar die Zuverlässigkeit der oberflächlichen Leitungen, ihr Optimierungspotential reicht jedoch nicht aus, um die Anforderungen der rasanten Entwicklungen zu erfüllen. Andere Störanfälligkeiten, wie z. B. die auftretende Atommigration, sind Auswirkungen der hohen Stromdichten und begünstigen die Atomdiffusion in andere Metallschichten, können jedoch durch die verwendeten Legierungen ebenfalls nicht verhindert werden. [Mura1995]

Andere Metalle mit besseren Eigenschaften, hier vor allem Kupfer, ersetzen Aluminium zunehmend seit Ende der 1990er und sorgen damit für eine immer breitere Anwendung. Kupfer ist das Metall mit der zweithöchsten elektrischen Leitfähigkeit nach Silber. Sein bereits erwähnter geringer Widerstand ermöglicht die Verwendung in relativ langen metallischen Verbindungen um Kontakt herzustellen, Leiterbahnen zu füllen und zu überbrücken.[Koda1994] Dünne Kupferschichten weisen eine wesentlich bessere Beständigkeit als Aluminiumschichten auf, sind jedoch wegen hoher Passivierungsfähigkeit sehr anfällig. Zusätzlich leidet Kupfer ebenfalls stark unter der eigenen Diffusion in andere Metallschichten, vor allem in Silizium und SiO_2 . [Steil1990] Hierbei kann es zur Ausbildung von

Siliziden kommen, die dann zu kurzschlussbedingten Ausfällen des Bauelementes führen können. [Rong2003] Somit ist es dringend erforderlich, Barrierschichten zwischen Kupfer und Siliziumdioxid vorzuhalten, die die Diffusion von Kupfer verhindern. Ta, TaN und TiN werden physikalisch mittels PVD (engl.: Physical Vapor Deposition) aufgebracht und sind bereits in industrieller Anwendung. Jedoch stoßen diese Anwendungen an ihre Grenzen, wenn die Technologie die 65 nm-Grenze unterschreitet. Zur Erreichung der Strukturgrößen unterhalb 65 nm müssen neue Technologien erforscht werden, die außerhalb des Wirkungsbereiches der klassischen optischen Projektbelichtung liegen. [Bach2003]

Wegen des hohen Verhältnisses von Höhe zu Bodenfläche bei Gräben und Leitungen leidet die Konformität der mit PVD aufgetragenen Schichten. Es werden sehr dünne Schichten benötigt, um den geringen Widerstand im System zu gewährleisten. Deswegen wird nach anderen Materialien gesucht, die sich dünn abscheiden lassen und trotzdem die Anforderungen einer Barrierschicht erfüllen.

Seit kurzem wird die Anwendbarkeit von Ruthenium als Barrierschicht wegen seiner guten elektrischen Leitfähigkeit, der vorhandenen Unmischbarkeit mit Kupfer und seiner guten Adhäsionskraft zum Kupfer untersucht. [Kang2006, Qu2007] Zusätzlich ist es nicht notwendig eine Kupfer-Keimschicht aufzubringen. [Chya2003] Auch werden Ru/Ta oder Ru/TaN als Schichtfolgen erforscht. [Ru2006, Li2006] Es war festzustellen, dass eine Schichtdicke von 5 nm Ruthenium nur bis etwa 300 °C, [Chan2006] 20 nm Ruthenium bis 450 °C als Barrierschichten einer Kupferdiffusion vorbeugen kann. [Chan2004]

Weiterhin wurde in der Gigabit-Dichte-Ära die Verwendung neuer Materialien wie Ta₂O₅ und (Ba, Sr)TiO₃ mit hohen dielektrischen Konstanten empfohlen. [Roh2001, Tsen2000] Die Anforderungen an die verwendeten Elektrodenmaterialien sind überdies Oxidationsresistenz und eine hohe Arbeitsfrequenz. Geeignete Metalle, die die geforderten Eigenschaften besitzen, sind Platin und Ruthenium.

Platin wurde bereits als Elektrodenmaterial für DRAM verwendet. Jedoch wird die Nutzung des Platins durch eine hohe Sauerstoffdiffusion und schlechte Ätzeigenschaften in der Region unterhalb eines Mikrometers begrenzt. Die Alternative Ruthenium ist im Gegensatz zum Platin einfacher zu ätzen und bildet einen Schutz gegen die Diffusion von Sauerstoff durch die Bildung von RuO₂ auf der Oberfläche. Ruthenium ist das seltenste und leichteste der Metall der Platin-Gruppe, zu der zusätzlich noch Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin gehören. Trotzdem wird es wegen der genannten positiven Eigenschaften bevorzugt. Hinzu kommen außerdem der geringe spezifische Widerstand

($\rho(\text{Ru}) = 7,2 \mu\Omega\text{cm}$), seine hohe chemische Stabilität und die hohe thermische Beständigkeit.

Elektrochemisches Beschichten und physikalisches Gasphasenabscheiden (PVD) sind verbreitete Methoden zum Erstellen dünner Rutheniumfilme. [Kim2004] Jedoch ist die Keimbildung auf TiN beim elektrochemischen Verfahren beeinträchtigt. Raue Oberflächen der Schichten und komplexe Apparaturen schränken die PVD-Anwendung ein.

ALD (engl.: Atomic Layer Deposition) sehr dünner Ruthenium-Barriereschichten, ein selbstbegrenzendes Verfahren, ermöglicht sehr gute Konformitäten bei einer genauen Kontrolle der Schichtdicke. Allerdings sind feste Verbindungen für die ALD nur unter Schwierigkeiten zu verwenden, ganz abgesehen davon, dass nur eine begrenzte Auswahl an gasförmigen oder flüssigen Precursoren zur Verfügung steht.

In den letzten Jahren hat vor allem das CVD-Verfahren (engl.: Chemical Vapor Deposition) für die Bildung von Schichten verschiedener Metalle an Bedeutung gewonnen.

Grundlegend lassen sich hierfür einige Bedingungen und Voraussetzungen für die Auswahl des geeigneten Precursors zusammenfassen. Precursoren dienen als Ausgangsmaterial für die MOCVD (engl.: metal-organic CVD) und beinhalten das abzuscheidende Material. Im besten Fall sind diese Verbindungen flüchtig, monomer und von geringem molekularem Gewicht. Die Stoffe sollten als Precursoren ein optimales Verhältnis zwischen ausreichender thermodynamischer Stabilität und leichter thermischer Zersetzbarkeit aufweisen, um geringe Temperaturen beim Abscheidungsprozess zu ermöglichen. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit des CVD-Prozesses. Weitere Kriterien für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind eine möglichst einfache und sichere Handhabung und eine geringe Toxizität der Precursoren.

1 Kenntnisstand

Mit immer kleiner werdenden integrierten Schaltkreisen zeigt sich der große Vorteil, den die CVD gegenüber der PVD besitzt. Eine herausragende Bedeckung pro Durchgang (step coverage) wird bei strukturierten Oberflächen ausschließlich mittels CVD erreicht. Seit Jahren ist die Forschung damit beschäftigt, geeignete Verbindungen zu finden, die für den Einsatz in der chemischen Dampfabscheidung geeignet sind und damit einen Großteil der folgenden Kriterien erfüllen: [Norm2000]

- Es ist eine ausreichend hohe Flüchtigkeit der Verbindung (mind. 1 Torr bei 100 °C) notwendig, um den Transport in den Reaktorraum zu gewährleisten.
- Die chemische Stabilität der Verbindung sollte während der Verdampfung so hoch sein, dass sie sich nicht bereits vor Erreichen des Reaktors zersetzt. Trotzdem muss die Zersetzungstemperatur so niedrig sein, dass der Abscheideprozess ökonomisch (bei etwa 150 - 300 °C) betrieben werden kann.
- In der Struktur des Precursors enthaltene Fremdionen, wie z. B. C, O, N und P, sind immer auch eine Quelle für mögliche, in der Schicht eingeschlossene Verunreinigungen. Der Anteil der Fremdelemente im Film sollte so gering wie möglich gehalten werden. Die gebildeten Zersetzungsprodukte sollten flüchtig sein, so dass sie durch das vorhandene Pumpsystem innerhalb kürzester Zeit auf eine minimale Konzentration im Reaktorraum gebracht werden können.
- Für industrielle Anwendungen muss der Precursor in großen Mengen zur Verfügung stehen oder einfach und schnell synthetisiert werden können. Hierfür sind günstige Edukte nötig, um die Kosten für die Chemikalien im Metallisierungsprozess so gering wie möglich zu halten.
- Die Langzeitstabilität des Precursors sollte gewährleistet sein und etwa sechs Monate betragen.
- Die korrosive Aktivität gegenüber verwendeten Reaktions- und Aufbewahrungsbehältnissen muss so gering wie möglich sein.
- Die Verbindungen dürfen nicht brennbar sein.

Wenn diese Dinge erfüllt sind, müssen die Prozesskriterien, wie Substratselektivität, Gleichmäßigkeit der Oberfläche und die Kompatibilität mit Passivierungs- und Barrierschichten untersucht werden.

Bei all den Einschränkungen werden flüssige Verbindungen im Vergleich zu festen Precursoren aufgrund der Einfachheit und Reproduzierbarkeit der Bereitstellung, sowie der Kontrollierbarkeit des Verdampfungsprozesses und der erreichbaren höheren Abscheiderate, bevorzugt. [Dava2007] Werden feste Precursoren verwendet so ist darauf zu achten, dass das Lösungsmittel keine zusätzlichen Verunreinigungen in die Schicht einbringt.

1.1 Kupfer

1.1.1 Kupfer(II)-Verbindungen

Kupfer(II)-Verbindungen, die einen ausreichend hohen Dampfdruck aufwiesen sind Kupfer(II)- β -Diketonat- und -Iminopentenolat-Komplexe. In diesen Verbindungsklassen ist das Zentralatom Kupfer(II) an zwei einfach negativ geladene β -Diketonat- oder -Iminopentenolat-Liganden gebunden.

Trotz ihrer festen Struktur und den starken Bindungen zwischen Metall und Liganden, die Auswirkungen in einer erhöhten Stabilität der Komplexe, höheren Abscheidetemperaturen und geringeren Abscheideraten zeigen, wurden Kupfer(II)- β -Diketonat-Komplexe, z. B. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ [Heme1965] oder $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ [Paul1991] zu CVD-Zwecken eingesetzt und erforscht. Dabei besitzen die fluorinierten Analoga, aufgrund verringerter van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken-Bindungen, einen erhöhten Dampfdruck [Siev1963] und sind bei geringeren Temperaturen abzuschneiden als analoge nicht-fluorierte oder Iminopentenolat-Komplexe (Tab. 1.1).

Tab. 1.1: Vergleich der Abscheidetemperaturen von $[\text{Cu}(\text{hfac})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, [Heme1965] $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ [Paul1991] und $[\text{Cu}(\text{impe})_2]$. [Clea1971]

Substanz	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	$[\text{Cu}(\text{impe})_2]$
Abscheidetemperatur	250 °C	250 °C	400 °C

In allen Fällen ist zur Bildung von Kupferschichten aus Kupfer(II)-Precursoren notwendig, Gase bereit zu stellen, welche die Kupfer(II)-Verbindung zu elementarem Kupfer reduzieren können. Diese Gase, z. B. Wasserstoff, sind gleichzeitig die Trägergase, mit denen der Precursor in die Reaktionskammer transportiert wird. [Coh1992, Heme1965, Paul1991, Clea1971] Der Abscheidemechanismus folgt einem zweistufigen Prozess. [Siev1978] Nach erfolgtem Protonentransfer vom am Komplex koordinierten Wasser auf den Liganden desorbiert dieser von der Oberfläche. Das gebildete Kupfer(II)-Oxid wird anschließend mit Wasserstoff zu elementarem Kupfer reduziert. [Siev1978] Die mit Kupfer(II)- β -Diketonat-Komplexen erreichbaren Abscheideraten lagen jedoch niedriger als bei vergleichbaren Kupfer(I)- β -Diketonat-Systemen, durch welche sie dann abgelöst wurden. [Koda1994]

1.1.2 Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe

Als besonders geeignet für die Anwendung in der CVD haben sich Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe der Art $[(\beta\text{-diketonat})\text{CuL}_n]$ ($n = 1,2$) erwiesen. Bei ihnen besteht die Möglichkeit, flüssige Verbindungen mit einem hohen Dampfdruck zu synthetisieren, wodurch ein lösungsmittelfreier Einsatz ermöglicht sein sollte. Das Zentralion ist in diesen Komplexen typischerweise an ein einfach negativ geladenes Ligandmolekül gebunden. Zum Aufbrechen der polymeren Struktur der anfänglichen Kupferverbindung und zum Stabilisieren des Zentralions dient eine wesentlich schwächer gebundene Art von Neutralliganden. Dies sind Lewis-Basen wie z. B. Phosphane, Alkene und Alkine (Abb. 1.1). [Koda1994]

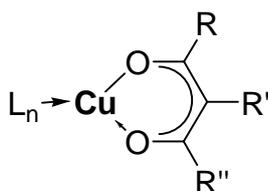


Abb. 1.1: Allgemeine Struktur von Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexen ($R, R', R'' =$ einfach gebundener organischer Rest; $L =$ Lewis-Base; $n = 1,2$).

Ohne die Verwendung einer Lewis-Base sind Kupfer(I)- β -Diketonat Komplexe meist instabil oder polymer gebaut. Beides konnten Emmert et al. nach der Synthese des ersten Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexes feststellen. [Emme1936] Sie stellten fest, dass ihr Komplex mit der Summenformel $[\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2]$ sehr instabil war und sich nur in polaren Lösungsmitteln, wie Methanol oder wässrigem Ammoniak löste. Diese Unlöslichkeit ist vermutlich auf eine oligomere Struktur zurückzuführen. [Holl2007] Später fand man heraus,

dass die von Emmert synthetisierte Verbindung der Struktur $[\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3]$ entsprach. [Nast1963] An Stabilität gewannen Komplexe, die Nast et al. mit zusätzlichen, verschiedenen Liganden mit starker π -Elektronenakzeptorwirkung versetzten. Nach einer Reaktion von [CuI] mit Acetylaceton in ammoniakalischer Lösung und unter Luftausschluss wurde das Addukt mit solchen Liganden binnen 20 Stunden zur Reaktion gebracht. Liganden mit denen stabile Komplexe synthetisiert werden konnten, waren unter anderem Ammoniak, Isocyanide und tertiäre Phosphane. [Nast1963, Nast1969] Die Produkte waren in allen Fällen farblose oder hellgelbe, monomere Feststoffe.

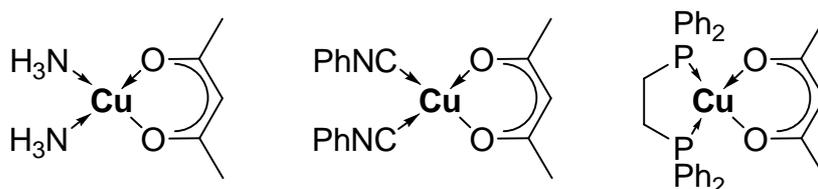
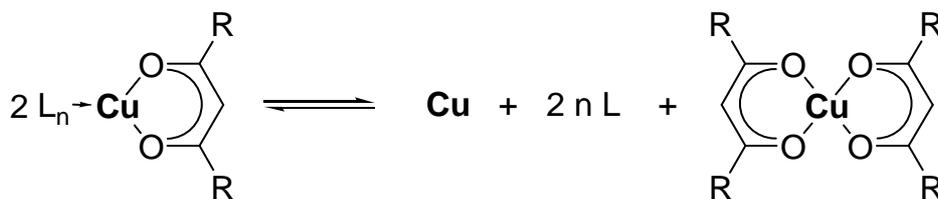


Abb. 1.2: Beispiele für Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe nach Nast. [Nast1963, Nast1969]

Im Unterschied zu den Ammoniak- und Phenylisocyanid-Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexen ist das entsprechende 1,2-Bis-diphenylphosphinoethan-Molekül jedoch im festen und gelösten Zustand luftstabil.

Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe zersetzen sich nach einer thermisch induzierten Disproportionierungsreaktion (Schema 1.1). [Koda1994] Dies wurde bereits von Emmert et al. im Jahr 1936 beobachtet. [Emme1936]



Schema 1.1: Disproportionierungsreaktion von Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexen zu Cu^0 und Cu^{II} -Verbindungen. [Koda1994]

Nach der Adsorption des Moleküls an die Substratoberfläche kommt es in einem zweistufigen Zersetzungsmechanismus zur Abspaltung der vorhandenen Lewis-Basen. Das dann „freie“ Kupfer(I)- β -Diketonat durchläuft anschließend eine homolytische Spaltung der Kupfer-Ligand-Bindung und zerfällt unter Disproportionierung. [Koda1994] Die maximal mögliche Kupferausbeute beträgt damit 50 %, da die andere Hälfte des Kupfers stets als

Kupfer(II)-Komponente den Reaktor verlässt und somit nicht mehr zur Bildung elementaren Kupfers zur Verfügung steht. Frei vorliegende Lewis-Basen und das gebildete Kupfer(II)- β -Diketonat sind flüchtig.

Erste Untersuchungen von Komplexen mit fluorierten β -Diketonaten und Phosphanen als Lewis-Basen erfolgten durch Carty im Jahr 1971. [Cart1971] Hier wurden Kupfer(II)- β -Diketonat-Komplexe mittels Phosphanen in warmem Ethanol reduziert.

Obwohl Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe im Allgemeinen schwache Basen darstellen, wurde angenommen, dass der chelatisierende Effekt des β -Diketonats die Bildung isolierbarer Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe mit Carbonylliganden ermöglicht. Durch die Abwesenheit störender Wechselwirkungen, was mit den Fluorsubstituenten einhergeht, könnte die Kupfer(I)-Einheit in einem Komplex an eine Carbonyleinheit gebunden werden, in welchem nur zwei weitere Koordinationsstellen durch sterisch wenig anspruchsvolle Liganden besetzt sind. Doyle fand heraus, dass teilweise fluorierte β -Diketonate mit Kupfer(I)-oxid Cu_2O bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid reagierten. [Doyl1985] Dabei wurden CO-stabilisierte Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe gebildet. [Doyl1985] Die Kohlenmonoxid-Liganden sind jedoch nicht sehr fest an das Kupfer-Ion gebunden, so dass sich die Liganden leicht durch andere Lewis-Basen, wie Isonitrile, Amine oder Phosphane, austauschen lassen. Komplexe mit zwei unterschiedlichen Lewis-Basen konnten nicht identifiziert werden, trotz des Einsatzes höher-stöchiometrischer Mengen an anderen Liganden. [Doyl1985]

Komplexe mit C_2 - bis C_4 -Olefinen lassen sich auf die gleiche Weise darstellen und zeigen ähnliche Eigenschaften wie die durch Kohlenmonoxid stabilisierten Verbindungen. Bei Verwendung von höheren Olefinen werden die Verbindungen zunehmend weniger flüchtig und somit wird die Reinigung stark vereinfacht. [Doyl1985] In Abhängigkeit von den Substituenten am β -Diketonat und der Olefinkettenlänge besitzen die Komplexe sehr unterschiedliche Luftempfindlichkeiten. Sie scheinen jedoch unsensibel gegenüber Feuchtigkeit zu sein. Doyle stellte fest, dass die Stabilität der Komplexe direkt proportional zur Anzahl der Fluoratome im verwendeten β -Diketonat ist. Dies belegen auch die Schmelzpunkte von Verbindungen, die Carty et al. erhalten haben. (Abb. 1.3). [Cart1971, Doyl1985] Ähnliches zeigten Dpooelt et al. in ihren Arbeiten zum MHY-stabilisierten Kupfer(I)- β -Diketonaten. [Dopp2001]

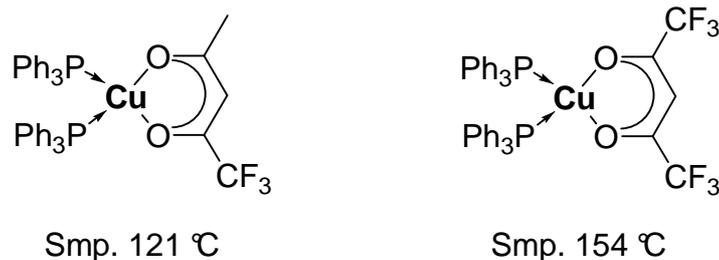


Abb. 1.3: Vergleich der Schmelzpunkte von $[(PPh_3)_2Cu(tfac)]$ (links) und $[(PPh_3)_2Cu(hfac)]$ (rechts). [Cart1971]

Derartige Verbindungen zeigen durch ihre monomere Struktur und dem ausreichend hohen Dampfdruck verbesserte Abscheideergebnisse. Es können wesentlich höhere Abscheideraten als bei den vergleichbaren Kupfer(II)- β -Diketonat-Komplexen erreicht werden. Zudem kann mit niedrigen Substrattemperaturen bei der Abscheidung gearbeitet werden. Des Weiteren können hochreine Kupferfilme mittels der bereits 1963 durch Nast beschriebenen Disproportionierungsreaktion (Schema 1.1) besser erzeugt werden als durch die einfache Zersetzung metallorganischer Strukturen auf heißen Substratoberflächen.

Der Gebrauch von Lewis-Basen zur Synthese für die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) geeigneter Kupfer(I)haltiger Molekülstrukturen erwies sich als entscheidend für das Fortschreiten der Entwicklungen in diesem Bereich. Die Kombination von Kupferkomplexen mit Lewis-Basen ist in vielen Fällen notwendig, denn die Verbindungen des Kupfer(I)-Ions sind oligo- und bzw. polymer gebaut. [Holl2007] Zusätzlich fehlt es Kupfer(I)-Halogeniden an ausreichender Flüchtigkeit. Beispiele hierfür sind in erster Linie das Kupfer(I)-Chlorid. Die im Molekül vorhandene Zinkblende-Struktur lässt sich durch die Zugabe von Lewis-Basen aufbrechen. Das führt zum Besetzen freier Koordinationsstellen am Metallion und es ist somit möglich, flüchtige, monomere Kupfer(I)-Verbindungen zu erzeugen und zu stabilisieren.

Publizierte Beispiele, die auch bereits zu CVD-Zwecken eingesetzt wurden, sind zahlreich vertreten (Abb. 1.4). [Doyle1985, Hamp-Smith1991, Senz1998, Baum1992, Rhee1999, Dopp2001] Da bei Komplexen mit fluorierten β -Diketonaten vorhandene Wasserstoffbrücken-Bindungen reduziert werden und damit die Verbindungen eine hohe Grundflüchtigkeit besitzen, wurden vor allem diese für CVD-Zwecke eingesetzt.

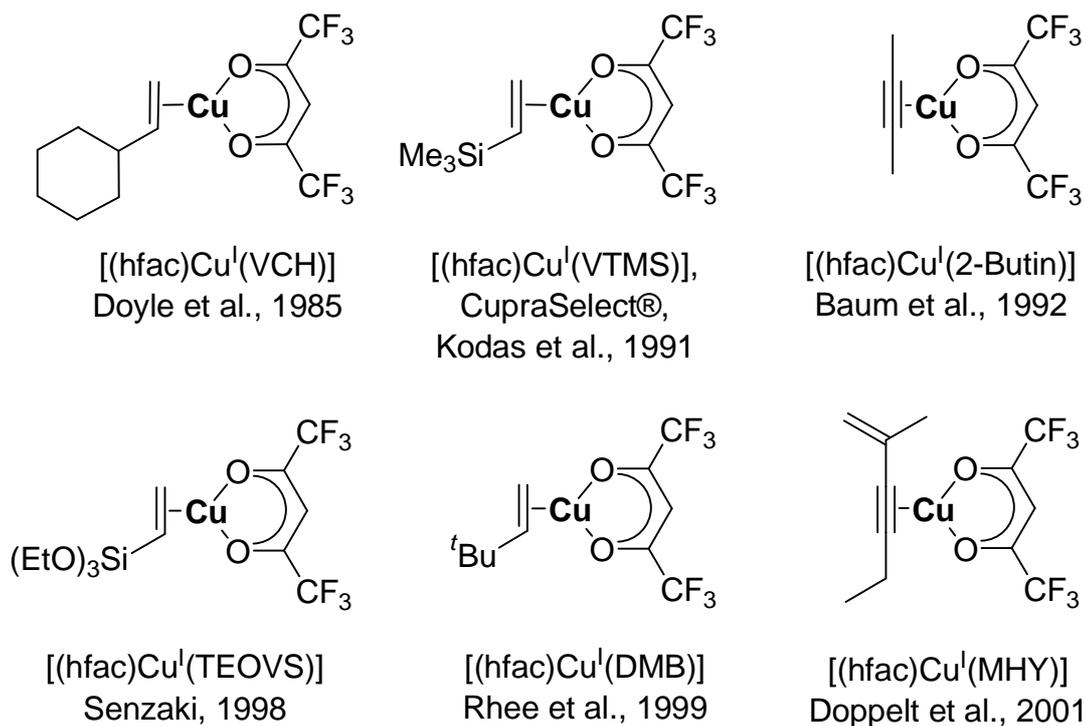


Abb. 1.4: Literaturbekannte Beispiele flüssiger, für die MOCVD eingesetzte Kupfer(I)-Komplexe. [Doyle1985, Hamp-Smith1991, Senz1998, Baum1992, Rhee1999, Dopp2001]

Ebenso wie die Bis-Phosphan-Kupfer(I)- β -Diketonate sind alle in Abb. 1.4 gezeigten Verbindungen monomer. Zusätzlich kann der Komplex $[(\text{hfac})\text{Cu}(\text{2-Butin})]$ aber auch als Oligomer auftreten, was auf die Fähigkeit des Alkins zurückgeführt werden kann, zugleich als zwei- oder vier-Elektronendonator zu fungieren. [Elsch1993]

Wie erfolgreich die Lewis-Base-stabilisierten Kupfer(I)-Komplexe sind, zeigen Beispiele, die kommerziell erhältlich sind und auch für Forschungszwecke genutzt werden. Der von Kodas et al. entwickelte Precursor $[(\text{hfac})\text{Cu}(\text{VTMS})]$ wurde zu Beginn der 1990er Jahre durch Air Products als CupraSelect® patentiert. [Hamp-Smith1993, Norm1993] Später folgten $[(\text{hfac})\text{Cu}(\text{MHY})]$ (GigaCopper®, Merck KGaA) [Dopp1997, Dopp2000] und $[(\text{hfac})\text{Cu}(\text{ATMS})]$ (Mitsubishi Materials). [Mitsubishi Mat. 2001]

Durch systematische Veränderungen an den Substituenten des β -Diketonats ist es möglich, maßgeschneiderte Moleküle in Bezug auf Reaktivität und Verdampfbarkeit zu erhalten. Dies zeigt sich schon an der Variabilität der eingesetzten Lewis-Basen, die einen großen Einfluss auf den Aggregatzustand und damit auch auf den Dampfdruck der Precursoren haben. Alle in Abb. 1.4 gezeigten Verbindungen sind ölige Flüssigkeiten. Zurückzuführen

ist diese Eigenschaft auf den großen sterischen Anspruch, der durch Substituenten an den Lewis-Basen ausgeübt wird. Hier sind besonders die Trimethylsilyl- und *tert*-Butyl-Gruppen hervorzuheben. Somit wird die Unordnung erhöht, die Moleküle können sich nur schlecht oder gar nicht aneinander anlagern und somit keine festen Strukturen ausbilden. Ändert man jedoch den Neutralliganden, z. B. in Cyclooctadien (COD), [Doyle1985] so erhält man feste Verbindungen, die allerdings noch immer verdampfbar sind und für die Zwecke der CVD eingesetzt werden können. [HampSmith Part3 1991, Hamp-Smith 1992-3]

Die CVD-Experimente mit flüssigen und/oder festen fluorierten Kupfer(I)- β -Diketonaten als CVD-Precursoren sind publiziert. [z. B. Shin1991, Gamb2005, Baum1992, Gill1995, Hsu2000, Okad2001, Okad1998, Rhee1999, Rhee1998, Rhee1997, Wu2005] Durch die rasant steigenden Anforderungen, die die Entwicklung in Produktion und Anwendung der Metallisierungsverfahren zu Beginn der 1990er Jahre mit sich brachten, stieg auch das Erfordernis nach einer großen Zahl an neuen, verwendbaren Precursoren. Mit diesen wurden unterschiedliche Lösungsansätze verfolgt. Bei gleichen eingesetzten Precursoren sind die Versuchsaufbauten und -bedingungen so unterschiedlich, dass die Ergebnisse nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Verallgemeinernd lässt sich aber feststellen, dass die Zersetzung des Precursors und die Bildung der Kupferfilme in einem Temperaturbereich zwischen 150 °C und 300 °C stattfanden. Die zumeist konformen Filme wurden auf metallischen (z. B. Cu, Pt, Au, Ag, Ti, Si) sowie auf dielektrischen Materialien (Si_3N_4) und anderen Schichten (z. B. TiN, SiO_2 , PTFE) abgeschieden, wobei Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit festgestellt wurden. Je niedriger die Temperaturen des Substrates, desto geringer ist die Korngröße und damit die Abscheiderate des Precursors. Der Einfluß des Substrates auf die Keimbildung, und damit auf die Beschaffenheit der Schicht und den Widerstand derselben, ist noch nicht gänzlich geklärt.

Mit fluorierten Kupfer(I)- β -Diketonaten konnten Abscheideraten zwischen 100 und 2000 Å realisiert werden, wobei die enthaltenen Verunreinigungen (Kohlenstoff, Fluor, Sauerstoff) teilweise unter 1 % lagen. [Shin1991, Gamb2005, Baum1992, Gill1995, Hsu2000, Okad2001, Okad1998, Rhee1999, Rhee1998, Rhee1997, Wu2005] Auch die nach der Abscheidung bestimmten Widerstände für die Schichten ergaben Werte bis $R_{\text{Schicht}} = 1,85 \mu\Omega\text{cm}$, welche sich dem Bulk-Wert von Kupfer ($R_{\text{Schicht}} = 1,67 \mu\Omega\text{cm}$) näher-

ten. Die besten Schichtwiderstände wurden bei Temperaturen um 200 °C erhalten ($\sim 2 \mu\Omega\text{cm}$). [Shin1991, Gamb2005, Okad2001, Rhee1998, Rhee1997]

Seit 20 Jahren versuchen Arbeitsgruppen die Eigenschaften der Precursoren und deren Abscheidebedingungen zu verbessern. Bisher zeigten die bereits patentierten Verbindungen, darunter Cupra Select®, die besten Eigenschaften.

Es stellte sich aber heraus, dass die fluorierten Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe bei ihrer Anwendung verschiedene Nachteile zeigen. Zum einen ist besonders H(hfac) als Edukt verhältnismäßig teuer. Zum anderen ist der in den Schichten nachgewiesene Anteil an Fluor nicht zu unterschätzen. Am Beispiel des [(hfac)Cu(VTMS)] zeigen sich noch weitere Mängel. Schon bei 25 °C zeigt die Verbindung die ersten Zersetzungserscheinungen, wodurch eine längerfristige Lagerung beeinträchtigt wird. Zwar lässt sich die Stabilität der Verbindung durch Zusatz von 5 Masse% VTMS um einige Monate verlängern, [Koda1992, Norm1995] jedoch ist auch die Bildung von Keimen zu Beginn der Abscheidung nur gering. [Gess1997, Koda1992, Norm1995] Dies führt zu einem Inselwachstum einzelner Kupferkörner und verhindert so eine gleichmäßige Bedeckung des Substrates, vor allem beim Auffüllen von Grabenstrukturen und Kontaktlöchern. [Gess1997] Ein Zusatz des β -Diketon-Wasser-Adduktes ist in der Lage, die Keimdichte zu erhöhen. Das zugesetzte Wasser verbessert das Inkubationsverhalten und führt zu einer erhöhten Abscheiderate. [Marc1997]

Die hohe Stabilität und schwere Zersetzbarkeit der fluorierten Kupfer(I)- β -Diketonate ziehen hohe Prozesstemperaturen (400 - 1200 °C) nach sich. Dabei entstehende fluorhaltige Fragmente, wie CF_3 , können an das Oberflächensubstrat des Wafers, z. B. TiN, binden und damit die Benetzbarkeit und Adhäsion einer Kupferschicht einschränken oder behindern. [Mott2000]

1.1.3 Kupfer(I)- β -Iminopentenolat-Komplexe

Die Substitution der Carbonylfunktionen am β -Diketonat-Liganden durch eine Iminogruppe ergibt Iminopentenole. Analog zu den Kupfer(I)- β -Diketonat-Verbindungen wurden auch bei dieser Verbindungsklasse die entsprechenden Kupfer(II)-Komplexe zuerst untersucht. [Clea1971, Norm1990] Man stellte hierbei ebenfalls fest, dass die nicht-fluorierten Kupfer(II)- β -Iminopentenolate ebenso unflüchtig sind wie nicht-fluorierten Kupfer(II)- β -Diketonate und nicht bei Temperaturen unterhalb 400 °C und den Zusatz von Wasserstoff

zersetzbar sind. [Clea1971] Bei fluorierten Kupfer(II)- β -Iminopentenolaten gelang eine Zersetzung bei bereits 270 °C und H₂-Zusatz. [Norm1990] Die ersten Beispiele fluorierter Kupfer(II)- β -Iminopentenolate wurden von Hampden-Smith et al. beschrieben (Abb. 1.5). [Hamp-Smith1992-2]

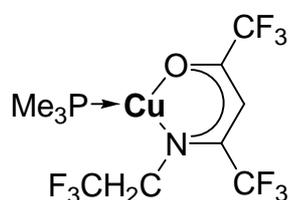


Abb. 1.5: Erster flüssiger Kupfer(I)- β Iminopentenolat-Komplex. [Hamp-Smith1992-2]

Durch das Anbringen eines fluorierten Alkylrestes am Stickstoffatom ist es gelungen, eine flüssige Verbindung herzustellen. Der analoge Komplex mit einer N(ⁱPr)-Funktion ist dagegen ein niedrig-schmelzender Feststoff (Smp. 60 °C).

Unabhängig vom Rest am Stickstoffatom sind die Verbindungen luftempfindlich. Dies ist auf die erhöhte Labilität der Kupfer-Stickstoff-Bindung zurückzuführen sein. Im Umkehrschluss könnte die Instabilität der Bindung die Zersetzung des Precursors begünstigen.

Neuartige Iminopentenolate, die Derivate des bereits patentierten Cupraselects® [(VTMS)Cu(hfac)] sind, wurden kürzlich von Norman vorgestellt (Abb. 1.6). [Norm2008]

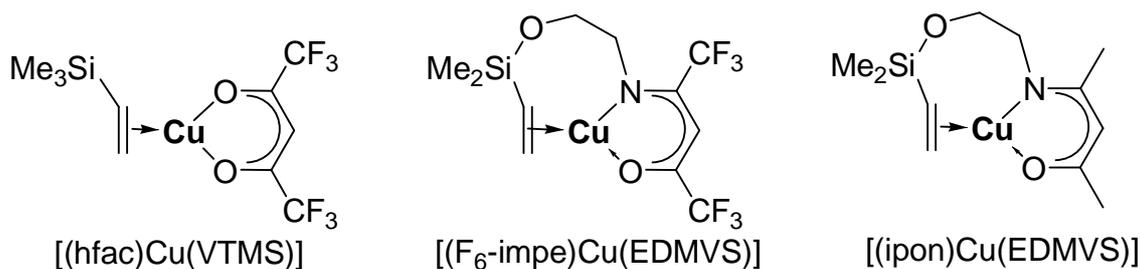


Abb. 1.6: Struktureller Vergleich von [(hfac)Cu(VTMS)] (Cupraselect®), [(F⁶-impe)Cu(EDMVS)] und [(acac)Cu(EDMVS)]. [Norm1993, Norm2008]

Der chelatisierende, organische Rest ist dabei ein fluoriertes oder nicht fluoriertes Iminopentenolat. Ein Substituent am Stickstoff des Iminopentenolat besitzt eine Vinylfunktion, welche stabilisierend als Lewis-Base für das Kupfer(I)-Ion wirkt.

Die thermische Stabilität und der Dampfdruck der neuen Verbindungen sind im Vergleich mit Cupra Select® deutlich verbessert. Wie erwartet zeigt der fluorierte Komplex einen noch höheren Dampfdruck als der nicht-fluorierte. Die Zersetzungseigenschaften leiden unter CVD-Bedingungen nicht. Der nicht-fluorierte Precursor ist dem fluorierten vorzuziehen, um Fluor-bedingte Haftungs Nachteile der Cu-Schicht zu vermeiden und Kosten zu verringern. Unter Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel wurden mit dem nicht-fluorierten Precursor auf Ru bereits bei 125 °C kontinuierliche Kupfer-Schichten ohne nachweisbare Verunreinigungen erhalten. Ameisensäure ist das Mittel der Wahl, denn andere Reduktionsmittel (Wasserstoff, Wasser, *i*-Propanol und Gemische daraus) gaben im CVD-Modus gar keine oder nur matte Kupfer-Schichten, wohingegen diese im ALD-Modus zur Herstellung geschlossener Kupferschichten geeignet sind. Die reduzierenden Eigenschaften werden vermutlich durch atomaren Wasserstoff ausgelöst, der an Cu- oder Ru- Oberflächen gebildet wird, wenn Ameisensäure adsorbiert wird. [Wein1991] Alternativ wird die Bildung eines Precursor-Ameisensäure-Komplexes diskutiert, welcher aber nicht näher spezifiziert wird. [Norm2008]

1.1.4 Kupfer(I)-Carboxylat-Komplexe

Andere Arbeitsgruppen gehen neue Wege, die weg von den β -Diketonaten und hin zu Carboxylaten als Liganden für Kupfer(I)-Zentren führen. [Szly2005, Lang2008] Dieser Art von Verbindungen werden bereits für die organische und organometallische Katalyse eingesetzt. [Dare1994]

Der Vorteil von Verbindungen der Art $[L_nCu^I(O_2CR)]$ (L = Neutralligand, n = 1 bis 3, R = einfach gebundener organischer Rest) ist die günstige Art ihrer Zersetzung. Wie weit hin bekannt ist, hat die Art der Zersetzung einen wesentlichen Anteil an der Reinheit der gebildeten Schichten. Kupfer(I)-Carboxylat-Verbindungen zerfallen, anders als Kupfer-(I)- β -Diketonate, nach dem Abspalten der vorhandenen Lewis-Basen und durch Decarboxylierung des koordinierten organischen Liganden und anschließende Rekombination der verbleibenden Reste zu flüchtigen Verbindungen (*Abb. 1.7*). Somit stehen bei einem idealen Zerfall 100 % der eingesetzten Menge an Kupfer für die Metallisierung zur Verfügung. Ob die Abspaltung der Neutralliganden oder die Decarboxylierung den ersten Schritt im Zerfall der Verbindungen darstellt, ist derzeit noch nicht geklärt. [Lang2008]

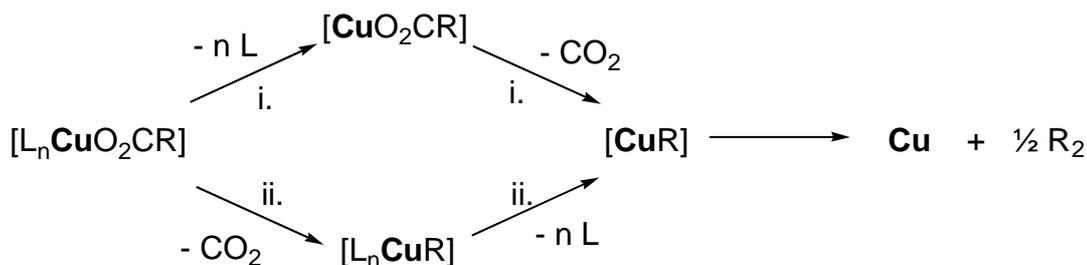


Abb. 1.7: Vorschlag für Zersetzungsmechanismus Lewis-Basen stabilisierter Kupfer(I)-Carboxylate in den festen Phase (R - einfach gebundener organischer Rest, L = Lewis-Base; $n = 1,2,3$). [Lang2008]

Der Einsatz neutraler Liganden ist jedoch auch bei Kupfer(I)-Carboxylaten unumgänglich, um vorhandene oligomere Strukturen aufzubrechen. Die Kristallstruktur des nicht-stabilisierten Kupfer(I)-acetats $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]$ zeigt bereits, dass diese Verbindung als Dimer vorliegt. Nach dem massenspektrometrischen Nachweis der flüchtigen Verbindung beim Zerfall von Kupfer(II)-acetat, [West1968] wurde der strukturelle Aufbau des einfachen Kupfer(I)-Carboxylates erstmals näher untersucht. [Drew1973, Fern1973, Fern1974] So liegt $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]$ in der Gasphase als Dimer vor. Im kristallinen Zustand ist $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]$ ein kettenförmiges, eindimensionales Polymer, in dem jedes Kupferatom an drei Sauerstoffatome und ein zusätzliches Kupferatom gebunden ist. [Moun1973, Drew1973, Moun1974] Cu–O-Wechselwirkungen treten im Molekül zusätzlich auf (vgl. Abb. 1.8 a)).

Das Anbinden von zwei oder drei Lewis-Basen ergibt dimere oder monomere Strukturen. Nachgewiesen wurde dies durch die Röntgenstruktur-Untersuchung an Kristallen eines Kupfer(I)-Carboxylates. [Lang2008] So weist $[\text{((F}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{P)CuO}_2\text{CCF}_3]_4$ mit nur einem koordinierenden Phosphit pro Kupferatom eine tetramere Struktur auf, $[\text{((F}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{P)}_2\text{CuO}_2\text{CCF}_3]_2$ (zwei Phosphite pro Kupferatom) eine dimere Struktur, während $[\text{((F}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{P)}_3\text{CuO}_2\text{CCF}_3]$ mononuklear vorliegt. [Lang2008]

Anders ist dies bei Kupfer(I)-benzoat und Kupfer(I)-trifluoracetat. Beide Moleküle sind im festen Zustand tetramer aufgebaut. [Petr2007] Jedoch fehlen beim Kupfer(I)-benzoat die bereits erwähnten Cu–O-Wechselwirkungen, welche kettenförmige Strukturen entstehen lassen. Beim Kupfer(I)-trifluoracetat sind die Tetramere mit jeweils zwei weiteren tetrameren Einheiten verbunden (Abb. 1.8 b) und c)). [Petr2007]

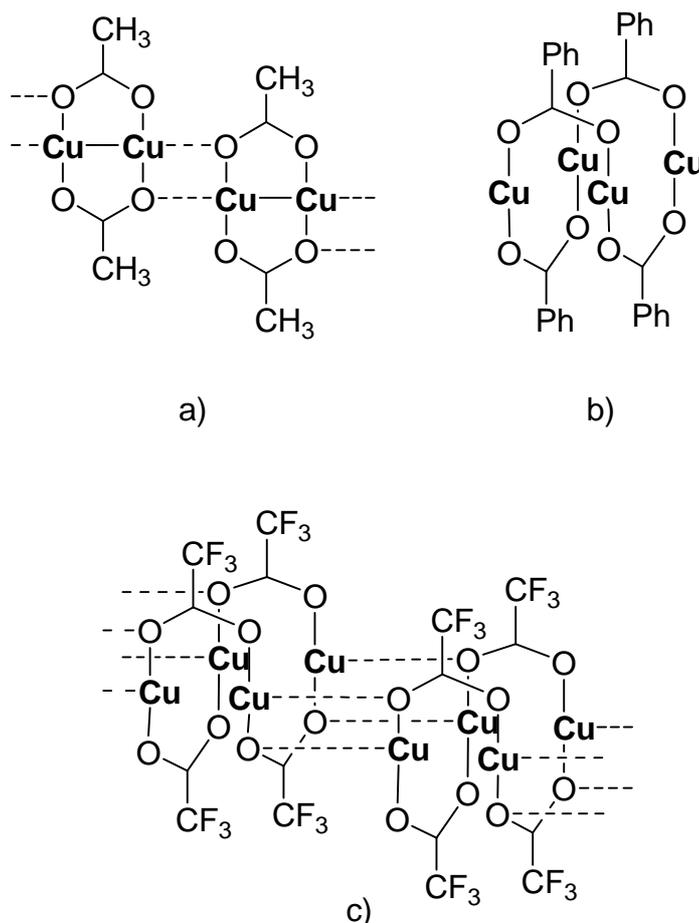


Abb. 1.8: Beispielhafte Strukturen kettenförmiger Kupfer(I)-Carboxylate: a) Kupfer(I)-acetat [CuO_2CCH_3] [Petr2007]; b) Kupfer(I)-benzoat [CuO_2CPh] [Cott2000]; c) Kupfer(I)-trifluoroacetat [CuO_2CCF_3]. [Amma1974, Petr2007]

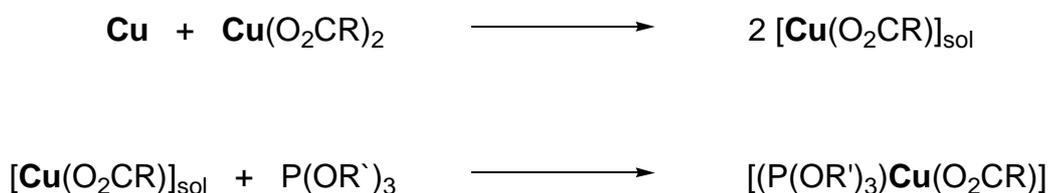
Die Bindung zwischen Kupfer(I) und Sauerstoff wird als recht labil beschrieben. [Petr2007] Erklärbar ist dieser Zustand mit dem Säure-Base-Prinzip nach Pearson (Hart-Weich-Konzept), wonach Kupfer(I) als weich und Sauerstoff als hart gilt. [Pear1963] Hierauf kann man auch die hohe Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Luft und Feuchtigkeit zurückführen. Kupfer(II) ist nach Pearson's Konzept eine härtere Säure als Kupfer(I) und bildet eine stärkere Bindung mit Sauerstoff.

Am Zentralatom Kupfer koordinierte Olefine, Amine, Phosphite oder Phosphane verringern die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Kupfer(I)-Carboxylate. Wie schon bei den Kupfer(I)- β -Diketonaten eignen sich Lewis-Basen auch hervorragend, die genannten polymeren Strukturen aufzubrechen um dimere oder monomere Einheiten zu bilden. Durch Besetzung möglicher Koordinationstellen am Kupfer(I)-Ion unterbleibt das Ausbilden von Cu-O-Wechselwirkungen, die dann zu in Abb. 1.8 a) und b) gezeigten Strukturen führen würden. [Lipp1974]

Kupfer(I)-Carboxylate mit phosphorhaltigen Lewis-Basen als Neutralliganden sind am besten untersucht. In Abhängigkeit vom einfach gebundenen Rest R in monomeren Kupfer(I)-Carboxylaten des Typs $[(PPh_3)_2Cu(O_2CR)]$ können unterschiedliche Arten der Koordination durch die Neutralliganden und der Carboxylate beobachtet werden. So ist das Zentralion in $[(PPh_3)_2Cu(O_2CR)]$ mit z. B. R = H, CH₃, Et, Ph mit bidentat-bindenden Carboxylat-Gruppen verzerrt tetraedrisch koordiniert. [Szly2005] In $[(PPh_3)_2(EtOH)Cu(O_2CCF_3)]$ jedoch ist das Ethanolmolekül Teil der Koordinationssphäre. Dies ist notwendig, da das Carboxylat monodentat an das Kupfer(I)-Ion bindet. [Dine1974, Hart1994]

Wird die Anzahl an Lewis-Basen, wie in $[(PPh_3)_3Cu(O_2CH) \cdot HCO_2H]$, auf drei erhöht, so wird eine Vierfach-Koordination mit drei kristallographisch unabhängigen Triphenylphosphanmolekülen deutlich. [Bowm2000] Ein analoges Ergebnis wird mit dem freizähni-gen Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan als Lewis-Base erhalten. Gleichzeitig ist auch der Bindungsmodus des Carboxylats abhängig von den verwendeten Phosphanen und den durchgeführten Synthesemethoden.

Hochviskose Kupfer(I)-Carboxylate des Typs $[(P(OR)_3)Cu(O_2CR)]$ lassen sich durch die Synproportionierung von metallischem Kupfer und Kupfer(II)-carboxylaten nach *Schema 1.2* herstellen. [Szly1999, Szly2003]



Schema 1.2: Synthese hochviskoser Kupfer(I)-carboxylate des Typs $[(P(OR')_3)_2Cu(O_2CR)]$ mit R = aliphatischer, perfluorierter Rest, R' = Me, Et, ^tBu, Ph. [Szly1999, Szly2003]

Im flüssigen Zustand liegen die in *Schema 1.2* gezeigten Verbindungen als Dimere vor, wobei die Carboxylate verbrückend wirken. [Szly1999, Szly2003]

Bei thermischen Untersuchungen phosphit-stabilsierter Kupfer(I)-Carboxylate des Typs $[(P(OPh)_3)_nCu(O_2CR)]$ (n = 1 - 4; R = C₂F₅, C₆F₁₃) fand man heraus, dass diese für die Herstellung dünner Kupfer- und Kupferoxidfilme geeignet sind. [Szly2005] Allerdings wurde bei Abscheideversuchen Cu₂P₂O₇ als Hauptprodukt nachgewiesen, wodurch eine Beeinträchtigung in der Verwendung dieser Precursoren resultiert. [Szly2005]

Anders ist dies bei Phosphan-Kupfer(I)-Carboxylaten des Typs $[(P^nBu_3)_nCu(O_2CR)]$ ($n = 1$ bis 3, R = einfach gebundener aliphatischer oder aromatischer Rest). [Lang2008] Beispiele hierfür sind in *Abb. 1.9* gezeigt.

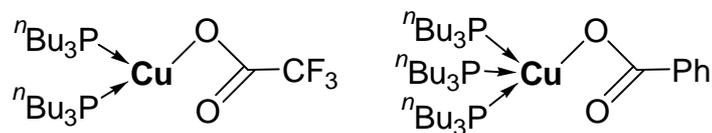


Abb. 1.9: Beispielverbindungen für Phosphan-stabilisierte Kupfer(I)-Carboxylate.
[Lang2008]

Wie zu erwarten ist hierbei der Komplex mit nur einer Lewis-Base weniger stabil als Komplexe mit zwei oder drei Lewis-Basen.

Unabhängig vom Rest R sind die Tri-*n*-butylphosphan-Komplexe farblose oder hellgelbe Öle. Sie können auf drei verschiedene Weisen hergestellt werden - Komplexierung, Metathese und Elektrolyse. Die letzte Syntheseart ist dabei die direkteste Synthese, denn hier wird das Produkt in einer einstufigen Reaktion synthetisiert. Auch findet man bei den anderen beiden Synthesearten Verunreinigungen durch das vorhandene Chlorid, welches dann bei den Abscheidungen zu Problemen führen kann. [Lang2008]

Durchgeführte thermische Untersuchungen zeigten den typischen Kurvenverlauf für Kupfer(I)-Carboxylate, einen zweistufigen Mechanismus.

Abscheidungen zur Erzeugung von metallischem Kupfer wurden mit dem Komplex $(P^nBu_3)_2Cu(O_2CCF_3)$ durchgeführt. [Lang2008] Die Nicht-Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen verleiht dem Komplex eine hohe Grundflüchtigkeit und macht ihn somit sehr attraktiv für CVD-Anwendungen. Trotzdem wurde der Precursor zum Unterstützen der Verdampfung erhitzt. In den bei 480 °C erhaltenen, nicht-kontinuierlichen Kupferschichten, die aus einzelnen Körnern bestanden, konnten trotz des fluorierten Precursors keine Verunreinigungen gefunden werden. Die Körner können das Ergebnis von Agglomerationsprozessen durch vorherrschende Temperaturen oder aufgrund des Substrates sein. [Lang2008]

1.2 Ruthenium

Aus einer Statistik des Jahres 2007 ist bekannt, dass 90 % des weltweit produzierten Rutheniums 2007 in der chemischen (8,7 %), der elektrochemischen (9,6 %) und der Elektroindustrie (75,2 %) genutzt wurden. [John2008]

Neben der Verwendung des Edelmetalls für Katalysezwecke (Ammoniak-Synthese; [Muhl2001] Cativa Prozess (Essigsäureherstellung); Fischer-Tropsch-Synthese) und zur Elektrodenherstellung für die Chlor-Alkali-Elektrolyse wird es seit 2003 vermehrt in der Mikroelektronik eingesetzt. Hier findet es Anwendung in elektronischen Widerständen für Mobilfunk oder Computer. Zusätzlich wird Ruthenium als das neue Barrierschichtmaterial für Kupfer [Shim2007] und als Elektrodenmaterial für DRAM's (dynamic random access memory) erforscht. [Yoon1999, Sand1998]

Die Nutzung des Rutheniums in der Mikroelektronik ist stark abhängig von der Möglichkeit, die hohe elektrische Leitfähigkeit des metallischen Rutheniums ($7,1 \mu\Omega\text{cm}$) nutzen zu können und dünne Metallschichten via MOCVD zu erzeugen. Hierfür eingesetzt wurden, wenn man von Rutheniumtetraoxid RuO_4 absieht, [Duss2006] nur Komplexe mit Ruthenium in den Oxidationsstufen +3, +2 und 0. Aber auch der Widerstand von Rutheniumoxidschichten ist mit $\rho_{\text{Schicht}} = 35,2 \mu\Omega\text{cm}$ bemerkenswert niedrig, was auch hier Möglichkeiten in der Anwendung eröffnet. [Taka1995]

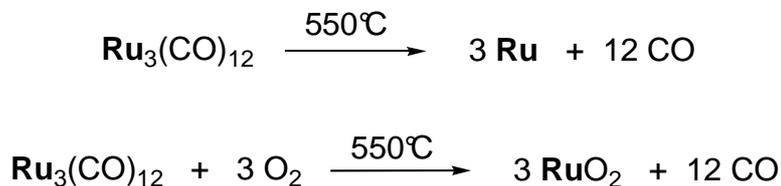
Eine Auswahl bereits getesteter Ru^0 - und Ru^{II} -Precursoren wird im Folgenden vorgestellt.

1.2.1 Ruthenium(0)-Komplexe

Die Carbonylverbindungen des Rutheniums, $\text{Ru}(\text{CO})_5$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden, trotz ihrer niedrigen Dampfdruckes und ihrer Giftigkeit, schon früh auf ihre Tauglichkeit für CVD-Zwecke untersucht. $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ist thermolyse- und lichtempfindlich, wobei $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gebildet wird und ist damit nur eingeschränkt tauglich. Bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ist der Verbindung flüssig und wurde aufgrunddessen als Precursor für die CVD eingesetzt. [Holl2007, Rush1983]

Mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Precursor gelang die Erzeugung von Filmen bei Temperaturen zwischen 500 und $600 \text{ }^\circ\text{C}$. [Lee1999] Wegen seines geringen Sublimationsdruckes wurde die Verdampfung bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgenommen. Neben Argon als Trägergas wurde Sauerstoff teilweise als Oxidationsmittel eingesetzt. Ohne Sauerstoff als Reaktand wurde das reine Metall abgeschieden. Erhöht man den Anteil an Sauerstoff in der Reaktionskammer, so erhielt

man eine 153 nm dicke Schicht an RuO_2 . Ähnliche Ergebnisse wurden auch für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ beobachtet. [Desu1993] Sie berichteten, dass bei geringen Abscheideraten und bei einem Überangebot an Sauerstoff, die RuO_2 -Bildung begünstigt ist (vgl. *Schema 1.3*).



Schema 1.3: Zersetzungsmechanismen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ohne und mit Sauerstoff. [Desu1993]

Die abgeschiedenen Schichten sind bei Abscheidetemperaturen ab $T = 530^\circ\text{C}$ und TiO_2 als Substrat kohlenstofffrei. [Rodr2005] Metallische Schichten lassen sich bereits ab $T = 175^\circ\text{C}$ mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gewinnen. [Shor1997]

Nach dem dissoziativen Anbinden von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als $\text{Ru}_3(\text{CO})_{\leq 10}$ an die Oberfläche, wurden die verbliebenen Carbonyle in großer Abhängigkeit vom Substrat und dessen Struktur schrittweise vom Cluster abgespalten. [Rodr2005] Bei zusätzlichen Versuchen, wurde eine katalytische Aktivität von bei $T = -173^\circ\text{C}$ gebildeten, metallischen Rutheniumpartikeln bestätigt. [Rodr2005] Hierbei wurde SO_2 bereits bei 25°C in S und O, sowie in SO_3 und SO_4 als Adsorbate umgewandelt.

Eine neue Klasse von Ru^0 -Komplexen, welche zur Abscheidung dünner Ru-Schichten genutzt werden, sind Ruthenium-Aren-Komplexe. Erstmals als CVD-Precursor getestet wurde die Verbindung $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^4\text{-1,3-Cyclohexadien})\text{ruthenium}$ von Choi (*Abb. 1.10*). [Choi2002]

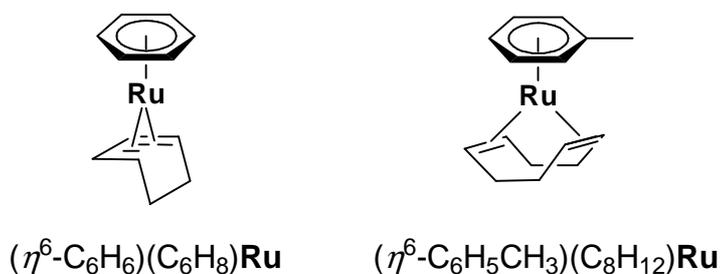


Abb. 1.10: Strukturen von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}$ [Choi2002, Kim 2003] und $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}$. [Schn2005].

Komplexe dieser Art sind durch die direkte Reaktion von Cycloolefinen mit $[\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ und Zink mit Ausbeuten bis zu 80 % zugänglich (Abb. 1.11). [Vitu1980] Die Darstellung erfolgte durch die Reduktion von Bis(benzol)-ruthenium(II)-perchlorat ($(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}(\text{ClO}_4)_2$) mit Natriumborhydrid in THF. [Wilk1962]

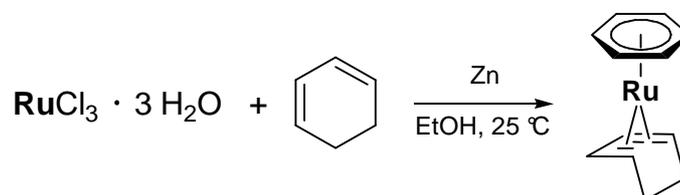
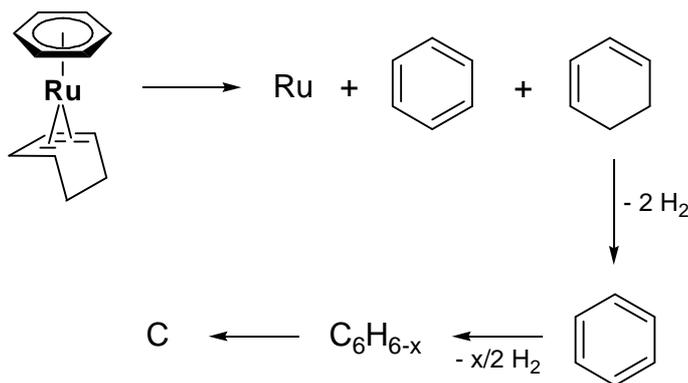


Abb. 1.11: Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}$. [Vitu1980]

Nach dem Lösen von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ in THF ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) konnten auf Silizium bei 200 bis 400 °C ohne den weiteren Zusatz eines Co-Reaktanden metallische Ru-Schichten erhalten werden. [Choi2002] Die Widerstände der Schichten, die bei 300 °C gewonnen wurden, lagen bei $\rho_{\text{Schicht}} = 12,0 \mu\Omega\text{cm}$. Der Unterschied zum spezifischen Widerstand des Rutheniums ($\rho = 7,1 \mu\Omega\text{cm}$) wird auf unterschiedliche Korngrößen zurückgeführt. Je dünner die Schichten sind, desto kleiner sind die Körner und somit gibt es mehr Grenzflächen zwischen ihnen. Sind die Körner größer, so ist auch der gemessene Widerstand geringer. Der Gehalt an Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in den Schichten lag insgesamt bei 4 %. Als Ursprungsquelle für den Wasserstoff gilt der Precursor selbst. Ruthenium wirkt als Katalysator, der aus gebildeten Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome freigesetzen kann.

In Versuchen, bei denen auf das Lösungsmittel THF verzichtet wurde, stieg der Anteil an Kohlenstoff auf 15 % an. [Choi2002] Auf der Oberfläche adsorbierte Kohlenwasserstoffe als Quelle der Elemente scheiden aufgrund deren Anteilsverhältnisse aus. Begründet wird der Anstieg mit der Isomerisation des Cyclohexadiens zu Benzol und durch weitergehende Dehydrogenisation zu Kohlenstoff. Dieser wird in die Schicht eingelagert. Möglich wird die Zersetzung der dann an der Oberfläche adsorbierten Liganden durch die katalytische Wirkung des Rutheniums auf vorhandene C–H-Bindungen (vgl. Fischer-Tropsch) (Schema 1.4). [Duca1998, Raus1991, Raus1995, Mann1998]

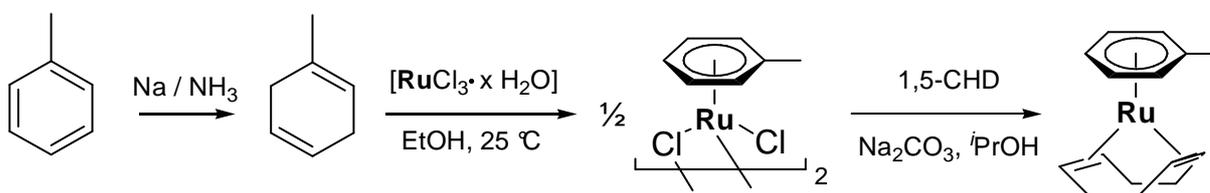


Schema 1.4: Zersetzung der Liganden Benzol und 1,3-Cyclohexadien. [Schn2007]

In der Schicht enthaltene C-Einschlüsse reagieren mit dem THF zu Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid. So verringert sich der Anteil an C in der Schicht.

Mit dem gleichen Precursor $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}$ (Abb. 1.10) konnten von Kim et al. durch Verwendung von O_2 als Reaktand und bei $T = 350\text{ °C}$ RuO_2 -Filme erzeugt werden. [Kim2003] Der Einschluss von Kohlenstoff in die Schicht konnte durch den Einsatz von O_2 und damit der Bildung von CO_2 verringert werden. Aufgrund verringerten Widerstandes bei Schichten, die mit einem O_2 -Strom von 20 sccm abgeschieden wurden, nimmt man an, dass die Bildung von metallischen Ru eher stattfindet als die Bildung des RuO_2 . [Kim2003]

Im Vergleich zu $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^4\text{-1,3-Cyclohexadien})\text{ruthenium}$ besitzt $(\eta^6\text{-Toluol})(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{ruthenium}$ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}$ ein konjugiertes π -System, welches den Komplex stabilisieren kann (Abb. 1.10). [Elsch1993] Die Synthese erfolgt ausgehend von Toluol (Schema 1.5).

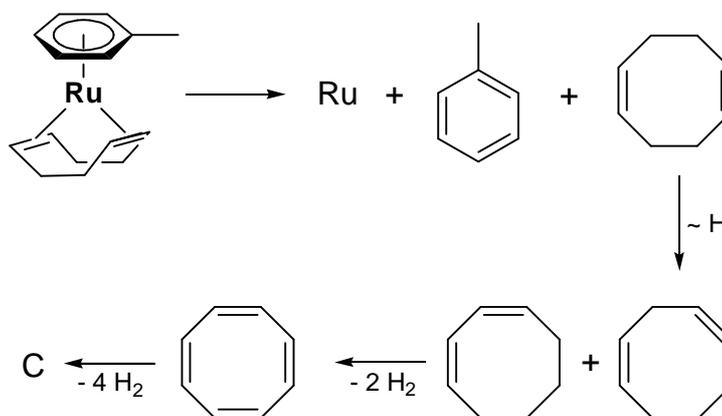


Schema 1.5: Synthese von $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})$ ($1,5\text{-COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$).
[Vitu1980]

Dieses wurde in einer Birch-Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum intermediären 1,4-Cyclohexadien reduziert und anschließend mit $[\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ in EtOH unter

Rearomatisierung zur Reaktion gebracht. Das entstehende Dimer reagiert mit 1,5-Cyclohexadien zum gewünschten Komplex, wobei Ru^{II} zu Ru^0 reduziert wurde.

Bei Voruntersuchungen zeigte sich, dass sich der Komplex ab 190 °C zersetzt. Gleichmäßige und geschlossene Schichten metallischen Rutheniums wurden mit dem Precursor $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ru}$ auf Cu bereits ab 150 °C erhalten werden, jedoch mit einem hohen Anteil an C-Verunreinigungen. Der Abbau des Komplexes wird bei dieser Temperatur von Cu katalysiert und hat sehr raue Oberflächen zur Folge. Eine Änderung des Substratmaterials zu Si zeigte bei gleichen Temperaturen gleichmäßigere Oberflächen.[Schn2005] Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass der Kohlenstoff-Anteil steigt, je länger die frisch gewachsene Ru-Schicht mit in der Gasphase befindlichen Precursor-Molekülen in Kontakt ist. [Schn2005] Vor allem die C–H-Bindungen im Cyclooctadien werden aktiviert und dissoziieren, da diese im Toluol stabilisiert sind. So können in gaschromatografischen Untersuchungen andere Verhältnisse des Toluols zum Cyclooctadien festgestellt werden, als im Edukt vorhanden. 40 bis 60 % des Diens werden durch H-Verlagerung umgewandelt, zuerst in Isomere (1,3- und 1,4-Cyclooctadien) und anschließend durch schrittweise Dehydrogenisation zuerst zum Cyclooctatetraen, später zu elementarem Kohlenstoff, der in der Schicht eingeschlossen wird (vgl. *Schema 1.6*). [Duca1998] Dabei liegt der Kohlenstoff nicht als Carbid, sondern elementar vor.



Schema 1.6: Zersetzung des Komplexes durch schrittweise Isomerisierung und Dehydrogenisation von 1,5-CHD. [Duca1998]

Aber auch das Toluol wird an die Ru-Oberfläche angelagert und zersetzt, wodurch es zu Verunreinigungen beiträgt. [Raus1991] Dessen Zersetzung ist einfacher als die des Benzols, da es ist weniger stabil ist. [John1962] Die Anteile der genannten Verbindungen erhöhen sich beim Anstieg der Temperatur von 200 auf 450 °C.

Die Variation der verwendeten Liganden in den Komplexen eröffnet eine Anzahl an neuen möglichen Precursoren. [Mits2003] Durch den Austausch der zyklischen Olefine durch offenkettige ergeben sich die in *Abb. 1.12* gezeigten Verbindungen, welche allerdings noch nicht für die Zwecke der CVD getestet wurden.



Abb. 1.12: Neue Ru⁰-Komplexe mit offenkettigen Olefinen.[Mits2003]

1.2.2 Ruthenium(II)-Komplexe

Durch Variation der Liganden am Ru₃(CO)₁₂ gelangt man zum stabilen und stärker flüchtigen Ru(CO)₄(hfb) (hfb = Hexafluoro-2-butin). Unter Verwendung von H₂ als Trägergas und Reaktand konnten metallische Schichten bei $T = 500\text{ °C}$ ausgehend von dieser Verbindung erzeugt werden.[Senz1993] Wurde auf H₂ verzichtet, so erhöht sich der Kohlenstoff-Anteil in der Schicht. Das im Precursor enthaltene Fluor konnte nicht in der Schicht nachgewiesen werden. Ebenso fand man nur kleinste Mengen (< 1 %) an Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen. Bei Abscheidungen mit Ru(CO)₄(hfb) bei 300 °C nahm die Abscheiderate deutlich ab. Grund hierfür ist die während einer Gasphasen-Dimerisation gebildete Verbindung Ru₂(μ-η-η-η⁴-C₄(CF₃)₄)(CO)₆ (Ausbeute 72 %), welche einen großen Anteil des verfügbaren Rutheniums beinhaltet (*Abb. 1.13*). [Senz1993]

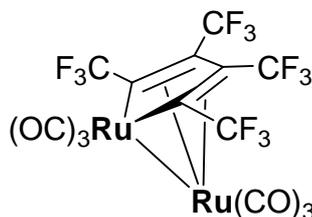
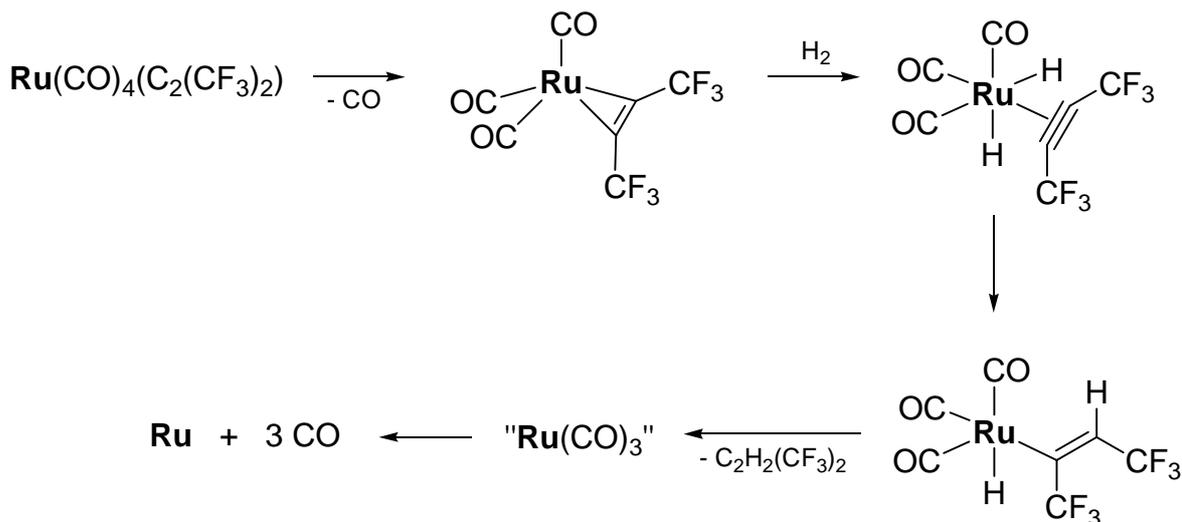


Abb. 1.13: Struktur von Ru₂(μ-η-η-η⁴-C₄(CF₃)₄)(CO)₆..[Senz1993]

Ausgelöst wird die Dimerisation durch die Dissoziation zweier CO-Gruppen. Das Alkin muss somit als 4-Elektronen-Donor fungieren um das Produkt zu stabilisieren. Der von Senzaki et al. beschriebene Zersetzungsmechanismus fand in der Literatur die meiste Bestätigung (*Schema 1.7*).



*Schema 1.7: Zersetzungsmechanismus von $\text{Ru(CO)}_4(\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)$ im Beisein von H_2 .
[Senz1993]*

Nach Abspaltung eines CO-Fragmentes vom Komplex, ist H_2 in der Lage, durch oxidative Addition zu binden und einen intermediären Dihydrido-Ruthenium-Komplex zu bilden. Nach Umlagerung eines Wasserstoffatoms, kann das Alken reaktiv eliminiert werden. Das Fragment Ru(CO)_3 reagiert anschließend mit der Oberfläche des Substrates zu metallischem Ruthenium. Dieser Weg ist wahrscheinlich, da das Alkin $\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$ in den Zersetzungsprodukten nicht nachgewiesen wurde. Auch eine Hydrogenierung des Alkins an der Oberfläche konnte ebenso ausgeschlossen werden, da keine weiteren reduzierten Spezies, wie das entsprechende Alkan $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, vorlagen. [Senz1993]

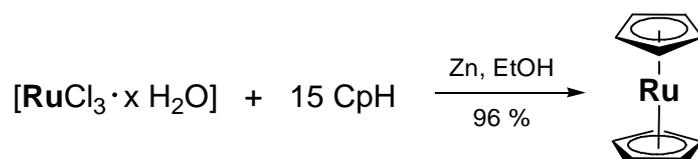
Ruthenocen ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$) ist stabil und sublimierbar. Wegen des hohen Dampfdruckes (vgl. Abschnitt 3) wurde auf eine hohe Eignung für die CVD geschlossen.

Erstmals 1952 synthetisiert, [Wilk1952] wurde es schnell zu einer wichtigen Ausgangsverbindung in der synthetischen Chemie und der Katalyse. Wie im analogen Ferrocen ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$) ist das Metallion symmetrisch zwischen den beiden planaren Cyclopentadienyl-Ringen fixiert.

Das Anion fungiert als π -Donor und π -Akzeptor. Die π -Bindungen im $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ weisen nur eine geringe Ladungstrennung zwischen dem Metall und den Liganden auf. [Boch1999] Es werden die 4d-Orbitale des Ru^{II} -Ions aufgefüllt. Ru^{II} besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4\text{d}^6$. Zählt man die AussenElektronen des Komplexes in ionischer

Weise, so gelangt man zu 18 Valenzelektronen. Damit ist $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ ein stabiler Cyclopentadienyl-Komplex.

Frühe Synthesen gehen vom dreiwertigen Ru(III)-acetylacetonat ($[\text{Ru}(\text{acac})_3]$) und Cyclopentadienylmagnesiumbromid [Wilk1952] oder $[\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ und Natriumcyclopentadienid [Hofe1961] aus. Verbesserungen in der Ausbeute (75 - 82 %) wurden mit der direkten Umsetzung von $[\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ mit Cyclopentadien CpH und dem Reduktionsmittel Zink erreicht. [Vitu1980] Aber erst Änderungen der Aufreinigungsmethoden erbrachten Ausbeuten um 96 % (Schema 1.8). [Künd2004]

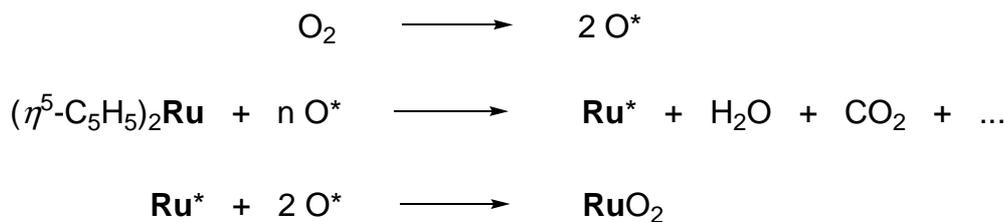


Schema 1.8: Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$. [Künd2004]

Die in Schema 1.8 gezeigte Reaktion verläuft als Redoxreaktion über die sog. „blaue Rutheniumlösung“, deren genaue Zusammensetzung noch ungeklärt ist. [Wagn2000] Als farbbegabende Verbindungen werden Komplexe der Art $[\text{Ru}_5\text{Cl}_{12}]^{2-}$ [Wilk1970] oder gemischtvalente $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Verbindungen wie $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3]^{2+}$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4]^+$ oder Ru_2Cl_5 diskutiert. [Merc1971] Die blaue Lösung entsteht bei der elektrolytischen oder katalytischen Reduktion von Ru(III)-Chlorokomplexen in wässriger HCl, MeOH oder EtOH. Sie ist luftempfindlich und zerfällt leicht zum gelben $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Die erste Abscheidung von metallischen Rutheniumschichten ausgehend vom Ruthenocen als Precursor auf graphitischen Substraten gelang 1964. [Tren1964] Große Vorteile des neuen Precursor im Vergleich zu den verwendeten Rutheniumcarbonyl-Verbindungen waren die einfachere Handhabung der stabilen Verbindung.

Der bei der thermischen Zersetzung stattfindende Mechanismus bei Fehlen eines Reduktionsmittels sollte dem von Ferrocen entsprechen. [Tren1964] Ferrocen zerfällt thermolytisch in Wasserstoff und Diferrocenyl. Die π -Bindungen bleiben unangetastet, jedoch werden C-H-Bindungen gespalten. Eine intramolekulare Redoxreaktion und damit die Bildung der hochreaktiven Cyclopentadienyl-Radikalen resultiert letztlich in weiteren Folgereaktionen und damit in einem hohen Anteil an Verunreinigungen in der Schicht. Im Beisein von Sauerstoff ändert sich der Mechanismus (Schema 1.9).



Schema 1.9: Zersetzungsmechanismus von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ im Beisein von O_2 (* = an Oberfläche adsorbierte Atome). [Kim2000]

Sauerstoffmoleküle werden adsorbiert und dissoziieren an der Substratoberfläche. Ebenfalls adsorbierte Precursormoleküle werden anschließend zu Ruthenium reduziert. Es wird vermutet, dass neben Wasser und Kohlenmonoxid mutmaßlich auch Maleinsäureanhydrid zu den Nebenprodukten zählt, [Kim2000] welches bereits bei der Zersetzung von Nickelocen identifiziert wurde.[Yeh1997] In Abhängigkeit vom vorherrschenden Druck des Sauerstoff und der Substrattemperatur wird das Oberflächen-gebundene Ruthenium zum RuO_2 oxidiert, ähnlich wie bei den Ruthenium-Aren-Komplexen. [Schn2005, Schn2007] So ist es möglich, trotz der oxidierenden Umgebung, die Art der Schicht (metallisch, oxidisch oder gemischt) einzustellen. Je geringer die Temperaturen und der eingestellte Druck, desto eher wird metallisches Ruthenium abgeschieden.

Die spezifischen Widerstände von Rutheniumschichten, die bei 250 bis 500 °C unter oxidierenden Bedingungen erzeugt wurden, liegen zwischen $\rho = 11$ und $113 \mu\Omega\text{cm}$ ($\rho_{\text{bulk-Ru}} = 7,2 \mu\Omega\text{cm}$), [Aoya1999-2, Kim2000, Gree1985] die von RuO_2 -Schichten zwischen $\rho = 103$ und $580 \mu\Omega\text{cm}$ (550 - 600 °C) ($\rho_{\text{bulk-RuO}_2} = 35,2 \mu\Omega\text{cm}$). [Yoon1997, Kim2000]

Ein großer Nachteil des Ruthenocens ist sein hoher Schmelzpunkt (195 °C). [Wilk1952] Es schlägt sich an den Wänden des Reaktors nieder und verursacht Partikelbildung auf der Substratoberfläche.

Verbesserungen erhoffte man sich von dem bei 25 °C flüssigen Ethyl-substituierten Ruthenocen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ru}$ (Smp. 6°C). Der Aggregatzustand ist auf die Ethyl-Substituenten am Cyclopentadienyl-Anion zurückzuführen.

Um die Zersetzung der Verbindung vor dem Verdampfen zu vermeiden, wurde sie in Toluol [Burt2006] oder THF [Mats2000] gelöst. So konnten kristalline Ruthenium- und amorphe Rutheniumoxid-Schichten vor allem auf SiO_2 abgeschieden werden ($T = 350$ bis

460 °C). Die Wachstumsrate auf anderen Substraten war sehr gering. [Burt2006] Trotz einer geringeren Flussrate des Gemisches wurden ähnlich hohe Wachstumsraten wie bei Versuchen ohne die Zugabe an Lösungsmittel festgestellt.

Mit zunehmender Temperatur sank die Oberflächenrauheit der Ru-Schichten. Jedoch war die Haftung der mit dem gelösten Precursor erhaltenen Schichten nur gering. Widerstände zwischen $\rho = 20$ und $100 \mu\Omega\text{cm}$ für metallische Ru-Schichten sind durch die körnige Mikrostruktur und die geringen Schichtdicken begründbar und werden für gelöstes und nicht gelöstes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ru}$ gleichermaßen erreicht. [Gane2002, Mats2000, Burt2006] Ein höherer Verunreinigungsgrad (Wasserstoff, Kohlenstoff) scheint der Grund für die unterschiedlich hohen Widerstände der mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ru}$ erzeugten Schichten gegenüber denen aus Ruthenocen erzeugten Schichten zu sein. [Aoya1999]

Die Nutzung von nicht-zersetztem und aufgereinigtem $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ru}$ ist möglich. [Kita2002]

Im direkten Vergleich der Ergebnisse von Abscheidungen mit Ruthenocen und Ethylruthenocen erzielt Ruthenocen die besseren Widerstände und beinhaltet weniger Verunreinigungen in den Schichten. Das Ethylruthenocen trotzdem lieber verwendet wird, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass es bei 25 °C als Flüssigkeit vorliegt, damit besser dosiert werden kann und die Konzentration in der Gasphase für Abscheidungen ausreichend hoch ist.

2 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Lewis-Basen-stabilisierte Kupfer(I)- β -Diketonat- bzw. -Carboxylat-Komplexe des Typs $[L_nMX]$ ($M = \text{Cu(I)}$, $X = \text{Acetylacetonat}$, Iminopentenolat, Carboxylat; $L = \text{Phosphan } \text{PR}_3$, Phosphit P(OR)_3) synthetisiert und ihre Eignung und ihren Nutzen in Bezug auf ihre Verwendung als CVD-Precursor zur Abscheidung von elementarem Kupfer untersucht.

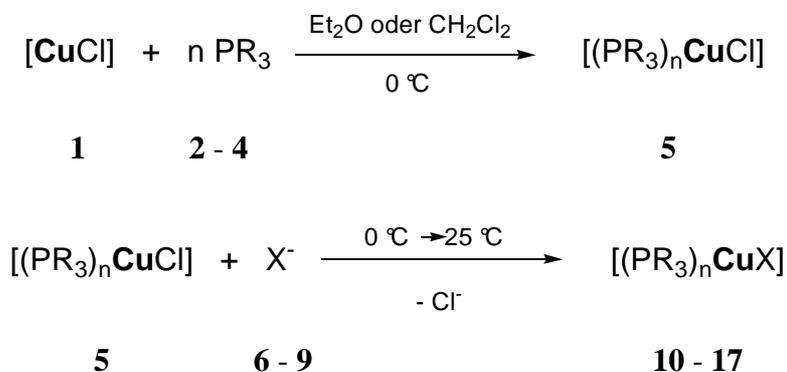
Um möglichst positive Eigenschaften bei den Precursoren zu erlangen, erfolgt die Auswahl der beteiligten Reagenzien im Vorraus nach planmäßigen Kriterien. Bei der Wahl der Lewis-Base gilt das Prinzip: räumlich kleinere Lewis-Basen führen zu besser flüchtigen Komplexen. Bei den verwendeten Typen von Lewis-Basen, den Phosphanen, ist zu bedenken, dass die kleinsten Vertreter PH_3 und PMe_3 gasförmig oder niedrigsiedend, selbstentzündlich und nur unter großen Schutzvorkehrungen zu handhaben sind. Einfacher ist die Verwendung von PEt_3 und P^nBu_3 . Beide Phosphane besitzen ausladende, lange Alkylgruppen, die zur Synthese flüssiger Verbindungen beitragen können. Flüssige Precursoren werden wegen ihrer einfachen Dosiermöglichkeiten bevorzugt angewendet. PEt_3 wird aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit als Lösung (1 M in THF) im Handel angeboten, P^nBu_3 ist bei 25 °C flüssig. Der größte Vorteil der tertiären Phosphane ist, dass sie sich unterhalb von 600 °C nicht thermisch zersetzen. [Moss1981]

Von der Länge und Art der Substituenten am Phosphor hängt auch die Molekülmasse der einzelnen synthetisierten Verbindungen ab. Je größer die Molekülmasse ist, desto komplizierter wird die Überführung in die Gasphase bei höherem Energieaufwand und einem umfangreicheren Geräteaufbau.

2.1 Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten der Kupfer(I)-Komplexe

Die Kupfer(I)-Komplexe wurden stets nach dem gleichen Schema dargestellt. [Shen2004] Das in der Spaleritstruktur, der kubischen Form der Zinkblende, [Holl2007] vorliegende Kupfer(I)-chlorid $[\text{CuCl}]$ (**1**) wird in einem Lösungsmittel suspendiert und löst sich nach

Zugabe von zwei bis drei Äquivalenten an Lewis-Base, hier P(OMe)₃ (**2**), PEt₃ (**3**) und PⁿBu₃ (**4**). Unter Eiskühlung erfolgt die Koordination der Lewis-Basen an das Metall-Ion zu [(PR₃)CuCl] (**10**), gefolgt von der Reaktion mit dem zuvor deprotonierten, organischen Liganden HX (*Schema 2.1*).



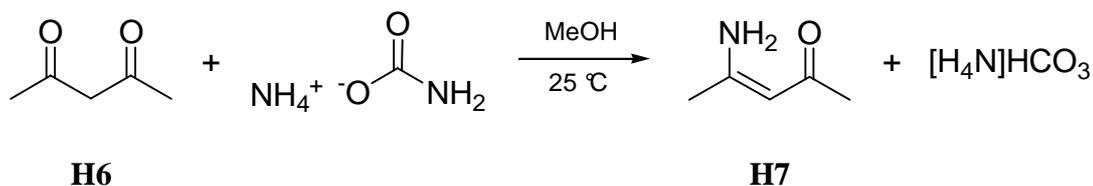
Schema 2.1: Synthese der Kupfer(I)-Komplexe 10 - 17 (n = 2,3; R = OMe, Et, ⁿBu; X = organische Reste wie acac (6), impe (7), pico (8) und pyac (9)).

Die in dieser Arbeit verwendeten organischen Bausteine sind Acetylaceton (Hacac, **H6**), Iminopentenon (Himpe, **H7**), Picolinsäure (Hpico, **H8**) und Pyridylelessigsäure (Hpyac, **H9**). Die Deprotonierung dieser zur Synthese der Kupfer(I)-Komplexe erfolgte mit Basen wie KO^tBu oder NEt₃ (*Schema 2.1*). Die Deprotonierung ist erforderlich, um die aciden Protonen der Liganden zu entfernen und so eine Koordination an das Kupfer(I)-Ion zu ermöglichen. Bis auf **H6**, welches in einer vorhergehenden Reaktion mit KO^tBu umgesetzt wurde und anschließend als Salz vorlag, reagierten die übrigen organischen Liganden vor der Umsetzung mit dem stabilisierten Kupfer(I)-chlorid mit NEt₃. Für **H6**, **H7** und **H8** war dabei nur ein Äquivalent notwendig, für **H8** sind zwei Äquivalente zu verwenden, da es als Hydrochlorid vorlag. *Tab. 2.1* zeigt die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe.

Tab. 2.1: Übersicht über dargestellte Kupfer(I)-Komplexe **10** - **17**.

Substanz	Nr.	Struktur	Organischer Ligand	Ausbeute / % bez. auf 1
$[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$	10		acac (6)	92
$[(PEt_3)_3Cu(acac)]$	11		acac (6)	93
$[(P^nBu_3)_2Cu(impe)]$	12		impe (7)	67
$[(P^nBu_3)_3Cu(impe)]$	13		impe (7)	67
$[(P^nBu_3)_2Cu(pico)]$	14		pico (8)	68
$[(P^nBu_3)_3Cu(pico)]$	15		pico (8)	70
$[(P^nBu_3)_2Cu(pyac)]$	16		pyac (9)	85
$[(P^nBu_3)_3Cu(pyac)]$	17		pyac (9)	51

Die organischen Edukte wurden alle, bis auf das Iminopentenon (**H7**), käuflich erworben. Das Acetylaceton-Derivat (**H7**) wurde vor der Verwendung in der Synthese der Kupfer(I)-Komplexe auf dem in *Reaktion 2.1* gezeigten Weg dargestellt. [Litv2005]



Reaktion 2.1: Synthese des Iminopentenons (**H7**) ausgehend von **H6** nach [Litv2005].

In der Literatur werden auf diesem Wege β -Amino- α,β -ungesättigte Ester ausgehend von β -Ketoestern und Ammoniumcarbamat bei 25 °C dargestellt. Die Übertragung der Reaktionsbedingungen auf die Umsetzung von **H6** gibt das gewünschte Iminopentenon (**H7**) bei ebenso milden Bedingungen. [Litv2005]

Bisher wurden β -Amino- α,β -ungesättigte Ester und Ketone durch die Umsetzung von β -Dicarbonylverbindungen mit Aminen oder Ammoniak und nachfolgender azeotroper Wasserentfernung dargestellt. [Crab1968, John1972, Mill1984, Gao2004] Dabei auftretende Probleme, die mit der Verwendung von niedrig-siedenden Aminen als Edukten [Azza1981] in großem Überschuss oder der Verwendung eines Autoklaven zur Reaktionsführung [Cone1972] einhergehen (Polymerisationen, geringe Ausbeuten), [Azza1981] galt es zu umgehen.

Es wurden hohen Ausbeuten (vgl. *Tab. 2.1*) erreicht. Sie sind mit denen in der Literatur genannten vergleichbar und auf den einfachen Reaktionsweg zurückführbar. Triebkraft der Reaktion ist die Bildung eines Salzes (KCl, [Et₄N]Cl), welches aus der Reaktionslösung ausfällt und gut von der restlichen Lösung abfiltriert werden kann. Der gebildete Komplex verbleibt in allen Fällen gelöst in Et₂O oder CH₂Cl₂.

Nach der entsprechenden Aufreinigung der Reaktionslösung (Filtration, Einengen des Lösungsmittels im Vakuum, ggf. nochmals lösen und filtrieren) konnten alle aufgelisteten Produkte als viskose, hellgelbe bis orangefarbene Öle isoliert werden. Der Erhalt flüssiger Komplexe als ein Hauptkriterium für die Anwendung in der Industrie war somit erfüllt. Die Komplexe können direkt und ohne Lösungsaufwand im CVD-Prozess eingesetzt werden (vgl. Abschnitt 4). Eine genaue Betrachtung der Viskosität wird in nachfolgenden Arbeiten vorgenommen.

Unter Inertgasbedingungen sind die Öle bei 25 °C stabil, bei 0 °C können die Verbindungen mehrer Wochen gelagert werden. Wasser ist in Form von Luftfeuchtigkeit ausreichend um eine Zersetzung einzuleiten. Hierbei entstehen grünliche Produkte, die auf Kupfer(II)-Ionen hinweisen. Einzig identifiziert werden konnten die Oxide der verwendeten Phosphorliganden, ⁿBu₃P=O und Et₃P=O. Ein Kupferfilm oder rötlich dunkle Partikel als Produkte einer erfolgten Disproportionierung wurden nicht beobachtet.

Die Stabilität der Komplexe ist proportional zur Anzahl der im Molekül vorhandenen Lewis-Basen. Auffallend ist dies vor allem im Vergleich von Komplexen an welchen nur eine Lewis-Base koordiniert ist und an Komplexen mit zwei Lewis-Basen. Die Anzahl der vorhandenen Außenelektronen ist ein Hauptkriterium für die Stabilität von Übergangsmetall-

komplexen. Koordinativ ungesättigte Komplexe haben weniger als 18, koordinativ übersättigte Verbindungen haben mehr als 18 Außenelektronen. Ein Stabilitätsunterschied zwischen den Komplexen mit zwei Lewis-Basen und den Komplexen mit drei Lewis-Basen ist dagegen nicht feststellbar.

Die Komplexe konnten mittels IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR erfolgreich charakterisiert werden. Durchgeführte Elementaranalysen erbrachten keine Übereinstimmungen der experimentellen mit den theoretisch vorhandenen Elementanteilen.

Die Kupfer(I)- β -Diketonat-Verbindungen **10** und **11** zeigen im IR-Spektrum gleichartige, starke Absorptionen im Bereich zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} für $\nu_{\text{C=O}}$ - und $\nu_{\text{C=C}}$ -Schwingungen, die gut mit den bereits veröffentlichten Werten für diese Art von Schwingungen übereinstimmen. [Hamp-Smith1991, Dopp2001, Shen2004] Für die symmetrischen und asymmetrischen C=O-Schwingungen kann je Verbindung ein Datenpaar zugeordnet werden: **10**: 1600 / 1510 cm^{-1} ; **11**: 1599 / 1508 cm^{-1} . Man kann erkennen, dass die Lewis-Base im Vergleich von PEt_3 mit P(OMe)_3 keinen wesentlichen Einfluss auf die Verschiebung der Banden im IR-Spektrum hat. Beide Moleküle sind sterisch vergleichbar anspruchsvoll. [Holl2007]

Ferner kann man durch die Differenz $\Delta\nu$ zwischen den Banden eine Abschätzung über die Art der Bindung des Liganden zum Kupfer(I)-Ion vornehmen. Ist $\Delta\nu$ kleiner als 80 cm^{-1} , so wird eine symmetrische Bindung angenommen. Bei Werten größer als 80 cm^{-1} kann von einer asymmetrischen Bindungsart ausgegangen werden. Bei einer asymmetrischen Bindungsweise bindet ein Sauerstoffatom über eine σ -Bindung, das andere koordinativen Wechselwirkung an das Kupfer(I)-Ion. [Siev1976] Die Delokalisation der Doppelbindungen ist nicht vollständig. Bei den Komplexen **10** und **11** liegt die Differenz bei etwa 90 cm^{-1} . Die Bindung zwischen dem Acetylacetonat und dem Kupfer ist damit als eher asymmetrisch anzusehen.

Bei den Iminopentenolat-Komplexen **12** und **13** ist es ähnlich, da nur eine Carbonylgruppe gegen eine NH-Gruppe ausgetauscht wurde. Im IR-Spektrum werden, ebenfalls zwei starke Absorptionen deutlich: **12**: 1625 / 1537 cm^{-1} ; **13**: 1622 / 1537 cm^{-1} . Die Unterschiede der Komplexe zueinander sind wie zu erwarten nicht groß, da bei beiden die gleichen Lewis-Basen und Liganden genutzt wurden. Nur die Anzahl der Phosphanliganden wurde erhöht. Überträgt man auch die Möglichkeit zur Feststellung der Bindungssymmetrie auf die Iminopentenolat-Komplexe, so liegt die Differenz zwischen den beiden starken Absorptions-

banden bei 88 cm^{-1} (**12**) und 85 cm^{-1} (**13**). Auch in **12** und **13** sind die Bindungen des Chelatliganden zum Kupfer(I)-Ion eher als asymmetrisch zu betrachten.

Als letzte Gruppe bleiben die Kupfer(I)-Carboxylat-Komplexe **14**, **15**, **16** und **17**. Die Koordination des Carboxylates an ein Übergangsmetallion kann sich in verschiedenen Formen äußern. Je nach Größe, Differenz und Lage der symmetrischen und asymmetrischen Carboxylat-Schwingungen kann eine Koordinationsform zugeordnet werden. Am wahrscheinlichsten für die dargestellten Kupfer(I)-Carboxylat-Komplexe **14** bis **17** sind die in *Abb. 2.1* gezeigten Varianten: monodentat (η^1 -gebunden) - links; bidentat (η^2 -gebunden) - mitte.

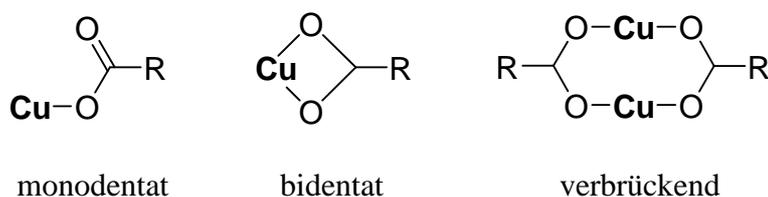


Abb. 2.1: Koordinationsmöglichkeiten für Carboxylate an Metallionen (R = einbindiger, organischer Rest). [Deac1980]

Durch die Bildung des Differenzwertes aus den Lagen der symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen kann eine Einschätzung der Bindungsweise des Carboxylates an das Metallion erfolgen. Liegt die Differenz der Werte bei über $\Delta\nu = 200\text{ cm}^{-1}$, so kann man von einer monodentaten Bindungsweise ausgehen. Ist die Differenz kleiner als $\Delta\nu = 100\text{ cm}^{-1}$, so ist die bidentate Bindungsart wahrscheinlich. Bei Differenzen von $\Delta\nu = 100$ bis 200 cm^{-1} kann man von der dritten in *Abb. 2.1* vorgestellten Möglichkeit ausgehen, in der das Carboxylat zwei Metallzentren verbrückend koordiniert.

Die Picolinat-Komplexe (**14**, **15**) und die Pyridylacetat-Komplexe (**16**, **17**) zeigen für die asymmetrische und symmetrische Carboxylat-Schwingungen jeweils zwei Absorptionen (**14**: $1591 / 1375\text{ cm}^{-1}$; **15**: $1591 / 1377\text{ cm}^{-1}$; **16**: $1598 / 1378\text{ cm}^{-1}$; **17**: $1594 / 1378\text{ cm}^{-1}$). Subtrahiert man die Werte voneinander, so erhält man für alle Verbindungen $\Delta\nu$ -Werte über 200 cm^{-1} (**14**: $\Delta\nu = 216\text{ cm}^{-1}$; **15**: $\Delta\nu = 214\text{ cm}^{-1}$; **16**: $\Delta\nu = 220\text{ cm}^{-1}$; **17**: $\Delta\nu = 216\text{ cm}^{-1}$). Das heißt, dass das Carboxylation in Lösung nur monodentat an das Metallion in den Komplexen **14** - **17** gebunden ist. Für die Komplexe **15** und **17** ist dies leicht ersichtlich, denn sie sind koordinativ durch eine zusätzliche Lewis-Base (also insgesamt drei) abgesättigt und haben somit 18 Valenzelektronen. Den Verbindungen **14** und **16** fehlen bei monodentater Bindungsweise des Carboxylates zwei Valenzelektronen. Die einzige

Möglichkeit die höchstmögliche Stabilität zu erreichen wäre eine vom Stickstoff des Pyridinrestes ausgebildete koordinative Bindung zum Kupfer(I)-Ion. Damit wären die in *Abb. 2.2* gezeigten Strukturen für **14** und **16** wahrscheinlich.

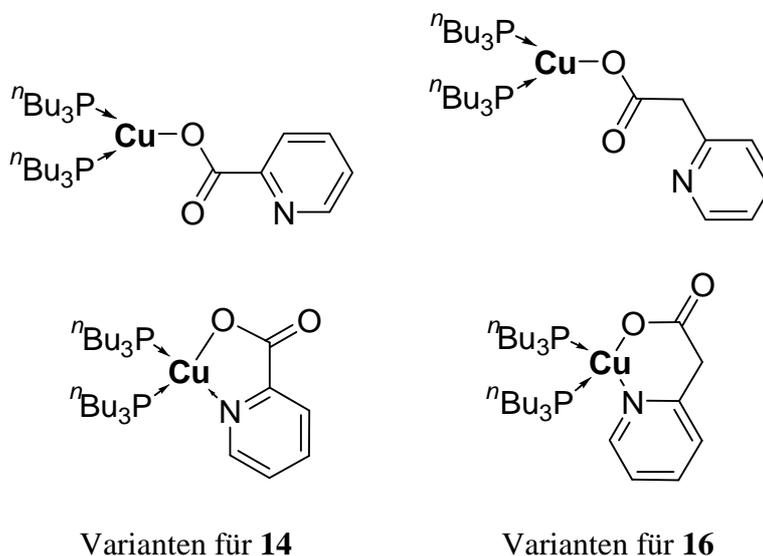


Abb. 2.2: Korrigierte Strukturen für die Komplexe **14** (rechts) und **16** (links) mit monodentater Bindungsweise (oben) oder Koordination mit Stickstoffatom (unten).

Alle Kupfer(I)-Komplexe sind gut in CDCl_3 löslich und zeigen eine ausreichende Stabilität unter Inertgas-Bedingungen. Vergleichbare mono-Lewis-Basen-stabilisierten Kupfer(I)-Komplexe sind in Lösung weniger stabil als die entsprechenden di- und tri-stabilisierten Komplexe.

Eine sehr gute Möglichkeit, β -Diketonat- und analoge Komplexe zu identifizieren und untereinander zu vergleichen, ist die Betrachtung des in den Chelatliganden **10** - **13** vorkommende Methin-Proton CH. Es tritt in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** - **13** als gut zuordnungsbares Singulett auf. Die Integrale der Singulets können ins Verhältnis zu den Integralen der Signalen der koordinativ an das Kupfer(I)-Ion gebundenen, tertiären Phosphanen gesetzt und so zu deren Bestimmung genutzt werden. Die Verschiebungen der Methin-Gruppen ($^1\text{H-NMR}$) und der Lewis-Basen ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) sind in *Tab. 2.2* gezeigt.

Tab. 2.2: NMR-Verschiebungen für das Methin-Proton (^1H -NMR) (**10** - **13**) und Lewis-Basen ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) für der Phosphan-/Phosphit-Komplexe (**10** - **17**).

Substanz	^1H -NMR (CH) / ppm ^{a)}	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lewis-Base) / ppm ^{b)}
[(P(OMe) ₃) ₂ Cu(acac)] (10)	4.77	122.5
[(PEt ₃) ₃ Cu(acac)] (11)	4.84	-6.98
[(P ⁿ Bu ₃) ₂ Cu(impe)] (12)	4.80	-21.57
[(P ⁿ Bu ₃) ₃ Cu(impe)] (13)	4.81	-24.14
[(P ⁿ Bu ₃) ₂ Cu(pico)] (14)	-	-21.43
[(P ⁿ Bu ₃) ₃ Cu(pico)] (15)	-	-23.94
[(P ⁿ Bu ₃) ₂ Cu(pyac)] (16)	-	-23.05
[(P ⁿ Bu ₃) ₃ Cu(pyac)] (17)	-	-23.25

^{a)} bezogen auf SiMe₄ ($\delta = 0$, in CDCl₃); ^{b)} bezogen auf externe H₃PO₄, 85 % ($\delta = 0$, in CDCl₃)

Die übrigen Resonanzsignale der Verbindungen **10** - **17** lassen sich eindeutig zuordnen. Es sind keine großen Änderungen der Verschiebungen gegenüber den Signalen der Edukte zu erkennen.

Die Methoxygruppe des Komplexes **10** erscheint als ein Dublett bei 3.30 ppm ($J_{\text{PH}} = 12.2$ Hz), die CH₃-Gruppen als Singulett bei 1.51 ppm. Für Verbindung **11** erscheinen die Signale der CH₃-Gruppen bei 1.64 ppm, die Alkylgruppen der Lewis-Basen als zwei Multipletts bei 1.38 und 0.93 ppm. In den ^1H -NMR-Spektren von **12** und **13** zeigen sich keine großen Unterschiede in den Verschiebungen der Resonanzsignale. Die CH₃-Gruppen des Phosphans aus **12** erscheint als Triplett aufgelöst bei 0.74 ppm ($J_{\text{PH}} = 7,0$ Hz), die anderen Protonen erscheinen als Singuletts oder als Multipletts. Auch im Vergleich der Spektren von **14** mit **15** und **16** mit **17** zeigen sich keine signifikanten Unterscheidungs-möglichkeiten.

In den erhaltenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann man gut zwischen den Signalen der Phosphan- oder Phosphit-Liganden (**2** - **4**) und denen der organischen Liganden **H6** - **H9** unterscheiden. Die Methyl-Gruppen des Trimethylphosphit-Liganden ergeben im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Substanz **10** ein Dublett ($J_{\text{PC}} = 4,80$ Hz) durch die ^{13}C - ^{31}P -Kopplung bei 49.8 ppm. Weitere Aufspaltungen aufgrund der ^{13}C - ^{31}P -Kopplung waren in den

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **10** - **17** nicht auszumachen. Die restlichen Resonanzsignale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die organischen Reste acac (**6**), impe (**7**), pico (**8**) und pyac (**9**) bzw. der Phosphit- und Phosphansignale (**2** - **4**) in den Verbindungen **10** - **17** sind nur unwesentlich im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen verschoben. Sie geben keine Auskunft über mögliche Koordinationsvarianten.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ist eine Hochfeld-Verschiebung von 122.5 ppm (**10**) nach -24.14 ppm (**13**) erkennbar. Bis auf das Phosphorsignal von **10** sind die anderen Signale möglicherweise durch den Quadrupol-Effekt stark verbreitert, der durch die auch in den Molekülen vorkommenden ^{63}Cu - und ^{65}Cu -Isotope ausgelöst wird. Ein verarbeitetes Signal kann zusätzlich durch Austauschprozesse entweder der Lewis-Basen oder der Chelatliganden bedingt werden. Tieftemperaturmessungen können die Austauschprozesse auflösen. Bei der Durchführung dieser Messungen bei -80 °C wurden jedoch keine wesentlichen Verringerungen der Breite der Signale festgestellt.

Die Komplex **10** zeigt eine Verschiebung der ^{31}P -Signale zu höherem Feld (122.5 ppm) als das freie Phosphit (138.0 ppm). [Berg1993] Dies ist mit den elektronischen Gegebenheiten am Phosphoratom zu erklären. Wegen der Anwesenheit der benachbarten Sauerstoffatome besitzt das Phosphoratom des Trimethylphosphits nur eine geringe Elektronendichte, die durch eine schwache Hinbindung und stärkere Rückbindung zum Kupfer kompensiert wird. Durch eine stärkere Abschirmung des ^{31}P -Kerns wird die Verschiebung des Signals zu höherem Feld bewirkt.

Bei den Phosphan-Komplexen **11** - **17** ist dagegen eine Verschiebung zu tieferem Feld zu beobachten.

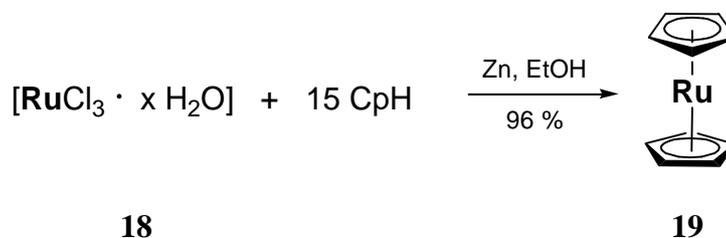
Die Unterschiede zu den freien Lewis-Basen sind bei den Phosphan-stabilisierten Komplexen größer als beim Phosphit-stabilisierten Komplex. Für Komplex **10** zeigt sich das ^{31}P -Signal bei 122.5 ppm. Das freie $\text{P}(\text{OMe})_3$ kommt bei 138.0 ppm. [Berg1993] Der Triethylphosphan-stabilisierte Komplex **11** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei -6.98 ppm und damit bei tieferem Feld als das freie Phosphan (freies PEt_3 : -20.1 ppm). [Berg1993] Eben solche Tieffeldverschiebungen zeigen die Tri-*n*-butylphosphan-Komplexe **12** - **17** (**12**: -21.57 ppm; **13**: -24.14 ppm; **14**: -21.43 ppm; **15**: -23.94 ppm; **16**: -23.05 ppm; **17**: -23.25 ppm) gegenüber des freien Phosphans P^nBu_3 (-32.3 ppm). [Berg1993] Gut zu beobachten ist, dass eine Erhöhung der Anzahl an Lewis-Basen am Kupfer(I)-Ion eine Abschwächung des Phosphaneinflusses am Metall nach sich zieht. So sind die ^{31}P -Signale der

dreifach Phosphan-stabilisierten Komplexe **13**, **15** und **17** nicht so stark tieffeldverschoben wie die der nur zweifach stabilisierten Verbindungen **12**, **14** und **16**. Das Kupfer(I)-Ion wird stärker abgeschirmt und führt zu einer weniger starken Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Signale.

2.2 Darstellung der Ruthenium(II)-Verbindungen

Die wichtigste Basis zum Aufbau Ruthenium-haltiger ist das handelsübliche Rutheniumtrichlorid Hydrat $[\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ (**18**). Das inhomogene Gemisch aus Oxiden, Hydraten und Hydroxiden kann durch das Einleiten von RuO_4 in HCl und anschließendem Eindampfen der Lösung gewonnen werden. Durch einen unterschiedlich hohen Anteil an Chloro-, Hydroxo- und Aquakomplexen in dem Gemisch variiert dessen Zusammensetzung beständig. [Beli1979] Zusätzlich kommt es zu einer Verunreinigung von **18** mit Stickstoffhaltigen Ruthenium-Komplexen. Der enthaltene Stickstoff kann aus der Luft oder aus KNO_3 stammen, das beim industriellen Aufschluss rutheniumhaltiger Abfälle verwendet wird. [Beli1979] Diese Besonderheiten sind während der Synthesen und der analytischen Auswertung zu berücksichtigen.

Zur Synthese der substituierten Ruthenium(II)-Komplexe dient Bis(cyclopentadienyl)ruthenium(II) (**19**), wegen seiner einfachen Herstellungsweise und der vielfältigen Umsetzungsmöglichkeiten in der metallorganischen Chemie. Bisher in der Literatur angewendete Synthesemethoden wurden bereits in Abschnitt 1.2.2 (S. 34) besprochen. Die verbesserte Darstellungsmethode nach Kündig wurde in dieser Arbeit zur Synthese von **19** angewendet (Schema 2.2). [Künd2004]



Schema 2.2: Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ (**19**) ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$). [Künd2004]

Hierfür wurde **18** in trockenem EtOH vorgelegt und mit frisch destilliertem Cyclopentadien (15-facher Überschuss) versetzt. Zu der dunkelbraunen Mischung wurden unter kräf-

tigem Rühren 10 Äquivalente an Zinkstaub gegeben. Ein ständiger Stickstoffstrom verhindert das „Überkochen“ der Reaktionsmischung aus dem Reaktionskolben. Nach kurzer Zeit erwärmt und verfärbt sich das Gemisch, wie in Abschnitt 1.2.2 (S. 36) beschrieben. Die reduzierte Ru-Lösung ist luftempfindlich. Dies ist kein Widerspruch zur Summenformel von **18** ($[\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$), da diese letztlich nicht die wirkliche Zusammensetzung der Verbindung widerspiegelt. Eine gelb gefärbte, ethanolische Suspension wird gebildet, wenn die Reduktion des Ru^{III} zum Ru^{II} ohne Zugabe des Cyclopentadien verläuft. Dies ist auf das gelb-gefärbte $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ zurückzuführen.

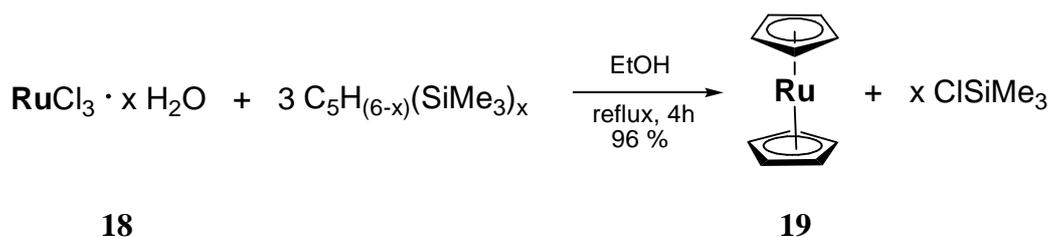
Die Identifikation von **19** erfolgte analog allgemein verwendeter, spektroskopischen Methoden. Da **19** sehr gut sublimiert werden kann, wurde der Dampfdruck von **19** bestimmt und mit Literaturwerten verglichen (vgl. Abschnitt 3.2).

2.2.1 Darstellung der TMS-substituierten Ruthenium-Cyclopentadienyl-Verbindungen: $1,1'-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ru}$ (**23**), $1,1',3-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)\text{Ru}$ (**24**) und $1,1',3,3'-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Ru}$ (**25**)

Um eine Erhöhung des Dampfdruckes zu erreichen, wurden zwei bis vier Protonen an den Cyclopentadienyl-Ringen des Ruthenocens durch Trimethylsilylgruppen ersetzt. Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen werden verhindert.

Ruthenium(II)-Komplexe mit einem di-TMS-substituierten (TMS = SiMe_3) Cyclopentadienyl-Liganden und Iod als Gegenion der Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)]\text{I}$ (R = OMe, Me, OPh, ...) sind literaturbekannt. [Smit1996] Ausgehend von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ entsteht durch die Umsetzung mit $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_2$ und Methyljodid das Zwischenprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)\text{Ru}(\text{CO})_2]\text{I}$. Durch Ligandenaustausch (CO gegen PR_3) erhält man das Produkt.

Die direkte Darstellung von **23** - **25** ausgehend von **18** und $\text{C}_5\text{H}_{6-x}(\text{SiMe}_3)_x$ ($x = 1 - 3$) scheidet aus, obwohl bekannt ist, dass viele Metallhalogenide (z. B. TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4) durch die Umsetzung TMS-substituierter Cyclopentadienyle die gewünschten unsubstituierten Halbsandwich- und Sandwichkomplexe bilden. [z. B. Jutz1979, Wint1991-2] Wie von Winter gezeigt wurde, reagieren die Edukte, **18** und $\text{C}_5\text{H}_{6-x}(\text{SiMe}_3)_x$ ($x = 1 - 3$), setzt man sie in EtOH um, in sehr hohen Ausbeuten zum Ruthenocen **19** (Schema 2.3). [Wint1991]

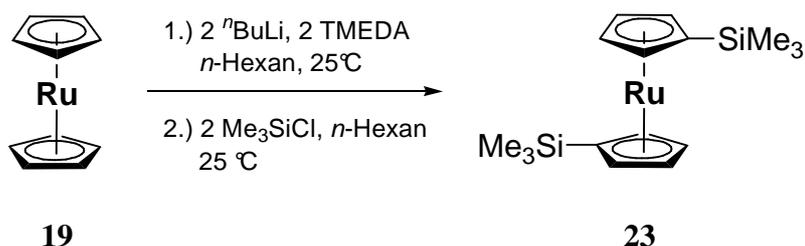


Schema 2.3: Umsetzung von **18** und $\text{C}_5\text{H}_{(6-x)}(\text{SiMe}_3)_x$ ($x = 1, 2, 3$) zu **19**. [Wint1991]

In der Reaktionsmischung vorliegendes Chlorid induziert die Desilylierung des Cyclopentadiens, wahrscheinlich über einen aromatischen Übergangszustand. Da die Reaktion des Rutheniums mit unsubstituiertem Cyclopentadien schneller verläuft als mit TMS-substituiertem Cyclopentadien, liegt folglich das unsubstituierte Metallocen **19** vor.

Die Umsetzung von **19** mit einem Lithierungsreagenz und anschließender Reaktion mit zuvor destilliertem Chlortrimethylsilan ClSiMe_3 ist erfolgreich für die Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ru}$ (**23**). Ruthenocen ist weniger empfänglich für eine elektrophile Addition an den Cyclopentadienyl-Ringen als Ferrocen. Trotzdem gelang die Synthese von **23** erstmals 1964 zur Untersuchung der elektrophilen Reaktivität im Vergleich zu entsprechend substituierten Ferrocenen und Osmocenen. [Marr1964] Allerdings wurde auf eine analytische Charakterisierung gänzlich verzichtet.

Da in der Literatur keine weiteren Angaben zur Synthese angegeben sind, wurde die Reaktion entsprechend *Reaktion 2.2* ausgeführt.



Reaktion 2.2: Synthese von $1,1'$ -($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$)₂Ru (**23**).

Die Lithierung des Ruthenocens zur Bildung der entsprechenden dilithiierten Spezies erfolgt mit 2 eq. *n*-Butyllithium und TMEDA. Die dadurch gebildeten Amin-Lithium-Zwischenprodukte sind reaktiver als die reinen Lithium-Addukte. Zusätzlich kann durch die Zugabe des chelatisierenden, zweizähligen Amins TMEDA die Menge des zugesetzten Lithierungsreagenz verringert werden.

Die Reaktion erfolgt in *n*-Hexan bei 25 °C. Das Lithium-Addukt ist nicht in *n*-Hexan löslich, es fällt als hell-gelber Feststoff aus. So ist es möglich, den Reaktionsfortschritt visuell zu verfolgen. Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, betrug die Reaktionsdauer 12 - 16 h. Die Weiterreaktion des Lithium-Adduktes erfolgte bei 0 °C in derselben Lösung durch die tropfenweise Zugabe des flüssigen Reaktanden Me₃SiCl. Binnen einer Stunde löste sich der gelbe Feststoff und es fiel ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff aus. Nach dem Hydrolysieren der Reaktionsmischung und dem Aufarbeiten der Lösung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über Aluminiumoxid und *n*-Hexan als Eluent gereinigt. Das Produkt liegt anschließend als gelbes Öl vor, welches bei 8 °C kristallisiert, die Ausbeute beträgt 73 %.

In fester Form ist Komplex **23** über Monate, auch unter nicht inerten Bedingungen, stabil. **23** ist in unpolaren Lösungsmitteln ebenso gut löslich wie in polaren. Die Verbindung **23** schmilzt bei bereits 55 °C und lässt sich ohne zusätzliches Erhitzen des Reaktionsgefäßes sublimieren. So gelang es, Kristalle zu gewinnen, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (s. u.).

Mit den gewonnenen Kristallen wurden ¹H-NMR-, ¹³C{¹H}-NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse durchgeführt und die Verbindung **23** eindeutig charakterisiert.

Die Elementaranalyse erbrachte eine sehr gute prozentuale Übereinstimmung mit den theoretisch ermittelten C- und H-Werten (s. S. 128).

Im ¹H-NMR-Spektrum sind erwartungsgemäß drei Resonanzsignale zu beobachten. Bei tieferem Feld sind zwei Pseudotriplets bei 4.62 und 4.44 ppm auszumachen, die jeweils vier chemisch äquivalenten Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe zuzuordnen sind (³J_{HH} = 1,6 Hz). Die 18 Methylprotonen der TMS-Gruppen erscheinen als Singulett bei 0.15 ppm.

Für das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind vier Signale zu erwarten. Auch die quartären Kohlenstoffe sind zuordnungsbar. Die vier Signale wurden als Singulett beobachtet und den Cyclopentadienylringen und den beiden TMS-Gruppen zugeordnet. Im Vergleich zum Resonanzsignal der Protonen von **19** liegen die Dubletts von **23** im gleichen Bereich des Spektrums. Die TMS-Reste haben, wegen ihres sehr geringen +I-Effektes, keinen wesentlichen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Protonen.

Aus den Signalen des IR-Spektrums sind nur zwei Banden zuzuordnen. Bei knapp über 3000 cm⁻¹ sind die C-H-Schwingungen der Cyclopentadienylringe, bei 2950 cm⁻¹ die star-

ke C–H-Valenzschwingung der Methylgruppen. Bei 1246 cm^{-1} ist die starke Si–CH₃-Schwingung zu erkennen.

Die nach der Aufarbeitung erhaltenen gelben Kristalle erwiesen sich als geeignete Kristalle für die Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **23**. Die daraus ermittelte Molekularstruktur ist in *Abb. 2.3* gezeigt. Zur verbesserten Übersicht wurden alle C-gebundenen Wasserstoffatome entfernt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tab. 2.3* zusammengefasst.

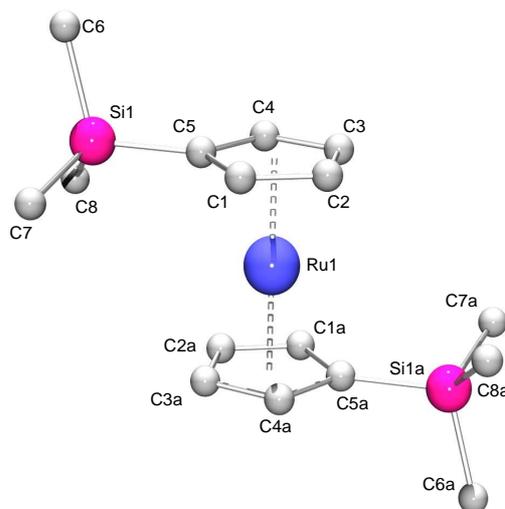


Abb. 2.3: Molekularstruktur von 23 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).

Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Dabei weist **23** eine kristallographisch implizierte Inversionssymmetrie auf, wobei das Ruthenium(II)-Ion auf dem Inversionszentrum i liegt.

Die Cyclopentadienyl-Ringe der Ruthenocen-Einheit sind an das Ruthenium(II)-Ion η^5 -gebunden und gegeneinander verdreht (α ca. 35.8°), was einer ideal gestaffelten Konformation sehr nahe kommt. Möglichen Konformationsmöglichkeiten der Cyclopentadienyl-Ringe sind in *Abb. 2.4* dargestellt.

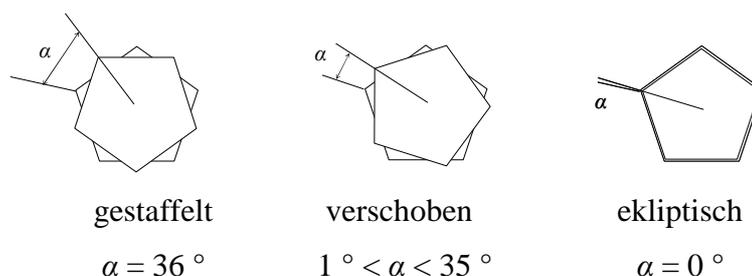


Abb. 2.4: Prinzipielle Konformationsmöglichkeiten der Cyclopentadienyl-Ringe in Metallocen-Komplexen.

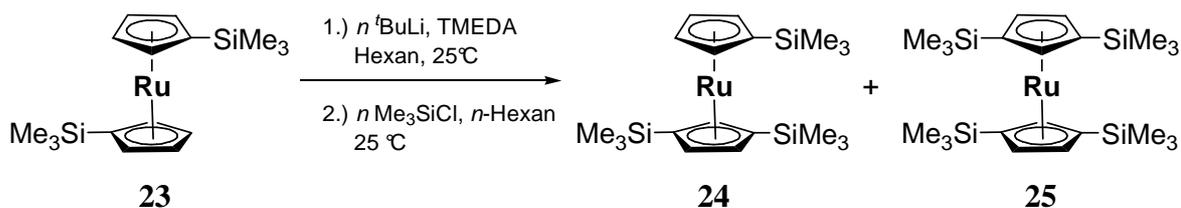
Der berechnete Interplanarwinkel der beiden Cyclopentadienyl-Ringe von **23** beträgt $0.0(0)^\circ$. Der TMS-Substituent ist leicht aus der Ebene der Fünfring-Liganden gedreht ($\text{Si1-C5-C1-C2} = 177.87(16)$). Die Ruthenium-Kohlenstoff-Abstände sind mit durchschnittlich 2.19 \AA ähnlich lang, wie die Ruthenium-Kohlenstoff-Abstände im Ruthenocen (ca. 2.21 \AA). [Hard1959] Dies trifft auch auf die Ruthenium-Zentroid-Abstände zu (**23**: 1.816 \AA ; Ruthenocen: 1.84 \AA). [Hard1959] Die TMS-Substituen haben kaum Einfluss auf die elektronische Umgebung in **23**.

Tab. 2.3: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel von **23**.

23			
Abstände / \AA ^{a)}		Winkel / $^\circ$ ^{a)}	
C5–Si1	1.856(2)	D1–C5–Si1	178.4
Si1–C7	1.867(2)	C3a–Ru1–D1–C5	35.8
Ru1–D1 ^{b)}	1.816(1)	Si1–C5–C1–C2	177.87(16)
Ru1–C1	2.176(2)		
Ru1–C4	2.178(2)		
Ru1–C2	2.183(2)		
Ru1–C3	2.188(2)		
Ru1–C5	2.198(2)		

^{a)} Die Zahl in Klammern hinter jedem Wert gibt die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. ^{b)} D1 (C1–C5) = Zentroiden von **23**.

Durch die Umsetzung von **23** mit einem oder zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ gelang die erstmalige Synthese der tri- und tetra-TMS-substituierten Ruthenocenverbindungen $1,1',3-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)\text{Ru}$ (**24**) und $1,1',3,3'-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Ru}$ (**25**) (Schema 2.4).



*Schema 2.4: Darstellung von $1,1',3-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)\text{Ru}$ (**24**) und $1,1',3,3'-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Ru}$ (**25**) ($n = 1$ oder 2).*

Die Aufarbeitung erfolgte analog zu der für Komplex **23** angegebenen Methode. Beide Verbindungen **24** und **25** lagen nach der Aufarbeitung in sehr geringen Ausbeuten ($> 1\%$) vor, weshalb nur der kristallographische Nachweis derselben erfolgen konnte. Eine andere Form einzelner, wenn auch gelber Kristalle gab allein den Hinweis auf das Vorliegen von **24** und **25**. Für die Charakterisierung mit Standardexperimenten reichten die Mengen der Produkte nicht aus. 90 % des eingesetzten di-TMS-substituierten Eduktes **23** konnten nach der Aufreinigung erfolgreich rein wiedergewonnen werden.

Die gelben Kristalle waren geeignete Einkristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **24** und **25**. Die daraus ermittelten Molekularstrukturen sind in *Abb. 2.5* und *Abb. 2.6* gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24** und **25** sind in *Tab. 2.4* zusammengefasst.

Komplex **24** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ und weist eine kristallographisch implizierte Spiegelebene σ auf, wobei die Ebene durch die Atome C1, Ru1, C9, Si2 und C10 geht (*Abb. 2.5*). Beim Betrachten von **24** entlang der D1-Ru1-D2-Achse (D1 = Zentroid von C1-C3a; D2 = Zentroid von C7-C9, vgl. *Abb. 2.5*) zeigen sich die η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringe in gestaffelter Konformation ($\alpha = 36.0^\circ$). Der Winkel zwischen den Ebenen der Cyclopentadienyl-Ringe beträgt $0.6(4)^\circ$, wobei **24** typische Abstände der Cyclopentadienyl-Zentroide D1 und D2 zum Ru1 zeigt. In den hier vorgestellten TMS-substituierten Ruthenocenen betragen die Ru-D-Abstände im Mittel 1.80 bis 1.82 Å und entsprechen damit denen im Ruthenocen. [Hard1959] Die Winkel zwischen den Zentroiden der Cyclopentadienyl-Ringe und den Siliziumatomen der TMS-Substituenten sind in linearer Weise annähernd linear ($\text{Si1-C2-D1} = 178.6^\circ$, $\text{Si1a-C2a-D1} = 178.6^\circ$ bzw. $\text{Si2-C9-D1} = 179.4^\circ$).

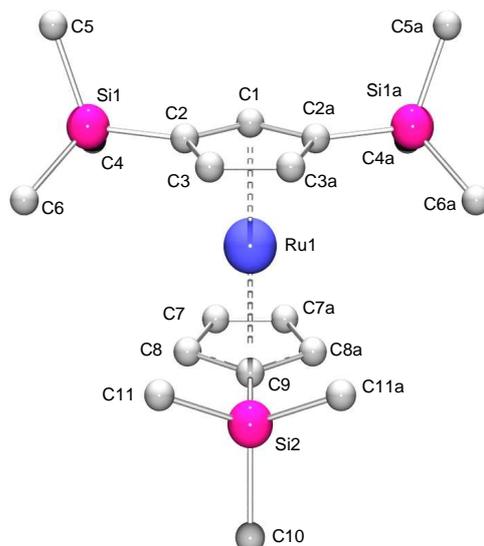


Abb. 2.5: Molekularstruktur von **24** (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).

Komplex **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2_1/c$. Die Verbindung hat zwei annähernd coplanare Cyclopentadienyl-Ringe ($D1-Ru1-D2 = 176.6^\circ$).

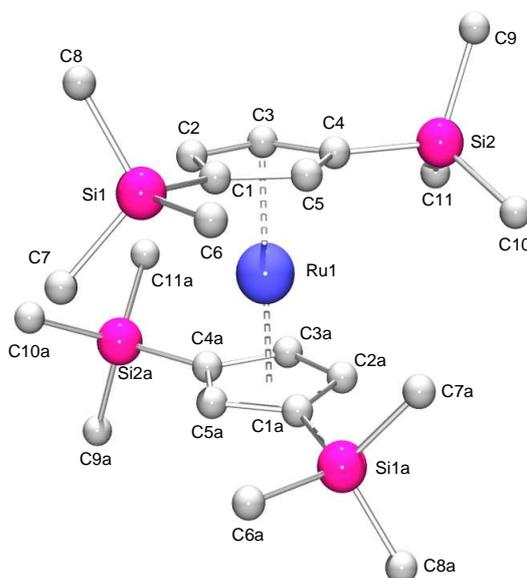


Abb. 2.6: Molekularstruktur von **25** (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).

Eine Verzerrung der Fünfring-Liganden ergibt sich aus der sterischen Wechselwirkung der bereits gestaffelt angeordneten TMS-Gruppen.

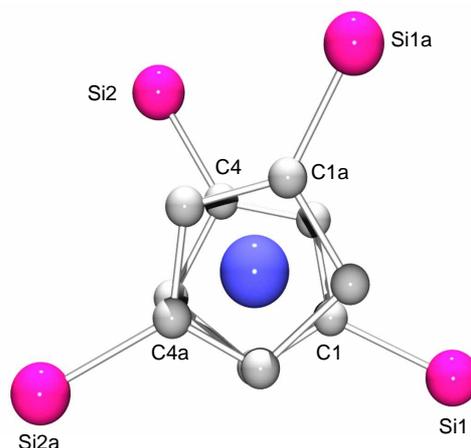


Abb. 2.7: Betrachtung der Verzerrung von **25** entlang der D1-Ru1-D2-Achse (ohne Si-gebundene Kohlenstoff- und C-gebundene Wasserstoffatome)
(D1 = C1-C5; D2 = C1a-C5a).

Tab. 2.4: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel von **24** und **25**.

24				25			
Abstände / Å ^{a)}		Winkel / ° ^{a)}		Abstände / Å ^{a)}		Winkel / ° ^{a)}	
C2-Si1	1.865(4)	C9-D1-Ru1-C3	36.0	C1-Si1	1.856(4)	C1-D1-Ru1-C1a	57.6
C9-Si2	1.874(6)	D1-C2-Si2	178.6	C6-Si1	1.866(5)	C4-D1-Ru1-C4a	129.0
C10-Si2	1.865(7)	D2-C9-Si2	179.4	Ru1-D1 ^{c)}	1.810	D1-C1-Si1	173.7
C5-Si1	1.856(5)	Si1-C2-C3-C3a	179.4(2)	Ru1-D2 ^{c)}	1.810	D1-C4-Si2	178.4
Ru1-D1 ^{b)}	1.804(2)	C7-C8-C9-Si2	179.5(4)	Ru1-C1	2.217(4)	Si2-C4-C3-C2	178.7(3)
Ru1-D2 ^{b)}	1.807(2)			Ru1-C4	2.157(4)	Si1-C1-C5-C4	173.7(3)
Ru1-C1	2.151(4)			Ru1-C3	2.183(4)		
Ru1-C2	2.188(3)			Ru1-C5	2.177(4)		
Ru1-C3	2.162(3)			Ru1-C2	2.178(4)		
Ru1-C7	2.138(5)						
Ru1-C8	2.170(4)						
Ru1-C9	2.181(5)						

^{a)} Die Zahl in Klammern hinter jedem Wert gibt die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. ^{b)} D1 (C1-C3a), D2 (C7-C9) = Zentroiden von **24**; ^{c)} D1 (C1-C5), D2 (C1a-C5a) = Zentroiden von **25**.

Die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyl-Ringe sind wegen der Wechselwirkungen gegeneinander verschoben (Abb. 2.7). So betragen beispielsweise die Torsionswinkel $C1-D1-Ru1-C1a = 57.6^\circ$ und $C4-D1-Ru1-C4a = 129.0^\circ$. Die Konformation ist verschoben (Abb. 2.4). Die Winkel zwischen den TMS-Substituenten und den Cyclopentadienyl-Ringen sind unterschiedlich groß, 173.7° ($Si1-C1-D1$; $Si1a-C1a-D2$) bzw. 178.4° ($Si2-C4-D1$; $Si2a-C4a-D2$).

Die Bindungslängen und -winkel für **23** und **24** sind denen für **25** sehr ähnlich (Tab. 2.3 und Tab. 2.4). Von TMS-substituierten Bis(cyclopentadienyl)ruthenium-Komplexen sind bisher keine Strukturdaten veröffentlicht. Im Vergleich mit sechsfach TMS-substituierten Cyclopentadienyl-Eisen- und -Magnesium-Komplexen, $(\eta^5-C_5H_2(SiMe_3)_3)_2Fe$ und $(\eta^5-C_5H_2(SiMe_3)_3)_2Mg$, zeigen sich jedoch Ähnlichkeiten. [Okud1988, Jutz1987] Auch wenn die Metall-Kohlenstoff-Bindungen wegen der unterschiedlichen Metalle nicht verglichen werden können, so ist dies mit den C-Si-Bindungen möglich. Unabhängig vom Zentralmetallatom sind die Bindungslängen in den Komplexen **23** - **25** und denen der Literatur im Bereich von 1.86 bis 1.89 Å zu finden. [Okud1988, Jutz1987] Wie bereits erwähnt (S. 54, ff.), passen die gefundenen Ruthenium-Kohlenstoff-Abstände der Komplexe **23** - **25** zu denen im Ruthenocen. [Hard1959]

2.2.2 Darstellung der Ruthenocenoyl-Komplexe **20**, **21**, **29**, **30**, **31** und **32**

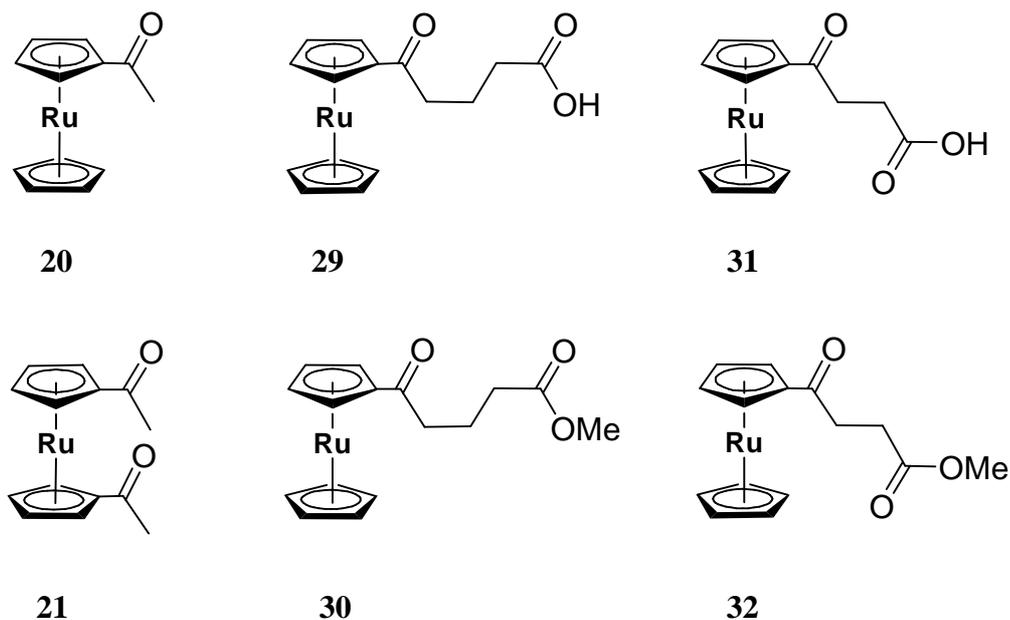
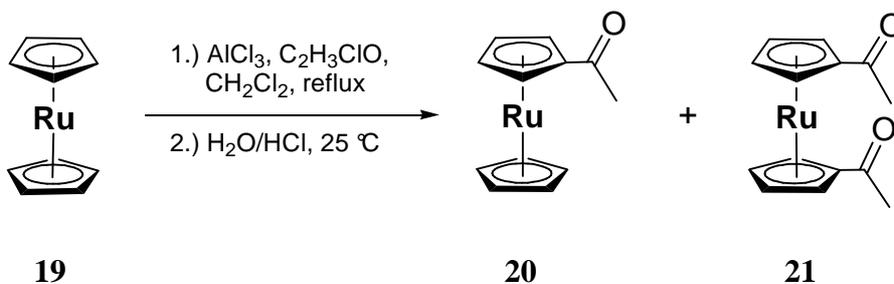


Abb. 2.8: Ruthenocenoyl-Verbindungen dieses Kapitels **20**, **21**, **29** - **32**. [Raus1959, Wess1997]

In diesem Abschnitt werden die in *Abb. 2.8* gezeigten Verbindungen **20**, **21**, **29**, **30**, **31** und **32** vorgestellt, wobei **20**, **21** und **29** bekannt und teilweise beschrieben sind. [Raus1959, Wess1997]

Die Verbindungen **20** und **21** wurden analog zur Darstellung von Acetylferrocen erhalten. [Raus1959] Durchgeführt wurde eine Friedel-Crafts-Acylierung mit Aluminiumtrichlorid und Acetylchlorid an Ruthenocen (**19**) (*Schema 2.5*). Dabei wird ein orange-rotes Zwischenprodukt erkennbar. [Raus1959] Ferrocen bildet bei diesen Bedingungen ein violettes Zwischenprodukt. [Rose1958] Die säurehaltige Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit H₂O/HCl und nachfolgender Aufarbeitung ergab ein Rohprodukt, in dem beide Komponenten zu unterschiedlichen Anteilen enthalten waren. Die prozentalen Anteile und damit die Ausbeuten der substituierten Produkte sind stark abhängig von der Reaktionsdurchführung und den Äquivalenten der Edukte (*Schema 2.8*). [Raus1959]



*Schema 2.5: Darstellung von 1-(η^5 -C₅H₅)(η^5 -C₅H₄COCH₃)Ru (**20**) und 1,1'-(η^5 -C₅H₄COCH₃)₂Ru (**21**).*

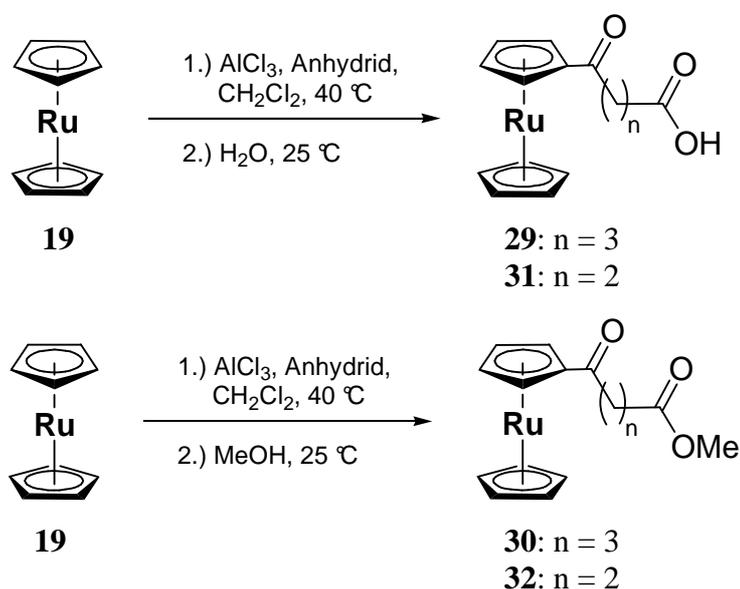
Durch säulenchromatographische Aufreinigung an Aluminiumoxid mit CH₂Cl₂ als Eluent ließen sich **20** und **21** voneinander und vom Edukt **19** trennen. Beide Verbindungen sind gelbe Feststoffe, die bei einem langsamen Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum sehr gut kristallisieren. Sie lassen sich wegen ihres hohen Dampfdruckes gut sublimieren. Es war möglich, von **21** den Dampfdruck zu bestimmen (vgl. Abschnitt 3.2).

Nach durchgeführten NMR-Experimenten wurde eindeutig das Vorhandensein der beiden Produkte bestätigt. Im ¹H-NMR konnten die für **20** erforderlichen Signale für den unsubstituierten Cyclopentadienyl-Ring (Singulett, 4.57 ppm), die Pseudotriplets der Protonen des substituierten Cyclopentadienyl-Ringes (5.08 ppm, 4.76 ppm, ³J_{HH} = 1,80 Hz) und das Singulett der Methyl-Gruppe (2.28 ppm) identifiziert und zugeordnet werden. Verbindung **21** zeigt zwei Pseudotriplets für die chemisch äquivalenten Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe (5.11 ppm, 4.80 ppm, ³J_{HH} = 1,80 Hz) und ein Singulett für die Methyl-Gruppen (2.20 ppm).

Die Ruthenocenoyl-Komplexe **29** - **32** zeichnen sich, im Unterschied zu **20** und **21**, durch eine zusätzliche Säure- (**29**, **31**) oder Esterfunktion (**30**, **32**) aus, die über eine Carbonylgruppe als Spacer mit dem Ruthenocen verbunden ist (Abb. 2.8). Komplex **29** wurde als Zwischenstufe zur Untersuchung einer Kennzeichnungsmöglichkeit für DNA und RNA mit Metallocen-Phosphoramidit-Konjugaten erstmals 1997 synthetisiert. [Wess1997]

Aufgrund vorhandener Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen kann vermutet werden, dass die Dampfdrücke der Ruthenocenoyl-Säure-Verbindungen **29** und **31** niedrig sind (vgl. Abschnitt 3.2). Eine Erhöhung des Dampfdruckes sollte mit der Unterbindung der Wechselwirkungen und der Einführung einer Estergruppe einhergehen.

Die in Abb. 2.8 strukturell gezeigten Verbindungen **29** - **32** werden, wie **20** und **21**, durch eine Friedel-Crafts-Acylierungen dargestellt. **19** wird mit AlCl_3 und Glutarsäureanhydrid (**29**, **30**) oder Bernsteinsäureanhydrid (**31**, **32**) in CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Die orange-rote Färbung kann auf den sich bildenden Aluminium-Komplex zurückgeführt werden. [Raus1959] Für den Erhalt einer Säure als funktionelle Gruppe erfolgte das Quenchen der Reaktion mit Wasser. Der Erhalt einer Estergruppe am Molekül war durch die Umsetzung mit MeOH zu erreichen (Schema 2.6).



Schema 2.6: Synthese der Komplexe **29** - **32** über Friedel-Crafts-Acylierung (Anhydrid: **29**, **30**: Glutarsäureanhydrid; **31**, **32**: Bernsteinsäureanhydrid).

Nach erfolgter Hydrolyse, in den Fällen der Komplexe **29** und **31**, entstehen in Wasser und CH_2Cl_2 unlösliche Aluminiumhydroxid-Verbindungen, die die folgende Aufarbeitung beträchtlich stören. Sie sind unreaktiv unter den genutzten Reaktionsbedingungen, jedoch

würden sie die stationäre Phase verschleimen und so eine säulenchromatographische Aufreinigung des Produktes verhindern. Eine vorhergehende Abtrennung durch Filtration über Kieselgur ergibt bessere Ergebnisse bei der weiteren Reinigung des Produktes. Darauf folgen die Phasentrennung und das Entfernen der flüchtigen Bestandteile.

Beim „Quenchen“ der Friedel-Crafts-Acylierung mit MeOH (**30**, **32**) entstehen keine sichtbaren Nebenprodukte. Die Reaktionslösung bleibt klar. Auch entfällt das Trennen der Phasen, denn MeOH und CH₂Cl₂ sind gut miteinander mischbar.

In allen Fällen wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Unter Verwendung von Aluminiumoxid als stationäre Phase und *n*-Hexan als Eluent wurde nicht zur Reaktion gebrachtes **19** rein wiedergewonnen (50 - 60 % der eingesetzten Menge). Die Produkte **29** und **31** wurden mit einer 7:3-Mischung aus EtOH und Eisessig erhalten. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile, bleibt bei **29** und **31** ein gelber Feststoff zurück. Die Ausbeute ist mit 37 % für **29** und nur 7 % für **31** gering. Wird nur die Hälfte der flüchtigen Bestandteile entfernt, so bilden sich nach 3 d und bei 8 °C gelbe Kristalle, die zur Einkristall-Röntgenstruktur-Analyse geeignet sind (s. u.).

Die Produkte **30** und **32** konnten mit einem 1:1-Gemisch aus *n*-Hexan und CH₂Cl₂ gewonnen werden. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile lagen beide Verbindungen als gelbe, kristalline Feststoffe vor. Diese waren für beide Verbindungen für die Einkristall-Röntgenstruktur-Analyse geeignet (s. u.). Die Ausbeuten beider Reaktionen sind mit 14 % (**30**) und 23 % (**32**) ähnlich niedrig, wie die Ausbeuten bei der Darstellung der Säuren **29** und **31**. Dass nicht reagiertes **19** rein wiedergewonnen werden kann, ist positiv.

Nachfolgend werden die Verbindungen vergleichend betrachtet, die den gleichen Spacer zwischen dem Ruthenocen-Fragment und der funktionellen Gruppe aufweisen, das heißt Verbindung **29** und **30**, desgleichen **31** und **32**.

Die spektroskopische Charakterisierung erfolgte ausgehend von den gewonnenen Kristallen. Die prozentuale Übereinstimmung der theoretisch ermittelten C- und H-Werte mit den experimentell erhaltenen Daten der Elementaranalyse sind für alle vier Komplexe sehr gut (s. S. 129 ff.).

Das Lösungsvermögen des Komplexes **29** ist in CDCl₃ ausreichend hoch um NMR-Experimente durchzuführen. Verbindung **30** wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls in CDCl₃ gelöst und analysiert. Für Komplex **31** musste d₈-THF verwendet werden. Aufgrund des verkürzten Spacers zwischen der Carbonyl- und der Säurefunktion und den damit bestehenden und verstärkten Wasserstoffbrückenbindungen im Molekül war es notwendig

ein polareres Lösungsmittel zu nutzen. Obwohl d_8 -THF nur geringfügig polarer ist als $CDCl_3$, reicht dies aus, um den Komplex zu lösen. **32** ist in $CDCl_3$ löslich, jedoch wurde hier zu Vergleichszwecken ebenfalls d_8 -THF verwendet.

Zu Übersichtszwecken sind in *Tab. 2.5* die erhaltenen 1H -NMR-Resonanzsignale für **29** - **32** aufgelistet.

*Tab. 2.5: Resonanzsignale aus 1H -NMR-Experimenten der Verbindungen **29** - **32**
(LM = Lösungsmittel).*

Verbg. (LM) δ / ppm	29 ($CDCl_3$)	30 ($CDCl_3$)	31 (d_8 -THF)	32 (d_8 -THF)
C₅H₄	5.09 (pt, $J = 1,8$ Hz) 4.77 (pt, $J = 1,8$ Hz)	5.10 (pt, $J = 1,8$ Hz) 4.76 (pt, $J = 1,8$ Hz)	5.11 (pt, $J = 1,8$ Hz) 4.74 (pt, $J = 1,8$ Hz)	5.13 (pt, $J = 1,8$ Hz) 4.78 (pt, $J = 1,8$ Hz)
C₅H₅	4.57 (s)	4.57 (s)	4.61 (s)	4.62 (s)
OCH₃	-	3.69 (s)	-	3.70 (s)
CH₂-C(O)	2.69 (t, $J = 7,1$ Hz)	2.67 (t, $J = 7,2$ Hz)	2.90 (t, $J = 6,6$ Hz)	2.98 (t, $J = 6,7$ Hz)
C-CH₂-C	1.98 (quint, $J = 7,1$ Hz)	1.98 (quint, $J = 7,2$ Hz)	-	-
CH₂-CO₂CH₃	-	2.39 (t, $J = 7,2$ Hz)	-	2.64 (t, $J = 6,7$ Hz)
CH₂-CO₂H	2.41 (t, $J = 6,8$ Hz)	-	2.51 (t, $J = 6,6$ Hz)	-

Die Auswertung der erhaltenen 1H -NMR-Spektren von **29** und **30** ergibt eine sehr gute Übereinstimmung bei den chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale. Ebenso wie die Verschiebungen stimmen auch die Aufspaltungen der Signale für **29** und **30** überein. Die Signale der chemisch äquivalenten Protonen am substituierten Cyclopentadienyl-Liganden wurden zu zwei Pseudotripletts bei 5.1 ppm und 4.8 ppm aufgespalten. Die

Kopplungskonstanten sind gleich. Das Singulett des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Ringes liegt bei ~ 4.6 ppm.

Die chemische Verschiebung ist empfindlich hinsichtlich der vorherrschenden Elektronendichte. Eine erhöhte Elektronendichte durch elektronenschiebende funktionelle Gruppen bewirkt eine Abschirmung des entsprechenden Kernes und eine Hochfeldverschiebung (kleineres δ) des Signals. Entgegengesetzt ist es bei fehlender Elektronendichte, ausgelöst durch elektronenziehende Gruppen. Die Kerne sind entschirmt und die Signale sind tiefeldverschoben (größeres δ). Bezieht man dies auf die Methylen-Gruppen, so kann man feststellen, dass der Einfluss der funktionellen Gruppen auf die mittleren Methylen-Gruppen am höchsten ist, auch weil sich hier die Effekte der Carbonyl- und der Säure- oder Esterfunktion verstärken. Die Elektronendichte ist erhöht. Das Signal der mittleren Methylen-Gruppen von **29** und **30** ist am weitesten hochfeldverschoben (2.0 ppm). Die der Carbonyl-Gruppen benachbarten CH₂-Gruppen sind am weitesten tiefeldverschoben (2.7 ppm). Der indukte Effekt zeigt auf diese Gruppen einen größeren Einfluss als auf die der Säure- oder Esterfunktion benachbarten CH₂-Gruppen. Sie sind nach 2.4 ppm verschoben. Ebenso wie die Signale des Ruthenocen-Fragmentes, sind die Aufspaltungen und Kopplungskonstanten (³J_{HH}-Kopplungen) bei **29** und **30** identisch (Tab. 2.5). Dass die unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Säure- oder Estergruppe) in **29** und **30** keinen Einfluss auf die Ergebnisse der ¹H-NMR-Spektren zeigen, verwundert nicht, denn beide Funktionen haben einen negativen induktiven Effekt. Elektronendichte wird in Richtung der funktionellen Gruppen gezogen. Des Weiteren sind die Gruppen durch die Spacer weit isoliert.

Das Signal der vorhandene Methoxygruppe von **30** ist bei 3.7 ppm zu finden. Das OH-Signal der Säure-Funktion in **29** wird unter den angegebenen Messbedingungen nicht detektiert.

Für die Verbindungen **31** und **32** ist ähnliches zu beobachten. Die Pseudotriplets der Protonen an den substituierten Cyclopentadienylen und das Singulett, das den Protonen am unsubstituierten Cyclopentadienyl entspricht, sind bei etwa 5.1 ppm und 4.6 ppm zu finden. Die vorhandenen zwei Methylen-Gruppen der Brückenbausteine sind erkennbar zu tieferem Feld verschoben als die der Komplexe **29** und **30** (ca. 2.5 ppm, 2.6 ppm). Der Einfluss der funktionellen Gruppen verstärkt sich bei **31** und **32**, da die Funktionen über nur zwei Methylen-Gruppen verbunden sind.

Ein Einfluss der unterschiedlichen verwendeten Lösungsmittel kann nicht ausgeschlossen werden, auch wenn die Polaritätsunterschiede zwischen CDCl₃ und d₈-THF minimal sind.

Die Betrachtung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigt ein ähnliches Bild, wie schon für die ^1H -NMR-Spektren beobachtet (vgl. Tab. 2.6). Innerhalb der Verbindungen **29** und **30** sind die Signale der Kohlenstoffe bei annähernd identischen Verschiebungen zu finden. Am weitesten tieffeldverschoben sind die Kohlenstoffe, die in die funktionellen Gruppen einbezogen sind ($\text{C}(\text{O})$: 202 ppm, CO_2H : 179 ppm, CO_2Me : 174 ppm). Die direkte Nähe der Sauerstoffatome entzieht Elektronendichte, die Kerne sind entschirmt und zu tiefem Feld verschoben. Die Resonanzsignale der Ruthenocenfragments sind zwischen 72 und 84 ppm zu finden.

Auch bei den Komplexen **31** und **32** ist der Unterschied zwischen den erhaltenen Spektren nur gering. Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome sind annähernd identisch mit denen der Verbindungen **29** und **30**. Die Methylengruppen sind etwas hochfeldverschoben, denn durch die Nachbarschaft der funktionellen Gruppen sind sie stärker abgeschirmt.

Tab. 2.6: Resonanzsignale aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimenten der Verbindungen **29** - **32** (δ in ppm).

δ / ppm \ Verbg. (LM)	29 (CDCl_3)	30 (CDCl_3)	31 (d_8 -THF)	32 (d_8 -THF)
C(O)	202.1	201.7	197.9	200.3
CO₂H	178.8	-	173.1	-
CO₂Me	-	173.9	-	173.7
C	83.8	84.0	84.0	83.5
CH/C₅H₄	73.7; 70.9	73.7; 70.8	72.6; 70.2	73.8; 70.8
CH/C₅H₅	72.2	72.1	71.6	72.4
OCH₃	-	51.7	-	52.0
CH₂-C(O)	37.8	37.8	33.2	33.7
CH₂-CO₂H	33.5	-	26.8	-
CH₂-CO₂Me	-	33.3	-	28.1
C-CH₂-C	20.0	20.1	-	-

Durchgeführte IR-Experimente zeigen die Ähnlichkeiten der Komplexe **29** - **32** (Tab. 2.7). Die breiten Banden, die der Säure- oder Esterfunktionen zuzuordnen sind, können im Bereich zwischen 3449 cm^{-1} (**29**) und 3434 cm^{-1} (**32**) gefunden werden, wobei die Banden

von **29** zu höheren Energien verschoben ist. Auch der Bereich der C–H-Streckschwingung ist bei allen Verbindungen, außer **31**, erkennbar. Zusätzlich lassen sich die Banden der beiden unterschiedlichen Carbonylgruppen im Bereich zwischen 1741 und 1633 cm^{-1} zuordnen. Der Unterschied zwischen den Ruthenocenoyl-Säuren (**29**, **31**) und den -Esteren (**30**, **32**) ist gering.

Tab. 2.7: ν_{CO_2} , $\nu_{\text{C-H}}$ - und $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingungen der Verbindungen **29** - **32** ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1} ; n. e. = nicht erkennbar).

Nr.	29	30	31	32
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
ν_{CO_2}	3449	3436	3435	3434
$\nu_{\text{C-H}}$	3093	3083	n. e.	3091
$\nu_{\text{C=O}}$	1741; 1633 (br)	1730; 1661	1710; 1660 (br)	1727; 1665

Die bestehenden Wasserstoffbrücken-Bindungen in den Ruthenocenoyl-Säure-Komplexen (**29**, **31**) zeigen ihre Auswirkung in einer Verbreiterung der Valenzschwingungssignale der C=O-Bindung. Die Verbreiterung sollte auch bei der ν_{CO_2} -Schwingung vorkommen. Jedoch sind keine Breitenänderungen im Vergleich der Säuren (**29**, **31**) mit den Estern (**30**, **32**) zu erkennen. Es kommt ausschließlich zur Intensitätssteigerung der ν_{CO_2} -Schwingung.

Einen Einfluss der Wasserstoffbrücken-Bindungen wird auch beim Betrachten der Schmelzpunkte der Komplexe **29** - **32** deutlich (Tab. 2.8).

Tab. 2.8: Vergleich der Schmelzpunkte der Verbindungen **29** - **32**.

Verbindung	29	30	31	32
Smp. / °C	208	57	198	89

Zum Schmelzen der vorliegenden dimeren Strukturen wird mehr thermische Energie benötigt als für die analogen Ester. Wie erwartet nehmen die Schmelztemperaturen der Ester im Vergleich zu denen der Säuren stark ab, wenn intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen unterbunden werden (Tab. 2.8). Die Schmelztemperatur von **32** liegt um 32 °C höher

als der von **30** und kann mit der höheren Ordnung erklärt werden, die im Molekülverband vorherrscht. Durch die kürzere Brücke in **32** sind die Moleküle näher aneinander und es ist mehr thermische Energie notwendig, um die höhere Kristallordnung zu zerstören und die Verbindung zu schmelzen.

Parallelen sind zu organischen Säuren zu ziehen, bei denen es ebenfalls zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken und zur Dimerbildung kommt. Die Dimere bleiben zum Teil auch in der Gasphase erhalten und heben so den Siedepunkt an. [Voll2005]

Die gewonnenen gelben Kristalle der Komplexe **29** - **32** erwiesen sich als geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die ermittelten Molekularstrukturen sind in *Abb. 2.9*, *Abb. 2.11*, *Abb. 2.12* und *Abb. 2.14* gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tab. 2.9* und *Tab. 2.10* zusammengefasst.

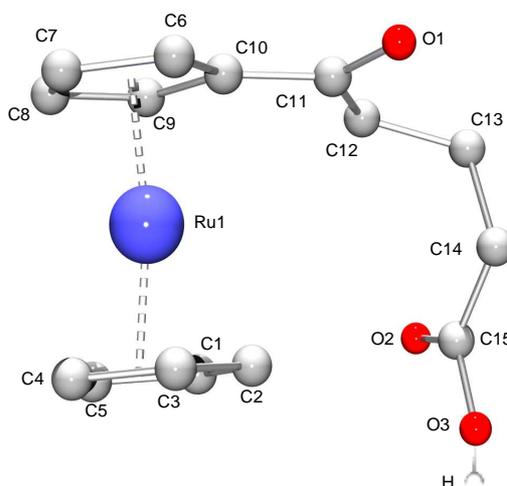


Abb. 2.9: Molekularstruktur von 29 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).

Verbindung **29** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$. Lineare Bindungen der Centroiden D1 und D2 zum Ruthenium(II)-Ion ergeben sich aus den parallel zueinander ausgerichteten Cyclopentadienyl-Ringen ($D1-Ru-D2 = 178.5^\circ$) (*Tab. 2.9*). Der Torsionswinkel der Carbonylfunktion C6-C10-C11-O1 beträgt $15.2(6)^\circ$. Die Konformation der Cyclopentadienyl-Ringe ist verschoben ($\alpha = 17.5^\circ$). Des Weiteren treten im Kristall intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auf. (*Abb. 2.10*)

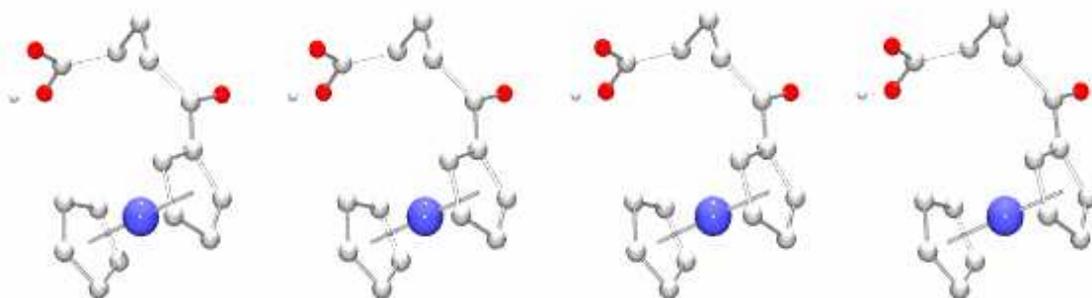


Abb. 2.10: Wasserstoffbrückenbindungen (1D-Ketten) in Verbindung **29**.

Diese sind nicht, wie zu erwarten, zwischen den Säurefunktionen zweier Moleküle zu finden, sondern es wechselwirkt ein Carbonyl-Sauerstoff-Atom des einen Moleküls mit dem Proton einer Säuregruppe eines zweiten Moleküls. Im Gegensatz zu organischen Carbonsäuren [Voll2005] zeigen sich bei **29** keine dimeren Strukturen durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken-Bindungen. Die vorhandenen Dimere werden bei Carbonsäuren auch beim Übergang in die Gasphase beibehalten. Die sehr starken Wasserstoffbrücken-Bindungen, zu erkennen an den kurzen Bindungslängen, bilden linear entwickelte 1D-Ketten (Abb. 2.10, Tab. 2.3). Der O3-O1-Abstand der Bindung ist 2.696(8) Å, der O3-H \cdots O1-Winkel ist mit 171 ° angegeben.

Säure-zu-Keton-Wasserstoffbrücken-Bindungen sind auch für 1'-Acetylferrocen-1-carbonsäure [(C₆H₅O₂)(C₇H₇O)Fe] gefunden wurden, jedoch für dimere Strukturen. Die O-O-Abstände sind mit 2.72 Å angegeben, der Winkel O-H \cdots O mit 164 °. [Newm2002] Auch für die in [(μ^5 -C₅H₄COOH)₂Fe]₂ auftretenden Abstände inter- und intramolekularer Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen zwei Säurefunktionen liegen in diesem Bereich (O-H \cdots O ca. 2.63 Å; ca. 172 °). [Brag2004, Pale1969] Dies entspricht in etwa den berechneten Werten für Donor-Akzeptor-Abstände. [Wall1962] Welchen Energiegehalt die in **29** vorliegenden Wasserstoffbrücken-Bindungen aufweisen, sollte weitergehend erforscht werden.

Im Vergleich der Molekülstrukturen von **22** mit **29**, können die gleichen Ruthenium-Kohlenstoff-Bindungslängen festgestellt werden (**22**: 2.18 Å; **29**: 2.18 Å). [Trot1963] Dasselbe ist bei der Länge der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung der ersten Carbonylfunktion (**22**: 1.23 Å (C-O); **29**: 1.23 Å (C11-O1)) zu beobachten. [Trot1963]

Tab. 2.9: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel von **29** und **30**.

29				30			
Abstände / Å ^{a)}		Winkel / ° ^{a)}		Abstände / Å ^{a)}		Winkel / ° ^{a)}	
C10–C11	1.457(6)	C10-D1-Ru1-C2	17.5	C1–C11	1.485(9)	O2-C15-O3	122.2(7)
C11–O1	1.226(5)	O2-C15-O3	123.0(4)	C11–O1	1.213(8)	C1-D1-Ru1-C6	38.6
C15–O2	1.205(5)	D2-C10-C11	175.1	C15–O2	1.199(9)	C1-D1-Ru1-C7	35.1
C15–O3	1.336(5)	C6-C10-C11-O1	15.2(6)	C15–O3	1.326(9)	D1-C1-C11	174.6
O3-H	0.82	O3-H-O1	171.0	Ru1–D1 ^{b)}	1.813(3)	C2-C1-C11-O1	175.0(6)
O1-H	1.89			Ru1–D2 ^{b)}	1.805(2)		
O3-O1	2.696(8)			Ru1-C1	2.170(6)		
Ru1–D1 ^{b)}	1.818(2)			Ru1-C2	2.179(7)		
Ru1–D2 ^{b)}	1.805(2)			Ru1-C3	2.186(7)		
Ru1-C1	2.182(4)			Ru1-C4	2.189(6)		
Ru1-C2	2.184(4)			Ru1-C5	2.169(6)		
Ru1-C3	2.191(4)			Ru1-C6	2.167(7)		
Ru1-C4	2.178(4)			Ru1-C7	2.156(7)		
Ru1-C5	2.170(4)			Ru1-C8	2.185(8)		
Ru1-C6	2.174(4)			Ru1-C9	2.181(7)		
Ru1-C7	2.190(4)			Ru1-C10	2.188(7)		
Ru1-C8	2.192(4)						
Ru1-C9	2.156(4)						
Ru1-C10	2.157(4)						

^{a)} Die Zahl in Klammern hinter jedem Wert gibt die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. ^{b)} D1 (C1-C5), D2 (C6-C10) = Zentroiden von **29**; ^{c)} D1 (C6-C10), D2 (C1-C5) = Zentroiden von **30**.

Verbindung **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Cyclopentadienylringe in **30** sind um $35.1^\circ < \alpha < 38.6^\circ$ gegeneinander verdreht, was einer gestaffelte Konformation des Moleküls entspricht (Abb. 2.4).

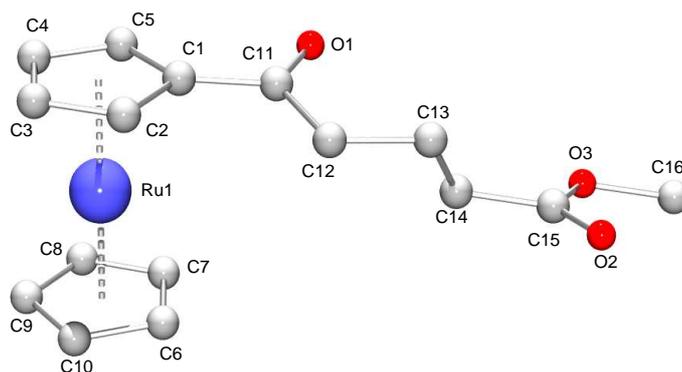


Abb. 2.11: Molekularstruktur von **30** (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt)

Der Interplanarwinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen beträgt 2.5° . Die Abstände des Ru1 zu den Zentroiden D1 und D2 (**29**: D1 = C1-C5, D2 = C6-C10; **30**: D1 = C6-C10, D2 = C1-C5) sind bei **29** und **30** identisch. Die Carbonylfunktion von **30** ist aus der Ebene des Fünfring-Liganden gedreht ($C2-C1-C11-O1 = 175.0(6)^\circ$) (Tab. 2.9).

Verbindung **31** kristallisiert, wie **30**, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 2.12). Die Cyclopentadienyl-Ringe sind annähernd ideal ekliptisch zueinander ausgerichtet, was sich im D1-Ru1-D2-Winkel (179.1°) und der Konformation der Ringe ($\alpha = 1.1^\circ$) widerspiegelt (D1 = C1-C5, D2 = C6-C10).

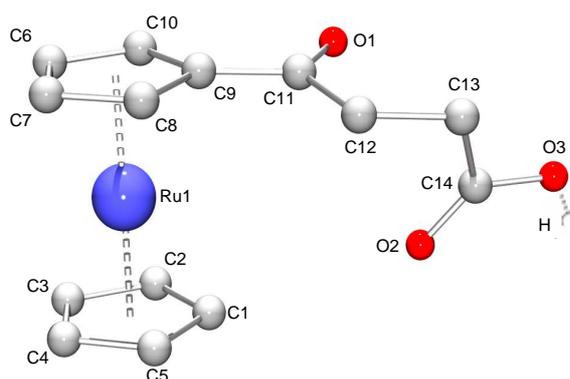


Abb. 2.12: Molekularstruktur von **31** (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).

Die Carbonylfunktion ist um ca. 4° aus der Ebene gedreht ($C9-C10-C11-O1 = 176.4(2)^\circ$). Dies ist auf die in Molekül **31** vorhandenen Wasserstoffbrücken-Bindungen zurückzuführen. Zwischen den Atomen O2, O3 und H zweier Moleküle, den Bestandteilen der Säuregruppen, sind die Bindungen ausgebildet und formen einen 8-Ring (Abb. 2.13). Der Ab-

stand zwischen den Donor- und Akzeptoratomen O2 (Molekül 1) und O3 (Molekül 2) hat eine Länge von 2.6793 Å, wobei die O2···H–O3-Winkel mit 176 ° beinahe linear sind.

Ebenso wie bei **29**, stimmen die Werte der Wasserstoffbrücken-Bindungen sehr gut mit denen für Ferrocen-Säure-Komplexe überein. [Newm2002, Brag2004, Pale1969]

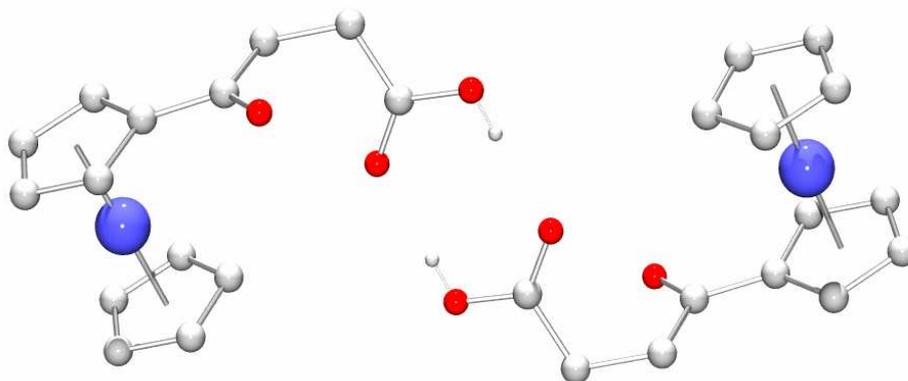


Abb. 2.13: Wasserstoffbrücken-Bindungen in **31**.

Tab. 2.10: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel von **31** und **32**.

31		32	
Abstände / Å ^{a)}	Winkel / ° ^{a)}	Abstände / Å ^{a)}	Winkel / ° ^{a)}
C10–C11 1.474(4)	C6–D2–Ru1–C1 179.1	C6–C11 1.470(4)	C6–D1–Ru1–C2 176.7
C11–O1 1.222(3)	O2–C14–O3 122.5(3)	C11–O1 1.221(4)	O2–C14–O3 123.7(3)
C14–O2 1.224(3)	D2–C6–C11 175.5	C14–O2 1.201(4)	D2–C6–C11 176.5
C14–O3 1.319(3)	C9–C10–C11–O1 176.4(2)	C14–O3 1.347(4)	C10–C6–C11–O1 124.9)
O3–H 0.82	O2···H–O3 176.0	Ru1–D1 ^{b)} 1.808(1)	
O2–H 1.86		Ru1–D2 ^{b)} 1.807(1)	
O2–O3 2.679		Ru1–C1 2.170(6)	
Ru1–D1 ^{b)} 1.813		Ru1–C2 2.179(7)	
Ru1–D2 ^{b)} 1.807		Ru1–C3 2.186(7)	
Ru1–C1 2.162(3)		Ru1–C4 2.189(6)	
Ru1–C2 2.167(3)		Ru1–C5 2.169(6)	
Ru1–C3 2.176(3)		Ru1–C6 2.167(7)	
Ru1–C4 2.181(3)		Ru1–C7 2.156(7)	
Ru1–C5 2.174(3)		Ru1–C8 2.185(8)	
Ru1–C6 2.183(2)		Ru1–C9 2.181(7)	
Ru1–C7 2.192(2)		Ru1–C10 2.188(7)	
Ru1–C8 2.182(3)			

Ru1-C9 2.168(3)	
Ru1-C10 2.160(2)	

^{a)} Die Zahl in Klammern hinter jedem Wert gibt die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. ^{b)} D1 (C1-C5), D2 (C6-C10) = Zentroiden von **31** und **32**.

Komplex **32** kristallisiert in der monklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 2.14). Die Cyclopentadienyl-Ringe sind ekliptisch angeordnet ($\alpha = 3.3^\circ$). Die Cyclopentadienyl-Ringe sind coplanar ausgerichtet (176.7°). Die Carbonylgruppe ist um $12.4(9)^\circ$ (C10-C6-C11-O1) aus der Ebene gedreht. (Tab. 2.10).

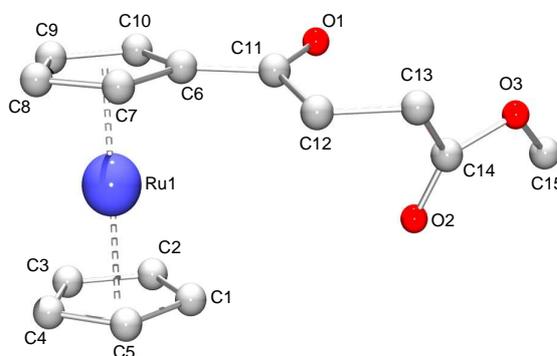


Abb. 2.14: Molekularstruktur von **32** (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).

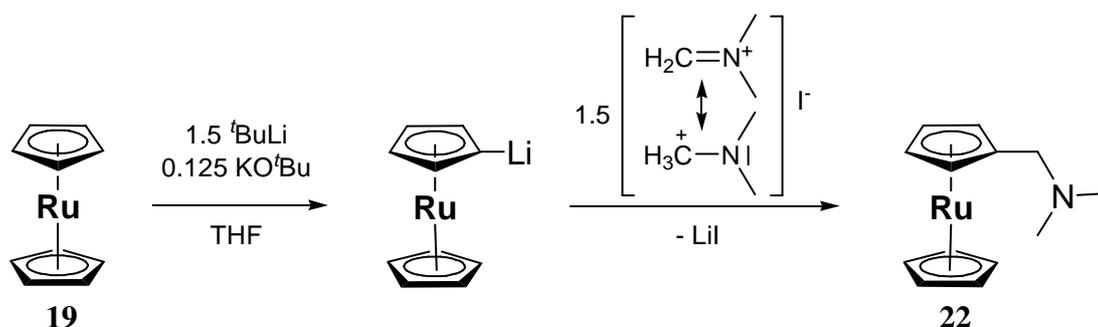
Vergleicht man die Strukturdaten von **31** mit **32**, so erkennt man sehr gute Übereinstimmungen (Tab. 2.10). So sind die Ru1-Zentroid-Bindungslängen beider Verbindungen sehr ähnlich (**31**: Ru1–D1 = 1.813, Ru1–D2 = 1.807; **32**: Ru1–D1 = 1.808(1) Å, Ru1–D2 = 1.807(1) Å). Ebenso wie die C11–O1-Abstände sind identisch (1.222 Å), sind auch die Winkel D2–C6–C11 sehr ähnlich (**31**: 175.5° ; **32**: 176.5°).

Die unterschiedlichen funktionellen Gruppen haben kaum einen Einfluss auf die Strukturdaten. Auffällig sind kleine Abweichungen in den Bindungslängen aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen. Bei **31** sind die Bindungen des Sauerstoff-Donor-Atoms O2 länger, die des an den Akzeptor-Wasserstoff gebundenen Sauerstoffatoms ist verkürzt im Vergleich mit dem Ester **32** (Tab. 2.10).

2.2.3 Darstellung der Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ru}$ (**22**), $(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11})_2\text{Ru}$ (**26**) und $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_9\text{O})_2\text{Ru}$ (**27**)

Die Verbindungen **22**, [Smit2002] **26**, [Erns1983] und **27** [Schm1991] wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt.

22 ist, wie die bisher beschriebenen Ru(II)-Komplexe, ein substituiertes Ruthenocen-Analogon. Der Substituent ist ein Dimethylaminomethyl-Rest. Die Darstellung erfolgte ausgehend von **19**. Verbindung **19** ist weniger reaktiv bei der Durchführung von elektrophilen Additionen als das vergleichbare Ferrocen. Auch sind seine Protonen acider als die des Ferrocens. Beide Eigenschaften machen es schwer, **19** zu monolithieren. Nach einer Methode ausgehend von **19** und dem in-situ aus N,N,N',N'-Dimethylaminomethan hergestellten $[\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}_2]^+$ werden nur Ausbeuten in Höhe von 35 % erreicht. Zur Verbesserung wurde **19** nach einer Methode von Sanders [Sand1996] monolithiert und anschließend mit Eschenmosers Salz $[\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}_2]\text{I}$ (N,N-Dimethylmethylenammoniumiodid) in einer Quasi-Mannich-Reaktion umgesetzt. [Smit2002] Da das entsprechende Proton zuvor durch ein Lithium-Ion ersetzt wurde, erfolgte die Substitution eines Lithium-Ions durch den Alkylamino-Baustein des Salzes. Durch die vorhandene, starke Polarisation der Li-C-Bindung konnte der elektrophile Angriff des Salzes erfolgen (Schema 2.7).



Schema 2.7: Darstellung von **22** nach [Smit2002].

Dabei wurde gleichzeitig das dilithiierte Produkt gebildet, allerdings in wesentlich kleineren Ausbeuten (15 %) als das monolithierte Produkt **22** (66 %). [Smit2002] Die Aufarbeitung des Produktes ist kompliziert. Nach erfolgter Hydrolyse ist auf einen konstant eingestellte pH-Wert von 10 zu achten. Abweichungen verringern die Ausbeute. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung liegt Verbindung **22** als creme-farbene Nadeln vor, die wegen der Sperrigkeit des Restes bereits bei 38 °C ihren Aggregatzustand ändern. Die Identifikation von **22** erfolgte anhand der veröffentlichten Daten und der durchgeführten Analysen eindeutig. [Smit2002]

Die Verbindungen **26** und **27** sind Analoga des Ruthenocens (**19**). Sie werden als offene Ruthenocene bezeichnet, da die organischen Liganden keine Cyclopentadiene, sondern das offenkettige 2,4-Dimethylpentadien (für **26**) oder das 4-Methylpent-3-en-2-on (für **27**) sind (Abb. 2.15).

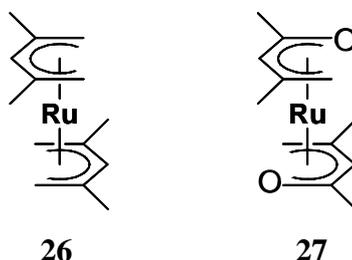
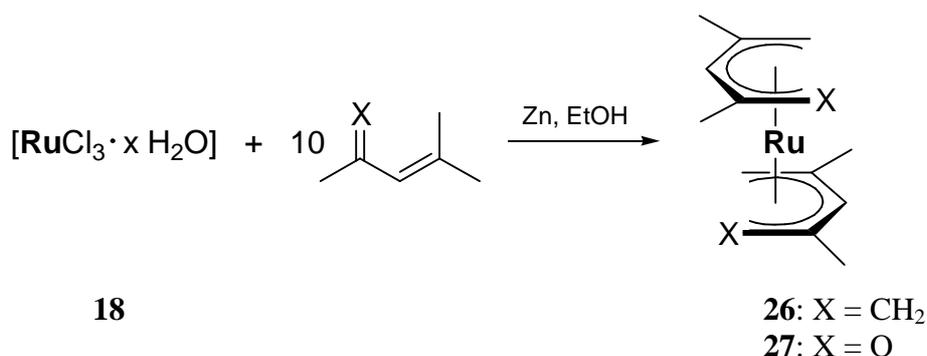


Abb. 2.15: Strukturen der Komplexe **26** und **27**.

Die Gruppen der Metallocene und der offenen Metallocene sind nicht direkt miteinander vergleichbar. Es herrschen unterschiedliche sterische und Symmetrieeffekte, welche auf die Reaktivität Einfluss haben.

Die Synthese beider Verbindungen erfolgt entsprechend der Darstellung von **19**, ausgehend von $[\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ (**18**). Diese wird in ethanolischer Lösung mit dem zehnfachen Überschusses an Zink und im Beisein des fünffachen Überschusses Liganden über die bereits erwähnte blaue Lösung zu den Produkten **26** und **27** reduziert (vgl. Abschnitt 1.2.2, S. 36).



Schema 2.8: Synthese der Komplexe **26** und **27**. [Erns1983]

Die Reaktionsdauer ist wesentlich länger als die zur Darstellung von **19**. Im Gegensatz zu den hier angesetzten 2 h für **19** und **26**, werden für Verbindung **27** drei bis zehn Tage angegeben. Die angegebenen Ausbeuten liegen bei 30 – 60 % für **26** und bis zu 70 % für **27**. In den zu dieser Arbeit durchgeführten Experimenten lagen die Ausbeuten bei maximal 30 %.

Die beiden in *Abb. 2.15* gezeigten Verbindungen treten in verschiedenen isomeren Formen auf. Die vorkommenden Isomere der Verbindung **26** (beide gauche-ekliptisch) sind Spiegelbilder. Feststellbar war dies anhand temperaturabhängiger $^1\text{H-NMR}$ -Experimente, in denen bei tiefen Temperaturen für das Methylen-Proton nur ein Resonanzsignal auftrat, für die restlichen Protonen sind zwei Resonanzsignale ergaben. [Erns1983]

Komplex **27** tritt in den Varianten syn-gauche und annähernd anti-ekliptisch auf. Die zweite Form besitzt die höhere Symmetrie (weniger Resonanzsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). [Schm1991] Anders als die **26**-Isomere, konnten die von **27** getrennt und einzeln charakterisiert werden.

Mit Kenntnis dieser vorkommenden Isomerie-Erscheinungen erfolgte die Identifizierung der Moleküle. Beide Komplexe lagen als gelbe Feststoffe vor, **26** kristallin, **27** amorph. Es fiel auf, dass **27** deutlich empfindlicher gegenüber Sauerstoff ist als **26**. **26** bleibt ohne Inertgasatmosphäre über Wochen stabil, während **27** bereits nach wenigen Stunden deutlich dunkel verfärbt vorliegt.

Die Erhöhung der Polarität in **27** erschwert, im Gegensatz zu **26**, die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

3 Bestimmung des Dampfdruckes verschiedener Ruthenium-Verbindungen

3.1 Theoretische Grundlagen

Jeder Feststoff besitzt einen temperaturabhängigen Dampfdruck. Für eine optimale Abscheidung von metallischen Schichten mittels CVD muss der Dampfdruck ausreichend hoch sein. Zu diesem Zweck werden organische, metall-organische oder organometallische Moleküle verdampft, in denen die in der Schicht enthaltenen Elemente vorhanden sind. Sie strömen in den Reaktor, wo Metalle, Oxide oder andere Verbindungen gebildet werden. Um diesen Prozess zu gewährleisten, ist das Wissen um den Dampfdruck unerlässlich. Hiermit lassen sich die theoretisch mögliche Wachstumsrate und die Zusammensetzung der Schicht errechnen. Beides ist abhängig von der Möglichkeit, ausreichend viel Precursor in den Reaktorraum einzubringen. Je höher der Dampfdruck einer Verbindung ist, desto einfacher gelingt dies. Eine ausreichend hohe Konzentration des Precursors in der Gasphase ist dafür unerlässlich.

Informationen zu Dampfdrücken sind selten, oft widersprüchlich oder führen zu widersprüchlichen Ergebnissen, insbesondere wenn Verbindungen nur einen geringen Dampfdruck aufweisen. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen wird die Verdampfung thermisch instabiler Verbindungen gleichzeitig von der Pyrolyse der Verbindung begleitet. Der erforderliche Dampfdruck wird dann nicht oder nicht von der ursprünglichen Verbindung (sondern ihren Zersetzungsprodukten) erreicht. [Sidd2007-1] Zum anderen sind nicht alle Messmethoden für jegliche Art von Verbindungen geeignet.

Der Dampfdruck ist allein von der Temperatur abhängig und steigt mit dieser an. [Römpp,Wedler] Obwohl nur diese eine Abhängigkeit existiert, war es lange unmöglich, präzise Messungen an Feststoffen durchzuführen, da diese, in Abhängigkeit von der chemischen Struktur, zumeist einen sehr geringen Dampfdruck (10^{-5} bis 10^{-1} Pa) aufweisen. Ausnahmen stellen aromatische Komplexverbindungen dar, die eine für Feststoffe ungewöhnlich hohe Flüchtigkeit besitzen. Ihre Aufreinigung ist deshalb sehr einfach durch Sublimation möglich. Als Sublimation wird im Allgemeinen der Übergang eines Feststoffes in den gasförmigen Zustand unter Umgehung der flüssigen Phase beschrieben. Die Sublima-

tionsenergie ΔH_{Sub} ist dabei nach dem Heß'schen Satz aus Schmelz- und Verdampfungsenthalpie zusammengesetzt. [Holl2007]

Die entwickelten Methoden für die Dampfdruckmessungen lassen sich in direkte und indirekte Verfahren einteilen, wobei Thermowaagen in beiden Fällen eingesetzt werden. Bei der direkten Methode wird der reale Gleichgewichtsdampfdruck bestimmt. Der Gleichgewichtsdampfdruck ist der Dampfdruck in einem angeschlossenen Behälter, welcher ein mit seinem Bodenkörper (fest oder flüssig) im Gleichgewicht befindliches Gas auf die umliegenden Wände ausübt. Dabei ist sicherzustellen, dass das korrekte Manometer ausgewählt ist, die Probe absolut rein ist und ideale Gleichgewichtsbedingungen eingestellt sind. Bei indirekten Messmethoden muss sichergestellt sein, dass der Dampfdruck der Verbindung und die zu messende Eigenschaft (z. B. Masse oder Volumen) des Stoffes während des Experimentes in einem exakten theoretischen Zusammenhang stehen und dieser durch das gewählte Experiment genau wiedergegeben wird.

Ein Beispiel für eine indirekte Messmethode ist die Knudsen-Effusions-Methode. [Knud1911] Dieses Verfahren beruht auf der kinetischen Gastheorie und ist besonders geeignet für die Untersuchung von Verbindungen mit sehr geringen Dampfdrücken.

Zur Bestimmung des Dampfdruckes p^{vap} nach der Knudsen-Effusions-Methode (Abb. 3.1) wird die Probe in eine Kapsel gegeben, in deren Wand sich eine kleine Öffnung mit der Fläche A befindet. In Abhängigkeit von der eingestellten Temperatur T (Genauigkeit: $\pm 0,1$ K) kann die Verbindung hierin ihren Gleichgewichtsdampfdruck p^{vap} einstellen. Durch das umliegend vorherrschende Vakuum strömen nun die gasförmigen Moleküle durch die Öffnung nach außen. Man geht davon aus, dass die Anzahl an Molekülen, die aus der Öffnung herausströmen und die Anzahl an Molekülen, die bei einer komplett geschlossenen Kapsel gegen genau diesen Teil der Wand prallen würden, identisch ist. Diese Annahme ist nur dann korrekt, wenn die mittlere freie Weglänge λ im Vergleich zum Durchmesser des Lochs in der Wand groß ist. Idealerweise ist die Öffnung jedoch unendlich klein. [Good1997, Sidd2006]

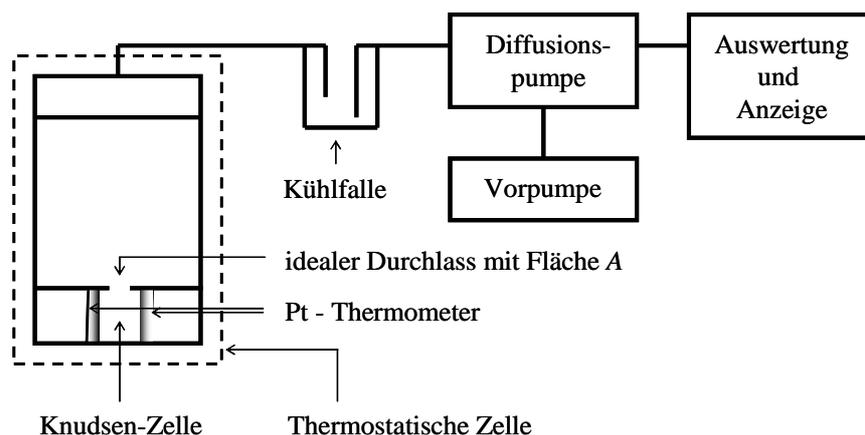


Abb. 3.1: Schema des Knudsen-Messsystems nach Sidd2007.

Bei eingestellten Gleichgewichtsbedingungen kann die Anzahl an ausströmenden Molekülen über den Massenverlust der Probe Δm während einer bestimmten Zeit Δt mittels Glg. 3.1 bestimmt werden: [Sidd2006]

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{p^{\text{vap}} A}{\sqrt{2\pi RT / M}}$$

Glg. 3.1: Berechnung des Massenverlustes einer Probe in der Knudsen-Kammer bei Gleichgewichtsbedingungen (Δm - Massenverlust der Probe; Δt - Zeitspanne; p^{vap} - Dampf- oder Sublimationsdruck; A - Fläche der Blende vor Knudsen-Kammer; R - universelle Gaskonstante; T - Temperatur; M - Molare Masse).

Da die Größe der Öffnung nicht unendlich klein gewählt werden kann, ist es notwendig, einen zusätzlichen Korrekturfaktor K (Clausing-Faktor) einzuführen (Glg. 3.2):

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{p^{\text{vap}} A}{\sqrt{2\pi RT / M}} \cdot K$$

Glg. 3.2: Berechnung des Massenverlustes einer Probe in der Knudsen-Kammer bei Gleichgewichtsbedingungen unter Einbeziehung des Clausing-Faktors K .

Die Ergebnisse, die mit dieser Gleichung erhalten werden, sind normalerweise nur auf nicht-assozierte Moleküle bei niedrigen Drücken anwendbar. Nach einer Kalibrierung des Experimentes ist es jedoch möglich, dieses auch bei Normaldruck zu nutzen. [Sidd2006] Der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und der vorherrschenden Temperatur wird dann mit der Clapeyron-Gleichung beschrieben (Glg. 3.3). [Arbl2007]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Glg. 3.3: Clapeyron-Gleichung mit ΔV beim Übergang in die Gasphase (ΔH - Enthalpieänderung; ΔV - Volumenänderung).

Wenn die Volumenänderung ΔV sehr groß ist, kann das Volumen der festen oder flüssigen Phase vernachlässigt werden (*Glg. 3.4*).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{Sub}}{R \cdot T^2}$$

Glg. 3.4: Clapeyron-Gleichung unter Vernachlässigung der kondensierten Phase (ΔH_{Sub} - Sublimationsenthalpie).

Der Dampfdruck wird als eine Funktion der Temperatur an eine Antoine-Gleichung angepasst (*Glg. 3.5*).

$$\log(p) = A - \frac{B}{T}$$

Glg. 3.5: Antoine-Gleichung (A, B - anpassbare Parameter).

Glg. 3.5 kann in einem Diagramm ($\log(p)$ gegen $1/T$) aufgetragen werden. Aus dem Anstieg der erhaltenen Gerade kann die Sublimationsenthalpie ΔH_{Sub} berechnet werden. ΔH_{Sub} ist in diesem Fall ebenfalls eine Konstante, die nur in einem relativ begrenzten Temperaturbereich gilt. Durch Kenntnis der beiden Parameter A und B, die dem Antoine-Diagramm zu entnehmen sind, kann auf die Sublimationsenthalpie ΔH_{Sub} geschlossen werden.

3.2 Messergebnisse

Der Dampfdruck ist nur von thermodynamisch stabilen, also nicht zerfallenden Verbindungen zu bestimmen. Vor den eigentlichen Dampfdruck-Messungen werden isotherme TG-Analysen durchgeführt. Dies geschieht, um herauszufinden, ob sich die eingesetzten Verbindungen bei den gewählten Bedingungen zersetzen. Tritt eine Zersetzung auf, so kann der Dampfdruck der Verbindung bei dieser Temperatur nicht bestimmt werden. Meist ist

der Dampfdruck bei niedrigeren Temperaturen, bei denen noch keine thermisch induzierte Zersetzung stattfindet, nicht hoch genug.

Da alle in dieser Arbeit vorgestellten Kupfer(I)-Komplexe diese Voraussetzung nicht erfüllen, wurden in den Experimenten die in *Abb. 3.2* gezeigten verschiedenen Ruthenium-Komplexe vermessen. Die Substanzen konnten nach neuen (vgl. Abschnitt 2) oder bekannten [Künd2004, Smit2002, Raus1959, Erns1983, Schm1991, Wess1997] Synthesemethoden rein dargestellt werden.

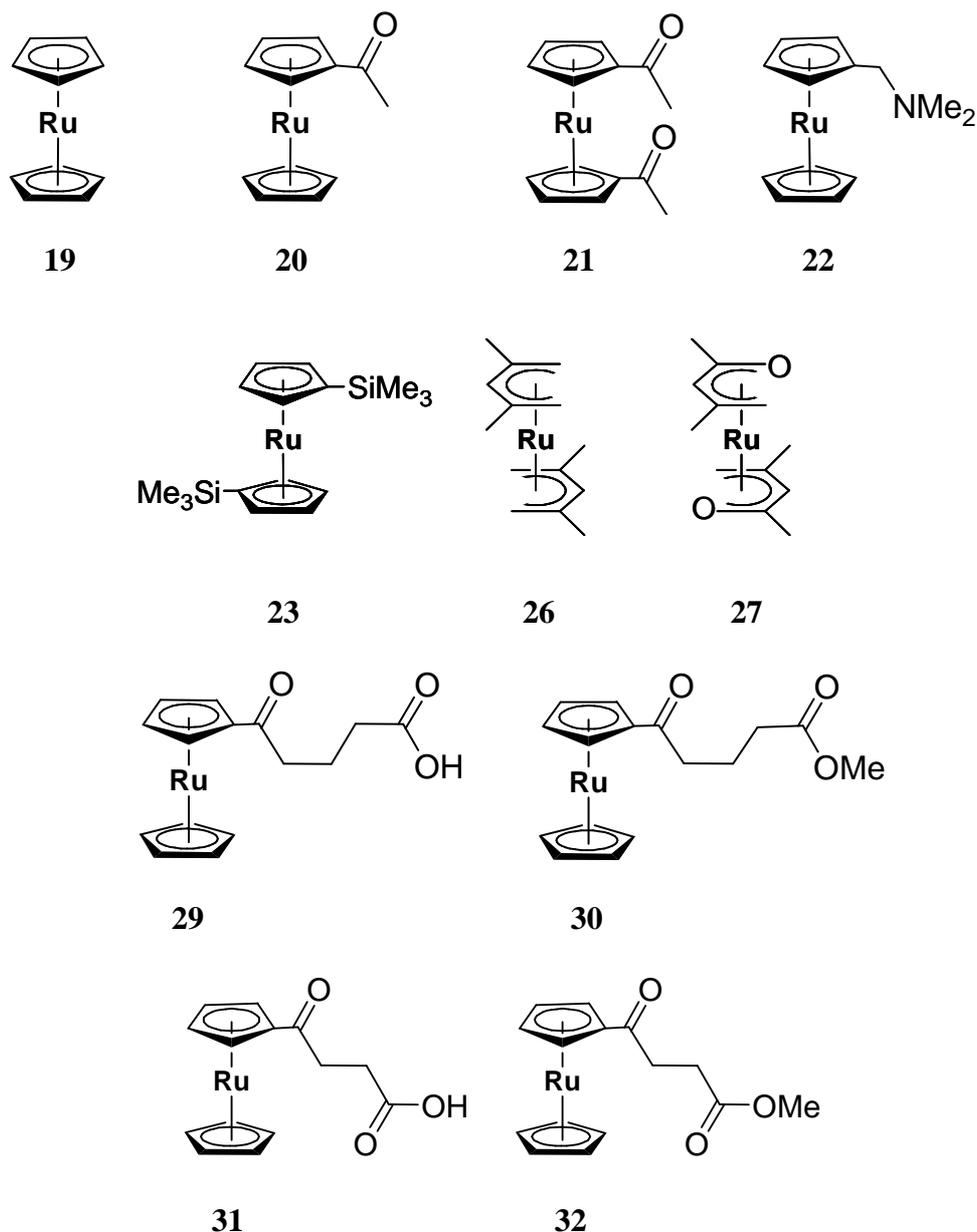


Abb. 3.2: Übersicht über die zur Bestimmung des Dampfdruckes in der Knudsen-Zelle vermessenen Ruthenium-Komplexe 19 - 23, 26, 27, 29 - 32. [Künd2004, Smit2002, Raus1959, Erns1983, Schm1991, Wess1997]

Bei den Komplexen **20**, **29** und **31** tritt eine thermische Zersetzung auf (vgl. *Abb. 3.2*). Dies wurde bereits bei den thermischen Analysen zur Bestimmung der CVD-Parameter festgestellt. Anders als bei den übrigen in *Abb. 3.2* gezeigten Verbindungen wurden hier nicht die typischen Sublimationskurven-Verläufe in den TG-Diagrammen gefunden, sondern mehrstufige Zersetzungen (vgl. Abschnitt 4). Infolge dessen wurden für **20**, **29** und **31** keine Dampfdrücke p^{vap} und Sublimationenergien ΔH_{Sub} bestimmt.

Die Resultate der Messungen zur Bestimmung des Dampfdruckes der Komplexe **19**, **21** - **23**, **26**, **27**, **30** und **32** sind in *Tab. 3.1* zusammengefasst und in *Abb. 3.3* als Funktion über T aufgetragen. Um einen Vergleich mit den bereits literaturbekannten Daten von **19** und **26** zu ermöglichen, wurden diese Ergebnisse ebenfalls in der Grafik mit abgebildet (*Abb. 3.3*). Die Komplexe mit den höchsten Dampfdrücken sind im linken Teil des Diagramms enthalten.

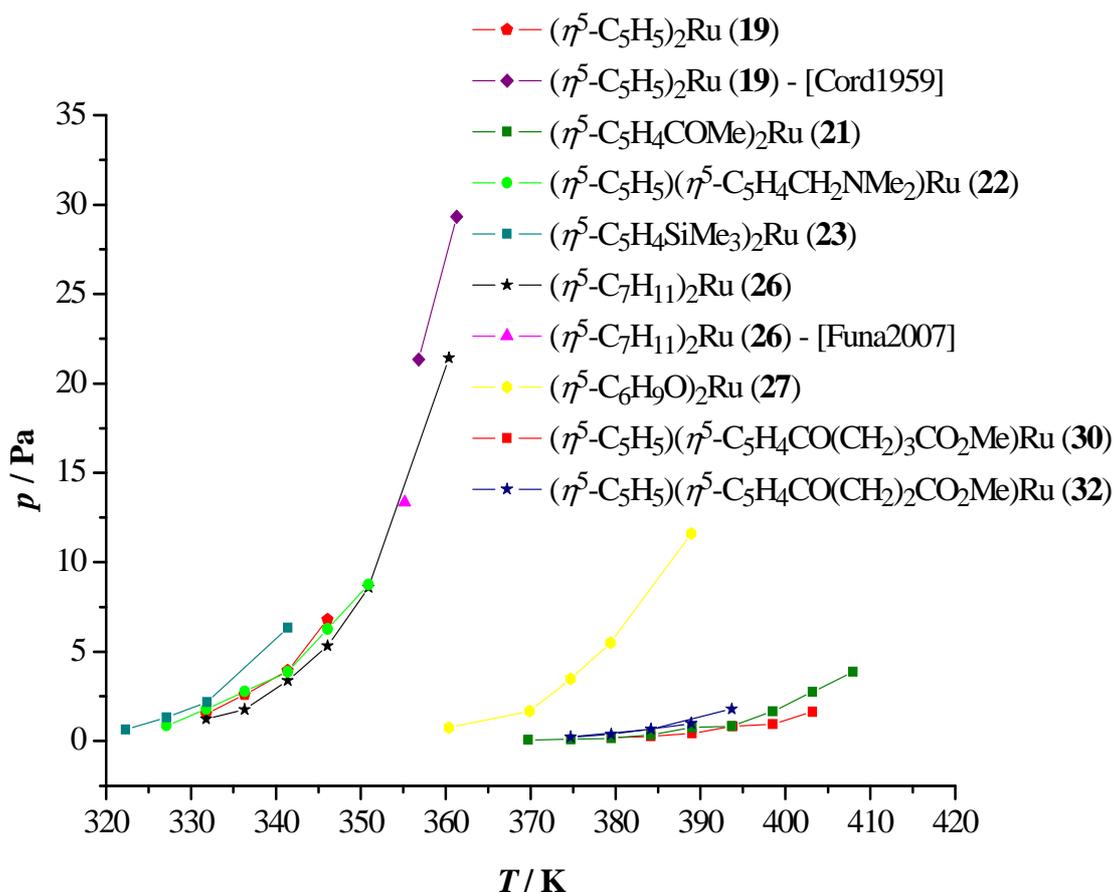


Abb. 3.3: Auftragung des Dampfdruckes p^{vap} über T der Komplexe **19**, **21** - **23**, **26**, **27**, **30** und **32**. [Cord1959, Funa2007]

Der Dampfdruck von **19** ist seit langem bekannt (◆, *Abb. 3.3*) und wurde bei höheren Temperaturen bestimmt, als während unserer Messungen. [Cord1959] Die Datenreihe nach Cordes et al. (◆) und unsere Datenreihe (◆) wurden mit der gleichen Knudsen-Effusions-Methode erstellt. Trotz der unterschiedlichen Temperaturbereiche, in denen die Messungen durchgeführt worden (◆: $T = 356 \text{ K} - 370 \text{ K}$; ◆: $T = 331 \text{ K} - 346 \text{ K}$), stimmen die Trendlinien sehr gut miteinander überein. Der subjektive Eindruck, dass sich **19** einfach sublimieren lässt, wird durch beide Messungen bestätigt. Begünstigt wird der hohe Dampfdruck durch die relativ kleine molare Masse von **19** ($M = 231,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Wie erwartet, besitzt Molekül **23** (■, *Abb. 3.3*) den höchsten Dampfdruck, obwohl er die höchste Molekülmasse der hier vermessenen Komplexe ($M = 375,62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) hat. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen während der CVD-Versuche. Verbindung **23** ist bei allen durchgeführten Abscheideversuchen auch ohne eine zusätzliche externe Heizleistung von aussen sehr schnell aus dem Precursorgefäß verdampft. Es ist im hinteren, wieder kälteren Bereich vor der Kühlfalle des Reaktors wieder an den Wänden auskristallisiert (vgl. Abschnitt 4.3.3). Begründet ist dies durch die äußerst geringen Wechselwirkungen der im Molekül **23** enthaltenen Me_3Si -Gruppen untereinander und zu enthaltenen Wasserstoff-Atomen.

Auch für **26** ist bereits ein Literaturwert (▲, *Abb. 3.3*) bekannt. Funakubo bestimmte bei einer Temperatur von 355 K einen Dampfdruck von 13,3 Pa. [Funa2007] Auch dieser Wert liegt auf der Trendlinie, der von uns bestimmten Daten (★). Aufgrund der vorhandenen Me-Substituenten am organischen Liganden des Komplexes zeigt **26** einen ähnlich hohen Dampfdruck wie **19**, trotz der höheren molekularen Masse ($M = 291,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Es lässt sich weiterhin feststellen, dass neben **19** und **23** der unsymmetrisch substituierte Rutheniumkomplex **22** (◆ *Abb. 3.3*) einen der höchsten Dampfdrücke aufweist. Bereits bei einer Temperatur von 327,1 K besitzt Verbindung **22** einen Dampfdruck von 0,87 Pa und ist damit bei niedrigeren Temperaturen sogar noch flüchtiger als **19**. Die Verbindungen **19**, **22** und **23** sind Feststoffe, jedoch mit unterschiedlich hohen Schmelzpunkten (**19**: Smp. 195 - 202 °C; **22**: Smp. 38 - 39 °C; **23**: Smp. 55 °C). Zurückzuführen ist dies auf die unsymmetrische Struktur der Komplexe. Die Packungsdichte innerhalb vorhandener Molekülkristalle ist geringer, je größer / ausladender die vorhandenen Substituenten sind. Vorherrschende Anziehungskräfte wirken sich damit nicht auf die Flüchtigkeit der Verbindung aus. Das begünstigt einen schnelleren Schmelzvorgang und die höhere Flüchtigkeit.

Bei **27** (●, Abb. 3.3) ist dies anders. Hier liegt kein zusätzlicher Substituent im eigentlichen Sinne vor. Eine CH₂-Gruppe wurde durch ein Sauerstoffatom ersetzt. In den Kristallen wirken sich die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom in der Hinsicht aus, dass sie eine Versteifung der Struktur bewirken. Die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen sind so stark, dass mehr Energie als bei z. B. **19** aufgewendet werden muss, um die Moleküle in die Gasphase zu bringen.

Der Dampfdruck sinkt bei den Verbindungen Verbindungen **21**, **30** und **32** (■, ■ und ★, Abb. 3.3), spürbar. Mit der Anwesenheit von C=O-Doppelbindungen im Molekül können Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, was die Flüchtigkeit der Verbindungen abnehmen lässt. Diese Komplexe zeigen erst bei ab 370 K bis 380 K einen messbaren Dampfdruck, welcher auch beim Anstieg der Temperatur nicht wesentlich größer wird. Die unterschiedlichen Molekülmassen der Komplexe (**21**: $M = 315,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; **30**: $M = 359,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; **32**: $M = 345,36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) haben in diesem Temperaturbereich keinen merklichen Einfluss auf den Dampfdruck. Erst ab 400 K nimmt der Dampfdruck von **21** erkennbar zu. Der Unterschied zwischen **30** und **32** besteht strukturell in einer zusätzlichen Methylengruppe, welche die Kettenlänge zwischen der Keto-Funktion und der vorhandenen Ester-Gruppe erhöht. Mit der Erhöhung der Anzahl an Methylengruppen verringert sich der Dampfdruck. Für Verbindung **30** beginnt eine merklich Verdampfung erst 15 K später als für **32**.

Tab. 3.1: Werte der Dampfdruckmessungen bei den Ruthenocen-Verbindungen **19,21** - **23, 26, 27, 30 und 32**.

Substanz	Nr.	T / K	p / Pa
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$	19	331,8	1,53
		336,3	2,60
		341,4	3,93
		346,1	6,79
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2\text{Ru}$	21	369,7	0,07
		374,7	0,09
		379,5	0,15
		384,2	0,35
		389,0	0,76
		393,7	0,85
		398,5	1,65
		403,2	2,75
408,0	3,86		

Substanz	Nr.	T / K	p / Pa
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ru}$	22	327,1	0,87
		331,8	1,79
		336,3	2,78
		341,4	3,88
		346,1	6,26
		350,9	8,75
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ru}$	23	322,3	0,65
		327,1	1,32
		331,9	2,19
		341,4	6,34
Bis- $(\eta^5\text{-2,4-dimethylpentadienyl})$ - ruthenium	26	331,8	1,23
		336,3	1,77
		341,4	3,39
		346,1	5,33
		350,9	8,59
		360,4	21,42
Bis- $(\eta^5\text{-4-methylpenten-2-onyl})$ - ruthenium	27	360,4	0,76
		369,9	1,68
		374,7	3,47
		379,4	5,50
		388,9	11,60
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me})\text{Ru}$	30	379,5	0,18
		384,2	0,26
		389,0	0,43
		393,8	0,81
		398,5	0,96
		403,2	1,63
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me})\text{Ru}$	32	374,7	0,23
		379,5	0,37
		384,2	0,66
		388,9	0,99
		393,7	1,79
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COMe})\text{Ru}$	20	/	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H})\text{Ru}$	29	/	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H})\text{Ru}$	31	/	

Werden die erhaltenen Dampfdruck-Messwerte entsprechend der Antoine-Gleichung (Glg. 3.5) in ein $\log(p)$ über T^{-1} -Diagramm übertragen, so erhält man die in Abb. 3.4 gezeigten Kurvenverläufe.

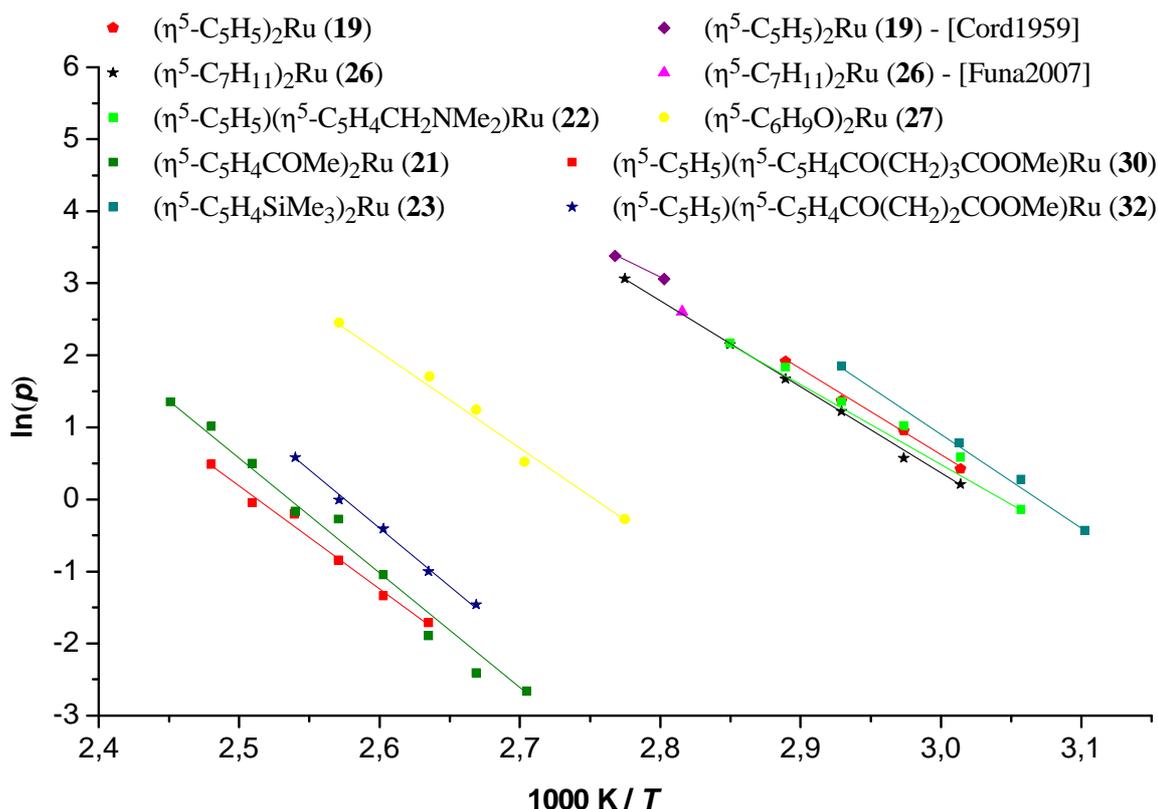


Abb. 3.4: Antoine-Diagramm mit den experimentell ermittelten Dampfdrücken der Ruthenocen-Verbindungen 19,21 - 23, 26, 27, 30 und 32. [Cord1959, Funa2007]

In Abb. 3.4 ist ein entsprechender Aufbau wie in Abb. 3.3 erkennbar, allerdings sind im Gegensatz zum letzteren die Verbindungen mit dem höchsten Dampfdruck im oberen rechten Bereich des Diagramms angesiedelt.

Durch die Auswertung der Trendlinien aus dem Antoine-Diagramm (Abb. 3.4) war die Ermittlung der Parameter A und B und die Berechnung der Sublimationsenthalpie ΔH_{Sub} möglich (vgl. Glg. 3.5). Die Ergebnisse sind in Tab. 3.2 gezeigt.

Tab. 3.2: Experimentell ermittelte Konstanten A und B und ΔH_{Sub} aus Glg. 3.5 für Komplexe 19, 21 - 27, 30 und 32.

Substanz	Nr.	A	B	$\Delta H_{\text{Sub}}(\text{exp})$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (T / K)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$	19	13,00	5249,99	100,52 (331 - 346)
				98,78 [Cord1959] (356 - 370)

Substanz	Nr.	A	B	ΔH_{Sub} (exp) (kJ · mol ⁻¹) (T / K)
(η^5 -C ₅ H ₄ COCH ₃) ₂ Ru	21	15,56	7310,25	139,97 (369 - 410)
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Ru	22	10,80	4505,81	86,27 (331 - 360)
(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₂ Ru	23	21,25	7912,98	151,51 (322 - 346)
Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)- ruthenium	26	12,96	5279,99	101,09 (331 - 360)
Bis-(η^5 -4-methylpenten-2-onyl)- ruthenium	27	13,45	5974,61	114,39 (360 - 388)
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₃ CO ₂ Me)Ru	30	11,98	5974,61	114,39 (379 - 403)
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₂ CO ₂ Me)Ru	32	14,87	6938,75	132,85 (374 - 394)
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ COMe)Ru	20	/		
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₃ CO ₂ H)Ru	29	/		
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₂ CO ₂ H)Ru	31	/		

Der Vorgang des Sublimierens aus dem Schmelzvorgang und dem Verdampfen der Verbindung zusammengesetzt. Beschrieben wird dieser Zusammenhang im Heß'schen Satz. [Holl2007] Betrachtet man sich nun die errechneten ΔH_{Sub} -Werte, so fällt auf, dass Verbindung **22** im Bereich von 331 K bis 360 K mit $\Delta H_{Sub} = 86,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ die niedrigste Sublimationsenergie besitzt. Die beiden nach Tab. 7.1 stärker flüchtigen Verbindungen **19** und **23** zeigen deutlich höhere Werte (**19**: $\Delta H_{Sub} = 100,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **23**: $\Delta H_{Sub} = 151,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Vergleicht man für **19** den Literaturwert mit dem von uns erhaltenen Wert, so stimmen die Daten sehr gut überein. Das heißt, dass trotz unterschiedlicher Parameter unter Verwendung der gleichen Apparatur und Vorgehensweise reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Ebenso wie **19** liegt auch **26** im mittleren Bereich der errechneten Werte für ΔH_{Sub} (**26**: $\Delta H_{Sub} = 101,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Selbst die Werte der bei $T = 331 - 360 \text{ K}$ nicht flüchtigen Verbindungen **21**, **27**, **30** und **32** sind geringer als der von **23** (**21**: $\Delta H_{Sub} = 139,97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **27**: $\Delta H_{Sub} = 114,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **30**: $\Delta H_{Sub} = 114,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; **32**: $\Delta H_{Sub} = 132,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Verbindung **21** hat im Gegensatz zu **30** und **32** zwei Keto-Funktionen (C=O-Doppelbindung) im Molekül (**30** und **32** haben jeweils eine Keto-Funktion und eine Estergruppe). Zum Schmelzen und Verdampfen des Komplexes **21** muss mehr Energie aufgewendet werden, denn es sind stärkere

Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden, die durch den höheren Energieaufwand gespalten werden müssen. Der Energieunterschied zwischen **30** und **32** muss auf die Kettenlänge des Substituenten zurückzuführen sein, da sonst kein Unterschied zwischen den beiden Komplexen existiert.

4 CVD-Experimente

Zur Durchführung der CVD-Experimente wurde eine Eigenbau-Anlage an der TU Chemnitz verwendet (Abb. 4.1). [Busc1999]



Abb. 4.1: Horizontale Heißwand-CVD-Anlage am Lehrstuhl für Anorganische Chemie, TU Chemnitz (vgl. auch Skizze Abb. 4.2).

In diesem Fall handelt es sich um einen horizontalen Heißwand-Reaktor, der nur eine von vielen unterschiedlichen Reaktortypen ist, die für die CVD verwendet werden können. Andere Möglichkeiten bieten vertikale Heißwandreaktoren und Kaltwandreaktoren in horizontaler oder vertikaler Ausführung. [Koda1994, Camp2001]

Heißwandreaktoren sind einfach konzipiert und ermöglichen dadurch einen schnellen und unkomplizierten Umbau. Eine einheitliche Temperaturverteilung und reduzierte Konvektionseffekte zählen ebenfalls zu ihren Vorteilen gegenüber Kaltwandreaktoren. Gleichwohl kommt es durch die hohe Temperatur im Reaktorraum zur Schichtbildung an den Wänden und damit zu unerwünschtem Precursor-Verlust. [Koda1991] Dies kann im weiteren Verlauf des Experimentes zu Partikeln führen, welche abplatzen und die Substratoberfläche verunreinigen. [Camp2001] Die Kontrolle und Erfassung von Zersetzungsprodukten ist mit einem Kaltwandreaktor einfacher möglich. In diesem kondensieren Zersetzungsprodukte bereits im Reaktorraum und können isoliert werden. Bei der Verwendung von Kaltwandreaktoren besteht das Problem der Einstellung und Kontrolle der Substrattemperatur.

[Reyn1991] In Abhängigkeit vom verwendeten Precursorsystem sollten auch die Zuleitungen beheizt sein, um eine Kondensation des Precursors in diesen zu verhindern.

Da Kupfer in andere Schichten hinein und durch sie hindurch migriert, [Toya1983, Oldh1993] werden für die Abscheidungen bevorzugt Substrate eingesetzt, welche eine Barrierschicht tragen können. Als Materialien für Barrierschichten kommen vor allem Titanitrid, [Dopp2001, Koda1995, Lang2007] Wolfram, [Chi1993, Jain1996] Tantal [Koda1995] sowie Tantalnitrid [Jian2002, Prou2001] in Frage. Noch umstritten ist der Einsatz von Ruthenium als Barrierematerial. [Shim2005, Shim2007, Dopp1997, Grod2005, Hsu2001]

4.1 Versuchsaufbau und -beschreibung

Für die CVD-Experimente am Lehrstuhl für Anorganische Chemie wurden in Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Mikrotechnologien (ZfM) der TU Chemnitz und der Fraunhofer-Einrichtung für Elektronische Nanosysteme (ENAS) folgende Substratmaterialien ausgewählt:

- TiN/SiO₂/Si oder TiN/Si für Kupfer-CVD
- TiN/Si für Ruthenium-CVD

Da TiN als Barrierschicht für Kupfer auch in der Halbleiter-Industrie Anwendung findet, wurde es zur besseren Vergleichbarkeit ausgewählt.

Die Abscheidung von Kupfer und Ruthenium erfolgte in einem Heißwand-Rohrreaktor wie in *Abb. 4.2* dargestellt. Enthalten sind die essentiellen Komponenten eines Reaktors, die Einheit zum Dosieren des Precursors, der Reaktorraum (beheiztes Quarzglasrohr) und das Pumpensystem. Das Precursorgefäß ist für die Verdampfung fester und flüssiger Verbindungen geeignet.

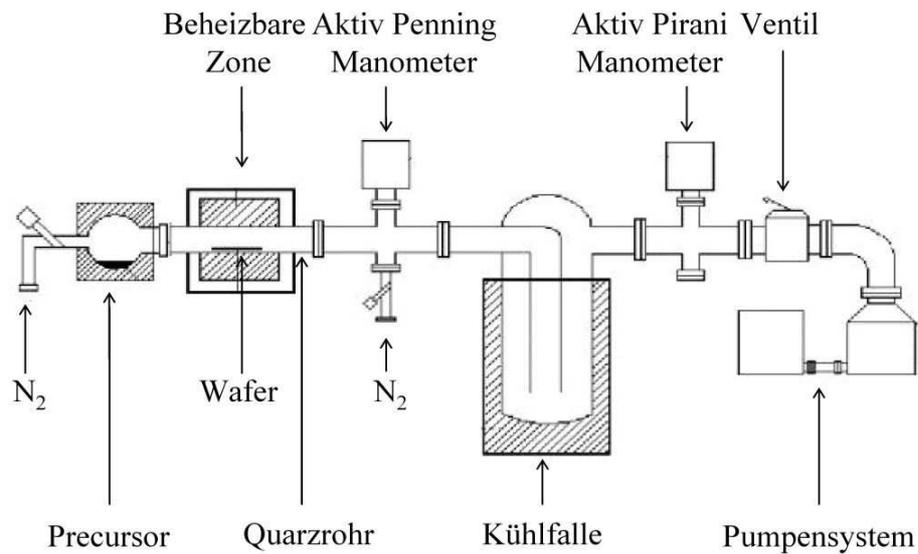


Abb. 4.2: Horizontaler Heißwandreaktor in der Anorganischen Chemie der TU Chemnitz.[Busc1999]

Nach dem Einfüllen der festen und flüssigen Verbindungen werden diese mittels eines Stickstoff-Gasstroms aus dem Precursor-Gefäß in den Reaktor eingebracht. Durch Verwendung eines Heizbandes zum Erwärmen des Gefäßes wird der Transport des Precursors in die Gasphase vereinfacht. Die Regelung des Trägergasstroms erfolgt über einen Massenflusskontroller (Fa. MKS; 18-1000 sccm). Innerhalb des Reaktorraumes, welcher aus einem allseitig beheizten Quarzrohr besteht, können mit dem Ofen Temperaturen von 25 °C bis 800 °C eingestellt werden. Das verwendete Pumpensystem besteht aus einer vorge-schalteten Drehschieberölpumpe und einer Turbomolekularpumpe. Mit beiden Pumpen kann ein Vakuum von 10^{-5} mbar erzeugt werden. Der Druck im Reaktor kann mit den beiden verwendeten Manometern (Aktiv Penning, Aktiv Pirani) gemessen werden. Ein Ventil vor dem Pumpensystem ermöglicht die Trennung der Pumpen vom restlichen System, insbesondere von der Kühlfalle, in der potentiell korrosive Zersetzungsprodukte gesammelt werden.

4.2 Kupfer-Abscheidungen

4.2.1 CVD-Abscheidung ausgehend von Bis(trimethoxyphosphan)kupfer(I)-acetylacetonat ($[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$) (**10**)

Die Verbindung **10** zeigte bereits während der Synthese und Aufarbeitung eine ausreichend hohe Stabilität bei der Durchführung der analytischen Untersuchungen. Erste Abscheideversuche wurden daher mit dieser Substanz vorgenommen. Da sie als Öl vorliegt, wurde sie direkt und nicht als Lösung eingesetzt.

Einen ersten Eindruck davon, ob bei der Zersetzung des Precursors elementares Kupfer gebildet wird, kann eine thermogravimetrische Analyse (TG) geben. Eine definierte Menge der Verbindung wird hierbei unter Inertgasstrom mit einer definierten Heizrate (8 K min^{-1}) auf 800 °C erhitzt. Die Änderung der Masse wird kontinuierlich als Funktion der Temperatur aufgezeichnet und kann in einem Diagramm aufgetragen werden. Aus diesem sind die Zersetzungstemperatur und erste Rückschlüsse auf mögliche Zersetzungsmechanismen der verwendeten Verbindung zu ziehen. Über die zurück bleibende Masse kann auf nicht flüchtige Produkte geschlossen werden.

Während einer differenzkalorimetrischen Untersuchung (DSC) wird der Massenverlust der Probe in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet und im Diagramm als Wärmestrahlung (Heat Flow) über die Temperatur aufgetragen. Unterschiedliche Prozesse während der Zersetzung erscheinen im entsprechenden Diagramm als endo- oder exotherme Peaks.

Die TG- und DSC-Aufnahmen von **10** sind in *Abb. 4.3* bis zu einer Temperatur von $T = 300\text{ °C}$ gezeigt. Im weiteren Temperaturbereich bis 800 °C sind keine zusätzlichen Prozesse zu erkennen. Der Komplex weist im untersuchten Bereich einen zweistufigen Prozess auf. Die Tatsache, dass es zu keinem kontinuierlichen Massenverlust kommt, lässt vermuten, dass es sich um eine definierte Zersetzung handelt.

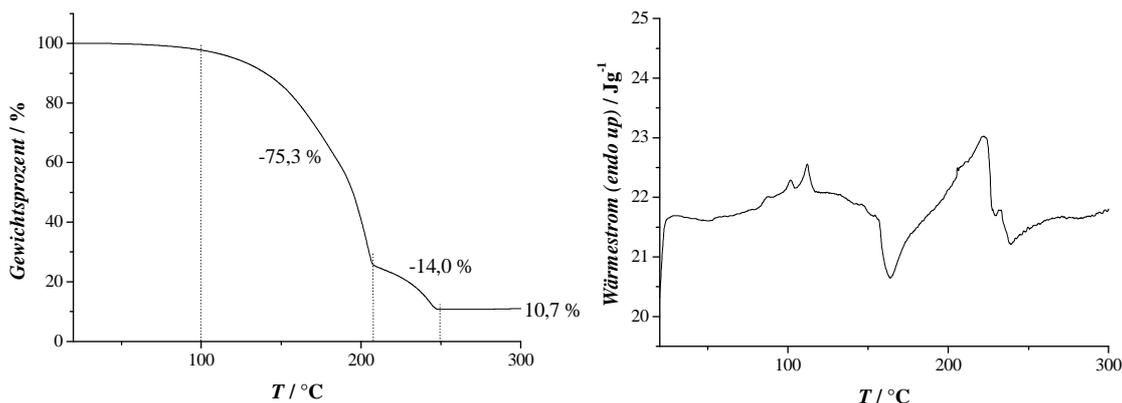


Abb. 4.3: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung von $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (**10**) (Heizrate: 8 K min^{-1} ; N_2 -Atmosphäre).

Die Zersetzung von **10** beginnt bei 100 °C deutlich. Bei 210 °C ist die erste Zersetzungsstufe beendet, bei 250 °C die zweite.

Betrachtet man den Massenverbleib nach der Zersetzung, so erkennt man, dass mit $10,7\%$ etwa zwei Dritteln des Gesamtkupfergehaltes ($m_{theo} = 15,5\%$) vorhanden sind. Dies sind 3% mehr, als theoretisch bei der unter Abschnitt 1.1.2 beschriebenen Disproportionierung von Cu(I) verbleiben sollten. Die auftretenden Stufen können nicht eindeutig zugeordnet werden. Während der ersten Stufe gehen $75,2\%$ an Masse verloren. Hierin eingeschlossen ist der Verlust der beiden Lewis-Basen ($\Delta m_{theo} = 60,4\%$) und eine Zersetzung oder der Verlust des β -Diketonates. Das Kupfer(I)-Zentrum der Verbindung disproportioniert nach dem Abspalten der koordinierten Lewis-Basen zu elementarem Kupfer und Kupfer(II)- β -Diketonat-Komplexen. [Chi1993, Giro1993, Dopp1997] Die zusätzlich verbliebenen 3% Gewichtsprozent können auf Zersetzungsprodukte hinweisen, die während oder nach der Disproportionierung gebildet wurden.

Um nähere Informationen zum Zersetzungsmechanismus erhalten zu können, sollten in zukünftigen Arbeiten TG-MS-gekoppelte Analysen durchgeführt werden, so dass die entstehenden Produkte eindeutig mittels Massenspektrometrie identifiziert werden können.

Bezug nehmend auf die durchgeführten TG-Analysen wurden die Bedingungen der Zersetzung wie folgt festgelegt: Ofentemperatur: $T_{Ofen} = 250\text{ °C}$; Substrat: TiN/SiO₂/Si. Zur Unterstützung des Precursortransportes in den beheizbaren Bereich wurde das Precursorgefäß auf 85 °C erwärmt. Der Stickstoffstrom wurde mit 18 sccm bei einem Reaktorinnendruck von $p = 3,8 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$ eingestellt, wobei der Innendruck aus dem durch das Pumpensys-

tem erreichten Druck und dem am MFC (Mass Flow Controller) eingestellten Stickstoffstrom resultiert. Nach einer Abscheidedauer von $t = 3:15$ h zeigte sich ein glänzender Kupferfilm im Precursorgefäß und im Inneren des Ofenrohres. Hinter dem beheizbaren Bereich schied sich $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ab (Abb. 4.4). Beide verwendeten Waferstücke waren ebenfalls mit einem Kupferfilm bedeckt.

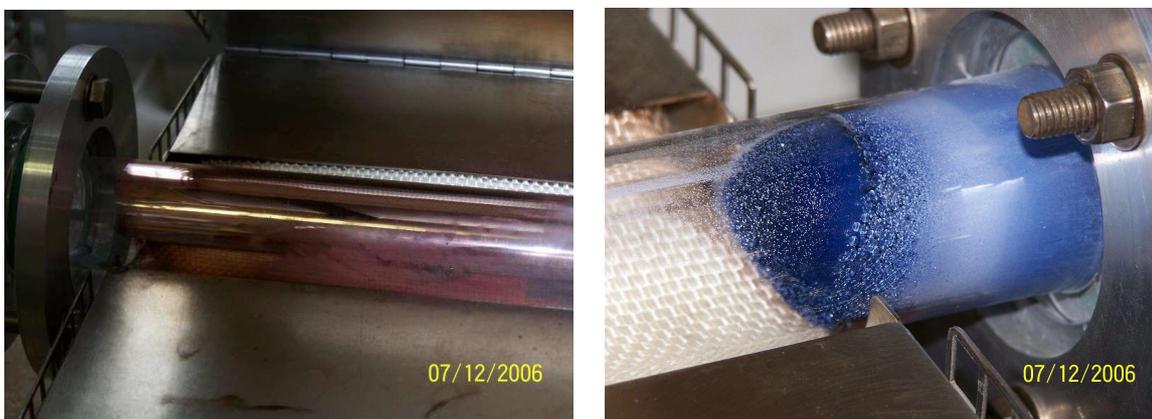


Abb. 4.4: CVD-Versuch mit $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Cu}(\text{acac})]$ (**10**) (links: Cu-Abscheidung auf Wafern; rechts: abgeschiedenes $\text{Cu}(\text{acac})_2$).

Die Analysen der Proben erfolgten im ZfM der TU Chemnitz und im ENAS. Die Struktur der Oberfläche konnte durch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht werden. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) war es möglich, eine grobe Abschätzung über die in der Schicht enthaltenen Elemente zu bekommen.

Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass sich auf dem Wafer im mittleren Teil des Ofens trotz des Glanzes nur einige Kupferkörner gebildet hatten. Auf dem zweiten, vorderen Wafer, war eine $11 \mu\text{m}$ dicke Schicht abgeschieden. Diese bestand nicht aus aufeinander liegenden Kupferpartikeln, sondern aus verworrenen, „Sauerkraut-ähnlichen“ Strukturen (Abb. 4.5).

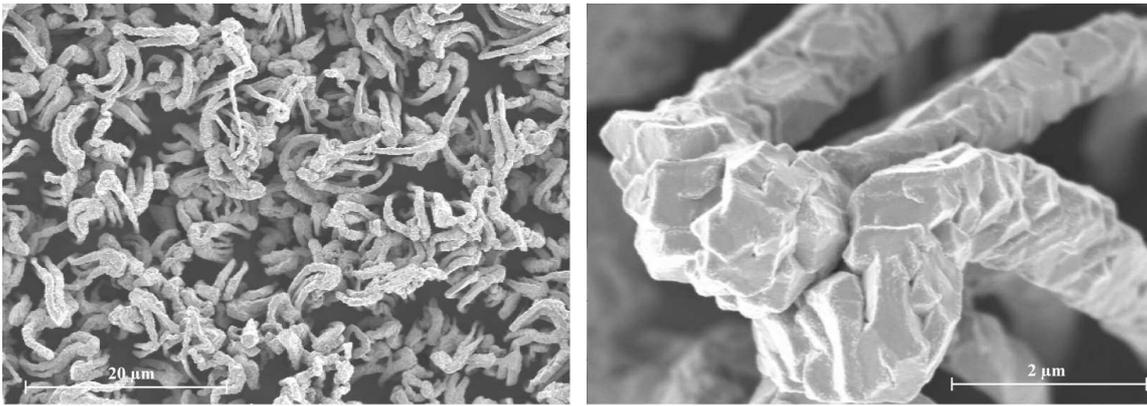


Abb. 4.5: REM-Oberflächenaufnahme einer mit $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (**10**) erzeugten Cu-Schicht ($T_{Ofen} = 250\text{ °C}$).

Es wird angenommen, dass sich diese Strukturen durch beihaltete Verunreinigungen, vor allem Phosphor oder Kohlenstoff, ausbilden können. Verunreinigungen von 2 bis 5 % reichen aus, um Einfluss auf das Wachstum und Aussehen der entstehenden Schichten zu nehmen, und somit den Widerstand deutlich zu erhöhen. Diese Anteile sind jedoch im EDX nicht nachzuweisen (vgl. Abb. 4.6). Es wurden nur Kupfer und Si als in der Schicht enthaltene Elemente gefunden.

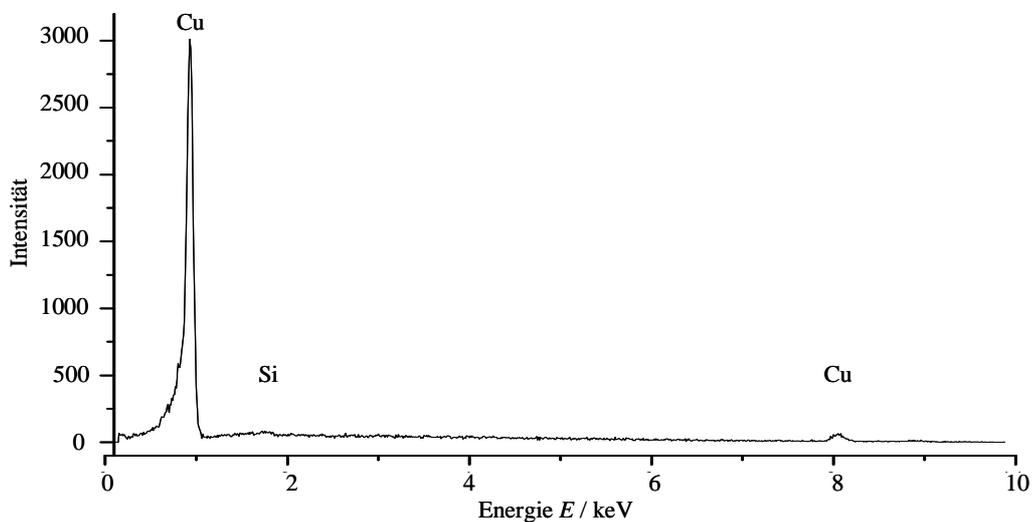


Abb. 4.6: EDX von $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (**10**) ($E_{Anregung} = 3\text{ keV}$, $T_{Ofen} = 250\text{ °C}$).

Der Widerstand einer abgeschiedenen Schicht $R_{Schicht}$ lässt sich näherungsweise über Glg. 4.1 bestimmen. Dabei wird angenommen, dass sich die Widerstände der einzelnen Schichten wie bei einer Parallelschaltung verhalten (Glg. 4.1).

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R_{Substrat}} + \frac{1}{R_{Schicht}}$$

$$\frac{1}{R_{Schicht}} = \frac{1}{R_{ges}} - \frac{1}{R_{Substrat}}$$

Glg. 4.1: Näherung zur Berechnung des Schichtwiderstandes $R_{Schicht}$.

Die Schichten des Siliziums und des TiN sind nicht zu trennen und ergeben so den Widerstand $R_{Substrat}$. Der Gesamtwiderstand R_{ges} aller Schichten lässt sich durch Messung mit einem Vierspitzen-Widerstandsmessgerät bestimmen (s. Experimenteller Teil).

Ist $R_{Schicht}$ berechnet, so muss er noch mit der Schichtdicke $d_{Schicht}$ multipliziert werden, um ihn mit anderen Schichten vergleichen zu können (Glg. 4.2).

$$\rho_{Schicht} = R_{Schicht} \cdot d_{Schicht}$$

Glg. 4.2: Gleichung zur Berechnung des spezifischen Widerstandes einer Schicht

$$\rho_{Schicht}$$

Die in *Abb. 4.5* gezeigten Strukturen führen zu einer Verringerung des Widerstandes im Vergleich zum Ausgangssubstrat, was auf die Verknüpfung der „Drähte“ untereinander zurückgeführt werden kann. Da die Strukturen jedoch nicht kontinuierlich, sondern unterbrochen sind, reicht der aus dem Gesamtwiderstand des Wafers $R_{ges} = 0,57 \Omega$ berechnete spezifische Widerstand der Schicht $\rho_{Schicht} = 653,4 \mu\Omega\text{cm}$ nicht an den spezifischen Widerstand reinen Kupfers ($\rho_{Kupfer} = 1,7 \mu\Omega\text{cm}$) heran. [Lide2005]

Die bei der ersten Abscheidung entstandenen Strukturen, wie in *Abb. 4.5* zu erkennen, sind für die Bildung dünner Schichten ungeeignet. Jedoch bieten sie interessante Anwendungsmöglichkeiten bei der Füllung von Kontaktlöchern und beim gerichteten Wachstum von Leiterbahnen.

Eine zweite Abscheidung bei gleichen Bedingungen erbrachte die in *Abb. 4.7* dargestellten Strukturen.

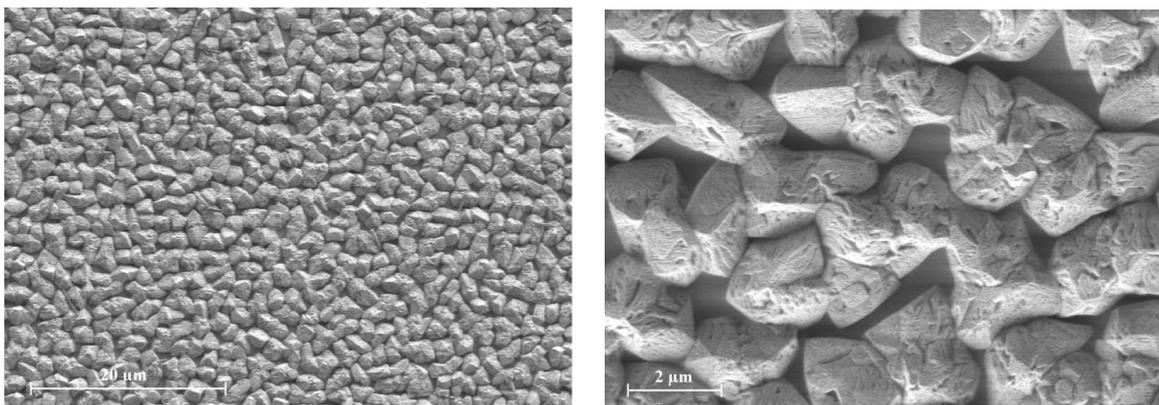


Abb. 4.7: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (**10**) erzeugten Cu-Schicht ($T_{Ofen} = 250\text{ °C}$).

Eine gewünschte Wiederholbarkeit zur ersten Abscheidung stellte sich nicht ein. Es liegt keine geschlossene Schicht vor, sondern koaleszierende Cluster, welche eine hohe Rauigkeit der Oberfläche zur Folge haben. In EDX-Spektren konnten deutliche Kupfer-Signale identifiziert werden. Verunreinigungen wurden nicht nachgewiesen, wobei Kontaminationen mit einem Prozentanteil zwischen 2 bis 5 % allerdings äußerst schlecht nachzuweisen sind.

Die Dicke der Schicht konnte mittels Oberflächenprofilometrie auf bis zu $1,3\text{ }\mu\text{m}$ festgelegt werden. Dies ist nur gut ein Neuntel der Schichtstärke der ersten Abscheidung. Mit dem vorher gemessenen Schichtwiderstand $R_{Schicht} = 0,109\text{ }\Omega$ ergibt sich mit der genannten Schichtdicke ein spezifischer Schichtwiderstand von $\rho_{Schicht} = 14,3\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ für die Schicht (vgl. Glg. 4.1). Die hohe Rauigkeit und die Löcher in der Schicht fördern hierbei einen Anstieg des Widerstandes im Vergleich zu ideal glatten Schichten. Im Vergleich zu der ersten Abscheidung ist der Widerstandswert sehr viel geringer, wodurch der Verdacht von Verunreinigungen in den ersten Strukturen bestärkt wird. Diese haben ebenso wie die Struktur der Schicht einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Da die einzelnen Kupferkörner erkennbar zusammengewachsen sind (Abb. 4.7), ist der Wert relativ gering.

4.2.2 CVD-Abscheidung ausgehend von Tris(triethylphosphan)kupfer(I)-acetylacetonat ($[(PEt_3)_3Cu(acac)]$) (**11**)

Verbindung **11** zeigte eine ähnlich hohe Stabilität in den vorangehenden Analysen wie **10** und wurde ebenfalls zu CVD-Versuchen eingesetzt. Aus TG- und DSC-Messungen wurden wiederum die benötigten Parameter festgelegt, hier: Ofentemperatur:

$T_{\text{Ofen}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; Precursortemperatur: $T_{\text{Prec}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; Dauer: $t = 1:45 \text{ h}$; Druck: $p = 3,8 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$; Substrat: TiN/SiO₂/Si.

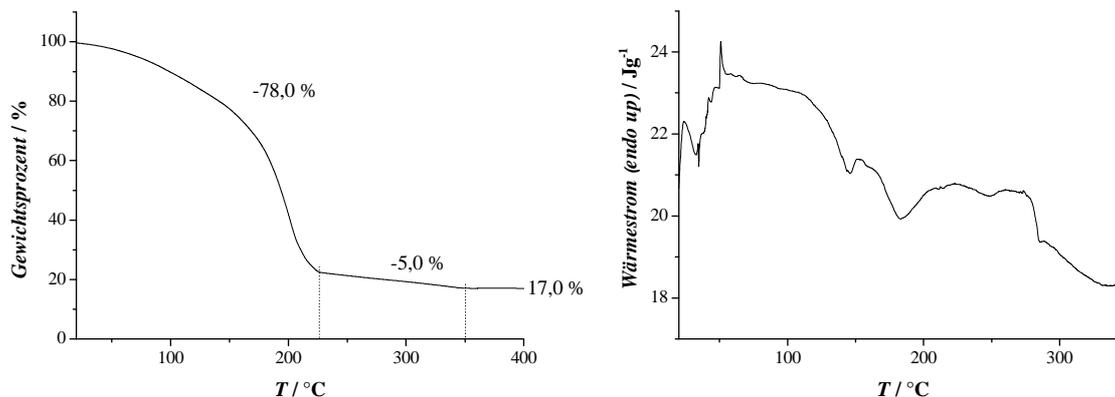


Abb. 4.8: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit Komplex $[(\text{PEt}_3)_3\text{Cu}(\text{acac})]$ (**11**) (Heizrate: 8 K min^{-1} ; N_2 -Atmosphäre).

Wie bei **10** erscheint die Zersetzung von **11** (Abb. 4.8), als zweistufiger Prozess, jedoch mit wesentlich geringerem Massenverlust während der zweiten Stufe. Die Schritte sind bei $232 \text{ }^\circ\text{C}$ und $345 \text{ }^\circ\text{C}$ beendet. Der verbleibende Rückstand liegt bei $17,0 \%$ und ist damit deutlich höher als der Gesamtkupfergehalt des Precursors ($12,3 \%$). Es sind somit vermutlich mehr Verunreinigungen im Rückstand verblieben als bei Verbindung **10**. Auch setzt die Verdampfung des Precursors **11** ($T_{\text{Verdampf.}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) eher ein als bei **10** ($T_{\text{Verdampf.}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Zersetzung von **11** ist bei $345 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig erfolgt. Da die Verdampfung des Komplexes bereits zu Beginn der Messung deutlich sichtbar ist, kann angenommen werden, dass **11** flüchtiger ist als **10**. Dies kann auf die geringe molare Masse der Lewis-Basen und damit des gesamten Komplexes zurückgeführt werden. Je mehr „leichte“ Lewis-Basen am Zentralion Kupfer gebunden sind, desto stärker flüchtig ist der Komplex (in Abhängigkeit vom gebundenen, organischen Rest). Die einzelnen Stufen können jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Während der ersten Stufe gehen $78,0 \%$ verloren. Hierin eingeschlossen ist der Verlust der Lewis-Basen ($\Delta m_{\text{theo}} = 68,5 \%$) und eine Zersetzung oder der Verlust des β -Diketonates. Ob dies als Kupfer(II)- β -Diketonat geschieht, kann hieraus nicht festgestellt werden.

In einem ersten CVD-Versuch mit **11** wurden die folgenden Ergebnisse erhalten. Trotz der kupferfarbenen Oberfläche ist keine geschlossene Schicht bei dieser Abscheidung entstanden, da eine zu kurze Versuchsdauer gewählt wurde. Ein Zusammenwachsen der Körner zu Clustern kann hier aber bereits beobachtet werden (Abb. 4.9). Die Körner haben eine Größe von $0,4$ bis $0,5 \text{ } \mu\text{m}$.

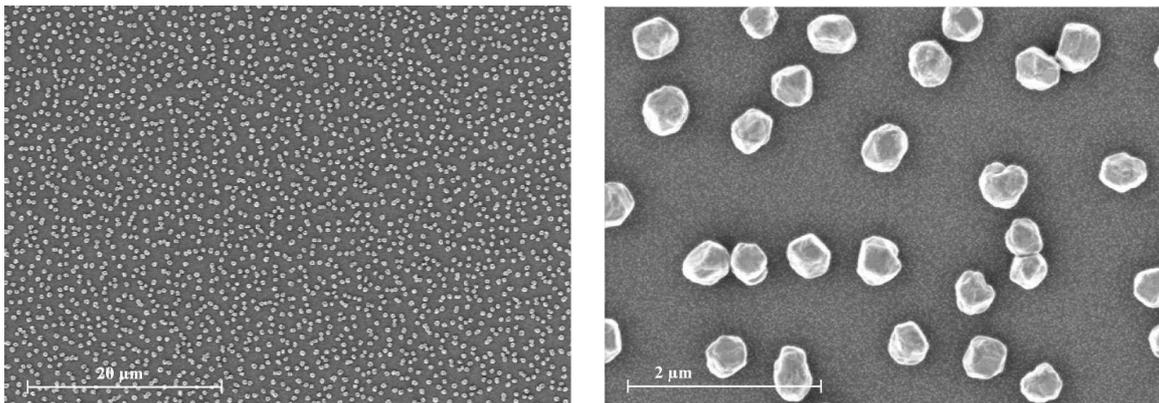


Abb. 4.9: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit $[(PEt_3)_3Cu(acac)]$ (**11**) erzeugten Cu-Schicht ($T_{Ofen} = 350\text{ °C}$, Abscheidedauer $t = 90\text{ min}$).

Aufgrund der nicht geschlossenen Schichten wurde auf das Bestimmen des Schichtwiderstandes und auf die Analyse mittels EDX verzichtet.

Während eines zweiten CVD-Versuches mit der Verbindung **11** wurde die Abscheidedauer von 90 min auf 100 min verlängert. Wie in Abb. 4.10 zu erkennen, bildeten sich einzelne Körner, die zum Teil miteinander verwachsen sind. Die Kupferschicht ist nicht homogen und bedeckt die Oberfläche nicht vollständig. Die Größe der Körner liegt zwischen 0,8 und 1,3 μm .

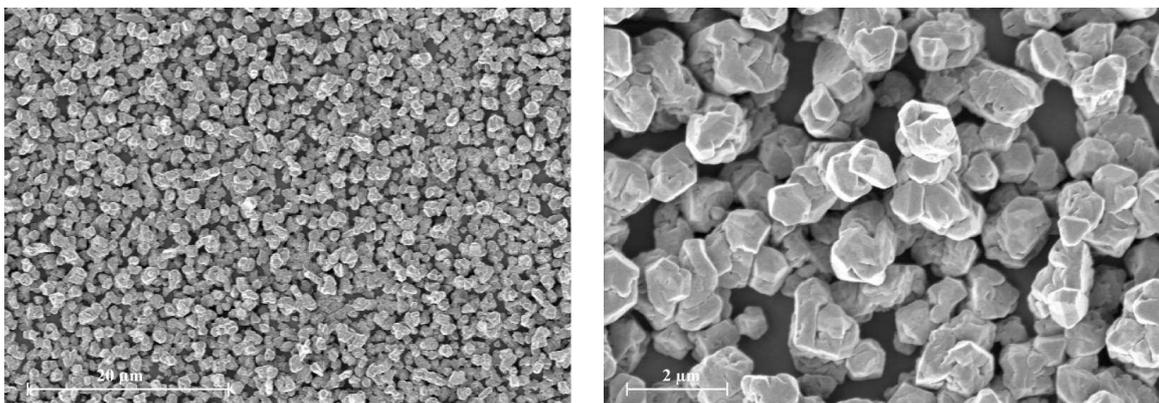


Abb. 4.10: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit $[(PEt_3)_3Cu(acac)]$ (**11**) entstandenen Cu-Schicht ($T_{Ofen} = 350\text{ °C}$, Abscheidedauer $t = 100\text{ min}$).

Bei der Messung des Schichtwiderstandes ergaben sich allerdings sehr weit gestreute Werte für R_{ges} von 0,27 bis 80,62 Ω . Die entstandene Schicht ist 1,4 μm dick. Berechnet man mit dem ersten dieser Werte und der Schichtdicke den spezifischen Widerstand der Schicht, so ergibt sich ein Wert von $\rho_{Schicht} = 36,0\text{ }\mu\Omega\text{cm}$. Dieser ist auf Strukturen zurück-

zuführen, die leitend miteinander verbunden sind, also kleinerer Clusterstrukturen, aber keine geschlossene Schicht bilden. Ein $R_{ges} = 80,62 \Omega$ macht weitere Berechnungen unnötig, denn es ist keine Verringerung des Widerstandes im Vergleich zum Originalsubstrat ($R_{Substrat} = 14,2 \Omega$) vorhanden.

Der Wert des Widerstandes kann auch aufgrund einer ungleichen Verteilung an Verunreinigungen sehr stark streuen. Nach Auswertung der vorliegenden EDX-Spektren der Schicht konnten abgesehen von Sauerstoff und Elementen des Substrates keine verunreinigenden Elemente ausgemacht werden. Jedoch sollte man die Ergebnisse des EDX nur unter Vorbehalt betrachten. Beim Bestrahlen der Oberflächen wird abhängig von der Energie eine Anregungsbirne erzeugt. Je nach Energieintensität der verwendeten Röntgenstrahlung werden diese unterschiedlich großen Anregungsbirnen gebildet. Die darunter liegenden Substratschichten werden angegriffen, Elektronen der enthaltenen Elemente werden angeregt, und fallen auf ihre ursprüngliche Schale zurück. Die emittierten Lichtquanten können analysiert und den Elementen zugeordnet werden. (Abb. 4.11).

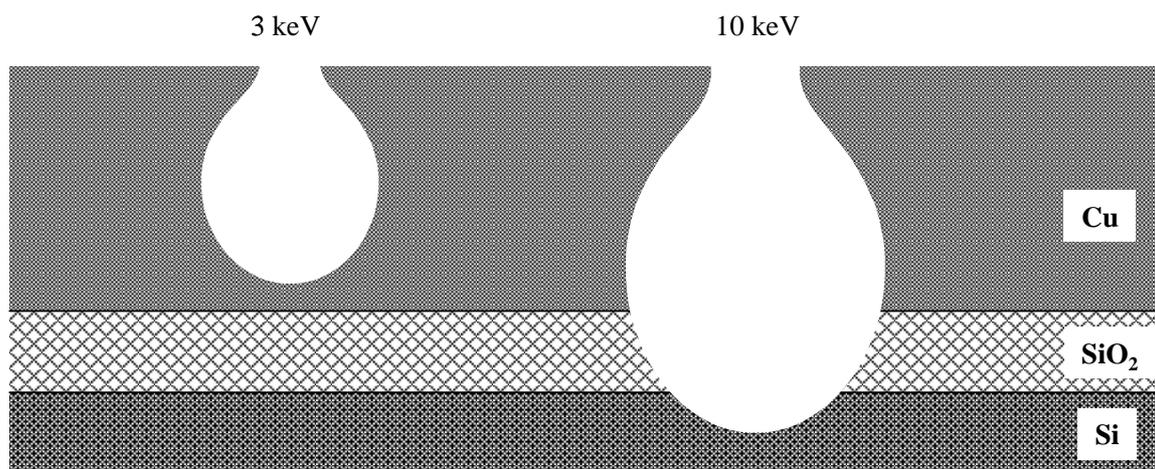


Abb. 4.11: Anregungsbirnen bei EDX-Analysen in Abhängigkeit von der Stärke der eingestrahnten Energie (am Beispiel einer Cu/SiO₂/Si-Schicht bei 3 keV und 10 keV).

4.2.3 CVD-Abscheidung ausgehend von Bis(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(I)picolinat $[(P^nBu_3)_2Cu(pico)]$ (**14**)

Eine weitere Verbindung, die eine ausreichende Langzeit-Stabilität für Abscheidungen zeigte, ist Verbindung **14**.

Ein Vorteil dieser Kupfer(I)-Carboxylat-Verbindung ist ihr Zersetzungsmechanismus, der nicht über den Weg einer Disproportionierung läuft, sondern über eine thermische Decarboxylierung (vgl. S. 25). Damit kann der Gesamtkupfergehalt des Precursors theoretisch komplett zum Metallisieren von Schichten genutzt werden – im Gegensatz zu Kupfer(I)- β -Diketonaten (vgl. S. 17). Nach der Decarboxylierung soll sich elementares Kupfer abscheiden. Triebkraft der Zersetzung ist die Bildung von CO_2 .

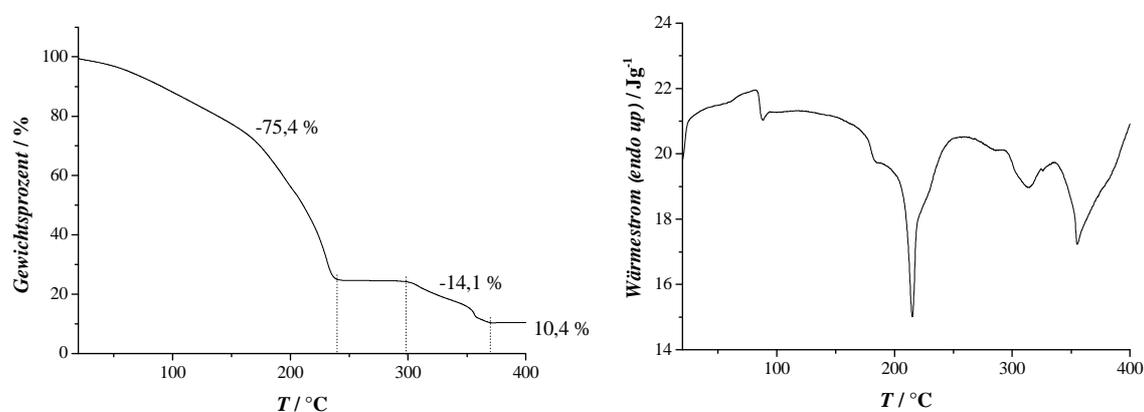


Abb. 4.12: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit $[(^nBu_3P)_2Cu(pico)]$ (**14**) (Heizrate: 8 K min^{-1} ; N_2 -Atmosphäre).

Die Zersetzung von **14** verläuft zweistufig (Abb. 4.12). Während der ersten Stufe tritt ein Massenverlust von $\Delta m_{\text{prakt}} = 75,4\%$ auf, der etwa dem Verlust der Lewis-Basen und CO_2 entspricht ($\Delta m_{\text{theo}} = 68,5\% + 7,5\%$). Während der zweiten Stufe wird anschließend der organische Pyridylrest abgespalten ($\Delta m_{\text{theo}} = 13,4\%$; $\Delta m_{\text{prakt}} = 14,2\%$). Insgesamt gehen während des zweistufigen Prozesses ca. 90% an eingesetzter Masse verloren (10,4% Rückstand bei $379\text{ }^\circ\text{C}$). Die letztlich zurückbleibenden 10,4% entsprechen der theoretisch verbleibenden Masse an elementarem Kupfer (10,8%) aus dem Precursor **14**.

Es ist möglich mit **14** nach thermischer Behandlung Kupfer abzuschneiden.

Die notwendigen, auf die CVD anzuwendenden Parameter konnten abermals mittels TG- und DSC-Messungen abgeschätzt werden. Die danach festgelegten Bedingungen sind die folgenden: Ofentemperatur: $T_{\text{Ofen}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$; Precursortemperatur: $T_{\text{Prec.}} = 130\text{ }^\circ\text{C}$; Dauer: $t = 2:30\text{ h}$; Druck: $p = 4,4 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$; Substrat: TiN/SiO₂/Si.

Trotz der abgestimmten Parameter wurde nur wenig Kupfer in Form sehr unterschiedlich großer Körner auf der Oberfläche abgeschieden (Abb. 4.13).

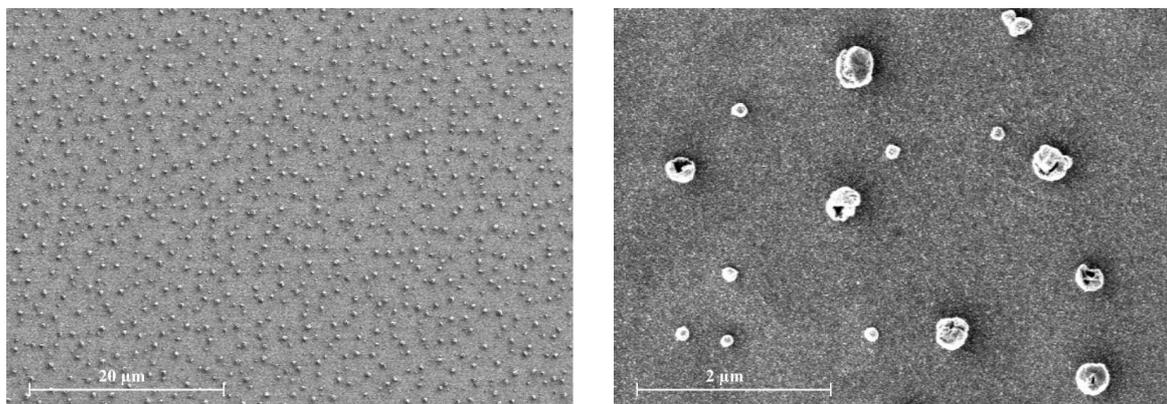


Abb. 4.13: REM-Oberflächenaufnahmen einer mit $[(^n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{pico})]$ (**14**) erzeugten Cu-Partikel ($T_{\text{Ofen}} = 450\text{ °C}$).

Die Verbindung **14** zersetzte sich bereits im Precursorgefäß, bevor diese vollständig in den Reaktorraum eingebracht werden konnte. Eine mögliche Ursache hierfür könnte der zu geringe Dampfdruck der Verbindung sein. Die Konzentration des Precursors in der Gasphase ist folglich zu gering, was sich wiederum negativ auf die Keimbildung von Kupfer auf dem Substrat auswirkt.

Der Einfluss der beiden am Kupferion koordinierten Lewis-Basen ist offenbar nicht groß genug, um Verbindung **14** einen ausreichend hohen Dampfdruck zu verleihen. In erster Linie geht es durch die Zugabe von Lewis-Basen darum, das erhaltene monomere Molekül zu stabilisieren. Es wird aber auch ein Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck der Lewis-Base und dem Dampfdruck der komplexchemischen Verbindungen vermutet. Ersetzt man beispielsweise P^nBu_3 durch PPh_3 , so werden hochviskose, wenn nicht gar feste Verbindungen erhalten. Im Gegensatz dazu erhält man bei Verwendung von PEt_3 als Lewis-Base stärker flüchtige Komplexe. Auch die Anzahl der Lewis-Basen und der verwendete organische Rest haben Einfluss auf den Dampfdruck und die Flüchtigkeit der entsprechenden Verbindung.

Als Folge der nur sporadisch verteilten Körner konnte keine Verringerung des Widerstandes gemessen werden. Auch stellt Silizium das am stärksten vertretene Element der mittels EDX ermittelten Elementverteilung dar.

4.3 Ruthenium-Abscheidungen

4.3.1 CVD-Abscheidung ausgehend von Bis(2,4-dimethylpentadienyl)ruthenium ($\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11}$)₂Ru (**26**)

Da es sich bei den eingesetzten Ruthenium-Komplexen um Sandwichverbindungen mit aromatischen Liganden handelt, sind diese sehr gut sublimierbar (vgl. Abschnitt 3). Daher war es nicht notwendig, sie als Lösung in die CVD-Anlage einzubringen.

Dies hatte auch Funakubo erkannt und den Precursor **26** als Feststoff zur Abscheidung in einem Kaltwandreaktor eingesetzt. [Funa2007] Als Substrat wurde SiO₂/Si bei Abscheidetemperaturen von $T = 200 - 400$ °C verwendet. Als ein weiterer Unterschied zu unseren Versuchen wurde als Co-Reaktand molekularer Sauerstoff zugesetzt, welcher zur Vermeidung des Einbaus von Kohlenstoff-Verunreinigungen in die Ruthenium-Schichten beitragen sollte. Der N₂-Strom wurde bei 30 sccm eingestellt und das Precursorgefäß zur Unterstützung der Sublimation auf 65 °C erwärmt. [Funa2007]

Die Ergebnisse der von uns durchgeführten thermischen Untersuchungen von **26** sind in *Abb. 4.14*: gezeigt. Der Massenverlust während der thermogravimetrischen Messung beginnt bei 35 °C, setzt bei etwa 100 °C verstärkt ein und endet bei 247 °C. Als Rückstand verbleiben 8,7 % im Tiegel, statt der idealen 34,7 %, die dem in der Ausgangssubstanz enthaltenen Rutheniumgehalt entsprechen würde. Der wesentlich kleinere Wert lässt sich mit der Flüchtigkeit der Verbindung begründen. Deren Sublimation beginnt schon weit vor der Zersetzung der Verbindung. Je höher die Temperatur ansteigt, desto stärker verdampft die Verbindung Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium. Aus der differenzkalorimetrischen Messung kann die gleiche Schlussfolgerung gezogen werden. Sieht man vom endothermen Peak des Schmelzvorganges ab, so ist nur das ebenfalls endotherme Ereignis des Verdampfens zu erkennen.

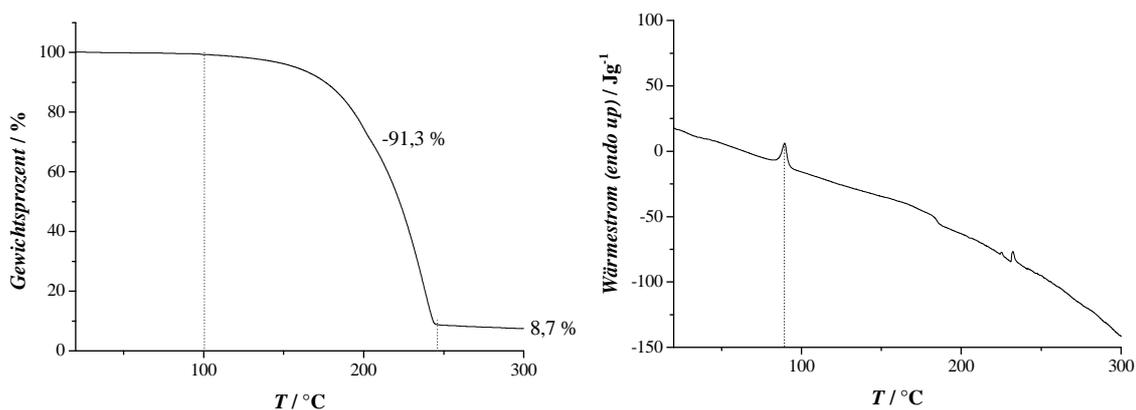


Abb. 4.14: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium (**26**) (Heizrate: 8 K min^{-1} ; N_2 -Atmosphäre).

Da bei den durchgeführten Voruntersuchungen (TG, DSC, Abb. 4.14:) nur die Sublimation, nicht aber die Zersetzung der Verbindung beobachtet werden konnte, wurde die Temperatur des Ofens auf $T_{\text{Ofen}} = 530 \text{ °C}$ eingestellt. Zur Erhöhung der Sublimationsrate und des Precursortransportes wurde das Precursorgefäß ebenfalls erwärmt (80 °C). Als Substrat wurde TiN/Si gewählt (s. o.).

Nach Starten des Versuches dauerte es nur 30 min, bis sich am hinteren, kalten Ende des Ofens die ersten sublimierten Kristalle von **26** zeigten. Sie konnten nach Abschluss des CVD-Versuches in NMR-Experimenten identifiziert und dem Ausgangsstoff zugeordnet werden. Daraufhin wurde die Temperatur in der Zersetzungszone um $\Delta T = 30 \text{ °C}$ auf $T_{\text{Ofen}} = 560 \text{ °C}$ erhöht. Ein erster Rutheniumfilm zeigte sich 45 min nach Beginn des Versuches. Dieser verdichtete sich im Laufe der nachfolgenden 60 min zusehends. Danach war bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ kein Precursor mehr im Vorlagengefäß zu erkennen. Da die Verbindung erst bei 85 °C zu schmelzen beginnt, lag sie während der gesamten Abscheidung als Feststoff vor. Die Abscheidung wurde beendet, und die Wafer zur Untersuchung ins ZfM der TU Chemnitz gegeben.

Die Substrate waren, im Unterschied zu den gold-farbenen Ausgangswafern und zu den erwarteten dunkel silber-farbenen Ruthenium-bedeckten Wafern, glänzend blau bedeckt. Der farbliche Unterschied zu den Ausgangssubstraten konnte im Vergleich sehr gut festgestellt werden (Abb. 4.15).

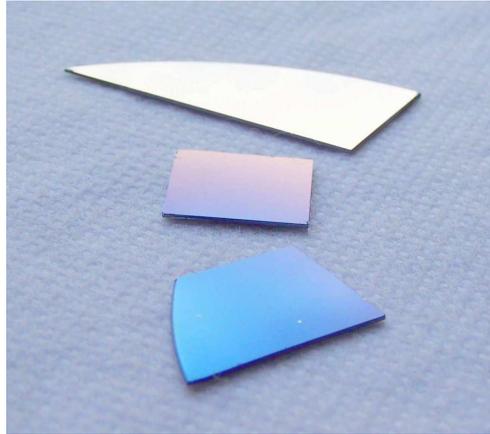


Abb. 4.15: Farbvergleich zwischen Ausgangssubstrat (TiN/Si) (oben), Substrat mit stärker werdender Ru-Schicht (Farbverlauf, Mitte) und komplett mit Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium (**26**) beschichtetes Substrat (unten).

Die Auswertung der REM-Aufnahmen ergab eine vollständig bedeckte Oberfläche, die jedoch aus konformen und einheitlich kleinen Körnern bestand (Abb. 4.16). Wie man gut auf den Aufnahmen erkennen kann, sind diese nur wenige nm (15 - 40 nm) groß.

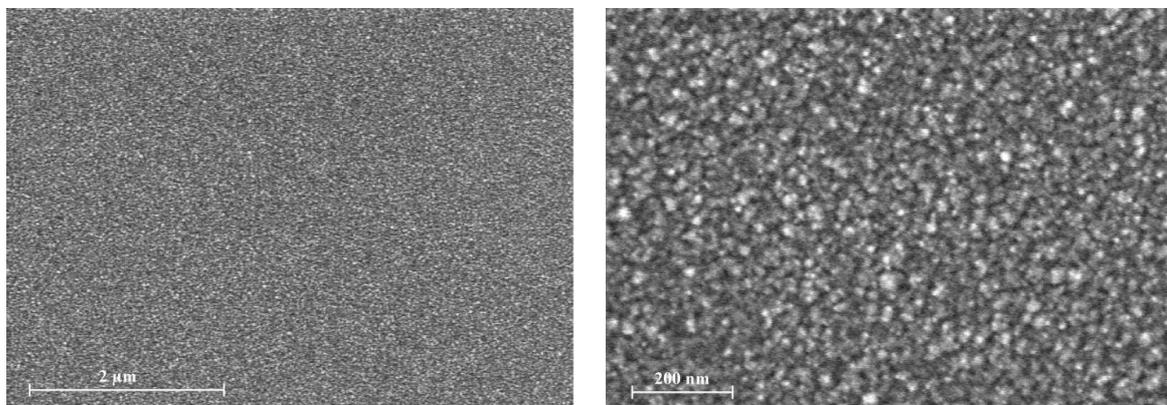


Abb. 4.16: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium (**26**) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 560 \text{ }^\circ\text{C}$).

Anhand von Bruchschichtmessungen konnte eine Schichtdicke von bis zu $d_{\text{Schicht}} = 104 \text{ nm}$ bestimmt werden (vgl. Abb. 4.17). Auch die darunter liegende 40 nm starke Schicht von TiN ist gut auszumachen.

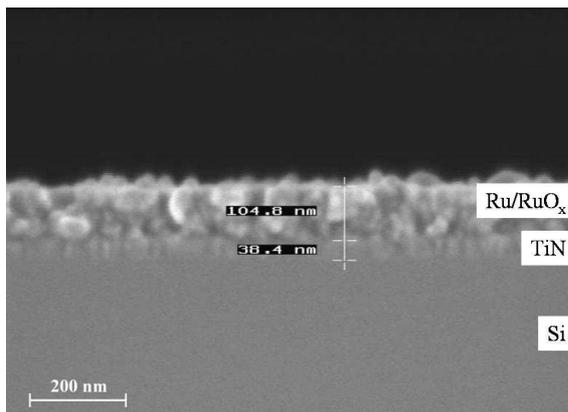


Abb. 4.17: REM-Querschnittsaufnahme von einer mit Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium (**26**) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 560$ °C).

Im Vergleich mit dem Ausgangssubstrat weist die abgeschiedene Schicht einen leicht geringeren Gesamtwiderstand von $R_{ges} = 13,6 \Omega$ auf. Berechnet man daraus den spezifischen Widerstand der entstandenen Schicht so ergibt sich der Wert $\rho_{Schicht} = 3261 \mu\Omega\text{cm}$. Dieser Wert ist signifikant höher als der spezifische Widerstand von Ruthenium ($\rho_{Ruthenium} = 7,2 \mu\Omega\text{cm}$) oder Rutheniumdioxids ($\rho_{RuO_2} = 35,2 \mu\Omega\text{cm}$). [Lide2005]

Werden nun die Werte der EDX-Messungen herangezogen, so lässt sich sagen, dass nur wenig Ruthenium in der Schicht enthalten ist. Bei $E = 10 \text{ keV}$ werden bis zu 75 % Silizium gefunden, zurückzuführen auf eine zu große Anregungsbirne, welche durch die beiden oberen Schichten hindurch tief ins Silizium reicht und hier die Elektronen anregt (vgl. Abb. 4.11). Normiert man die Ergebnisse des EDX neu und vernachlässigt hierbei das Silizium, sowie Titan und Stickstoff, so steigt der Ru-Anteil der Schicht von 4 % auf 37 %. Zudem wird ein mit 63 % sehr hoher Kohlenstoffanteil beobachtet (vgl. Tab. 4.1). Dies könnte der Grund für den sehr hohen spezifischen Widerstand der Probe sein.

Tab. 4.1: Element-Anteile nach Auswertung der EDX-Messung für eine mit Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium (**26**) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 560$ °C; 10 keV; Gew.-%. - Gewicht in %).

Element	Si	C	Ru	N	Ti	O	Gesamt
Anteil / Gew.-% (unnormiert)	74,7	7,4	4,4	11,3	2,2	0,0	100,0
Anteil / Gew.-% (normiert)	–	62,7	37,3	–	–	0,0	100,0

Durch den vorhandenen Sauerstoff wurde die Bildung von blauem RuO₂ gefördert. Kleinere Lecks in der Anlage lassen sich bei kontinuierlichem Betrieb des Pumpsystem jedoch nicht feststellen. Da die Schicht mit 100 nm relativ dünn ist, reichen Spuren an Sauerstoff während der Abscheidung aus, um diese zu oxidieren und letztlich Sauerstoff nachweisen zu können.

Für die Farbe werden Spuren an Ru³⁺ verantwortlich gemacht, die nach unvollständiger Oxidation enthalten sein können (Metall-Metall-Charge-Transfer). [Holl2007] Für die Bildung des Oxids RuO₂ sind bereits Temperaturen um 500 °C ausreichend. [Leuc1996]

Zusätzliche XPS-Messungen (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie), durchgeführt von Dr. S. Strehle vom IHM der TU Dresden, konnten die Vermutungen bezüglich des Oxids bestätigen. Mit dieser Messmethode können die Bindungsverhältnisse und Oxidationszustände einzelner Elemente untersucht werden. Hierbei werden Oberflächenatome durch eine nicht-monochromatische MgK_α-Strahlung (30 eV bzw. 100 eV Übersichtsmessungen) ionisiert. In den meisten Fällen wird das Photon absorbiert und die Energie auf das emittierte Elektron übertragen. Die Elektronen können aus verschiedenen Schalen stammen, was eine erhöhte Anzahl an Peaks pro Element im resultierenden Spektrum verursacht. Da die Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Schichten unterschiedlich hoch ist, ergibt sich das Intensitätsverhältnis zwischen diesen. Das nun ionisierte Atom befindet sich in einem instabilen Zustand, es strebt in seinen Grundzustand zurück. Hierbei auftretende Emissionen weiterer Photonen sind auf die Neuordnung der Elektronen in den Schalen begründet.

Um Oberflächenbedeckungen mit Kohlenwasserstoffen (zwei bis drei Lagen) und Wasser (Monolage) zu minimieren, wird die Oberfläche durch Argon-Sputtern (4 kV, 20 mA, 3 x 3 mm², 0,5 min) gereinigt und nochmals vermessen. Schwierigkeiten, die bei der Auswertung der Ergebnisse auftreten können, sind vor allem Überlagerungen von Signalen leichter mit Signalen schwererer Elemente. Besonders zu erwähnen sind die Überlagerungen C(1s) mit Ru(3d). Diese verhindern eine direkte Bestimmung des Kohlenstoff-Gehaltes der Probe mit dieser Methode. [Shore1997] Indirekte Methoden lassen jedoch Abschätzung über den C-Anteil zu (s. Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Element-Anteile nach Auswertung der XPS-Messung für eine mit Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium (**26**) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 560 \text{ }^\circ\text{C}$) vor und nach dem Reinigen der Oberfläche durch Ar-Sputtern (Gew.-% - Gewicht in %).

Element	C	N	O	F	P	Ru	Gesamt
Anteil / Gew.-% (vor Sputtern)	57,1	1,9	27,7	1,7	0,5	11,1	100,0
Anteil / Gew.-% (nach Sputtern)	0,0	0,4	31,0	0,7	0,0	67,9	100,0

Die Oberflächenzusammensetzung entstammt einer Messfläche von $0,4 \text{ mm}^2$ und einer geschätzten Tiefe von 3 bis 4 nm. Da der Beitrag der einzelnen Elemente zum Gesamtsignal exponentiell mit der Tiefe abnimmt, ist der Wert der oberflächlichen Kohlenstoffkontamination groß. Der Anteil des Kohlenstoffs kann aus dem Verhältnis zwischen Ru(3p1)- und Ru(3d)-Peak abgeschätzt werden. Aufgrund der Asymmetrie, der Peakstruktur sowie der starken Signalintensität (hoher Sensitivitätsfaktor für schwere Elemente) erscheint eine Peakanpassung nicht sinnvoll. Der Kohlenstoff scheint jedoch nur in Form weniger Monolagen Kohlenwasserstoffe an der Substratoberfläche aufzutreten, da dessen Anteil nach dem Sputtern verschwindet. Von einem gänzlichen Fehlen des Kohlenstoffs in der Schicht wird dennoch wegen der hohen Signalintensität des Rutheniums nicht ausgegangen. Sein Anteil wird auf etwa 5 % geschätzt. Die Anteile an Phosphor, Fluor und Stickstoff wurden auf Weichmacher und sonstige flüchtige Verbindungen in verwendeten Kunststoff-Teilen und Schmierfetten zurückgeführt. Der signifikante Anteil an Sauerstoff ist nicht nur oberflächlich sondern auch in der Schicht vorhanden. Die Struktur des Peaks deutet auf mehrere Bindungszustände des Sauerstoffs hin. Nach einem Datenbankabgleich [Brig1993, Wagn] lassen sich die folgenden Bindungsenergien für folgende Oxide zuordnen: 529,6 eV: RuO₂; 530,9 eV: RuO_(<2); 532,2 eV: C–O (dieses Signal nimmt nach dem Sputtern stark ab) (vgl. Abb. 4.18). Wie erwartet, kann RuO₂ der größte Anteil zugeordnet werden.

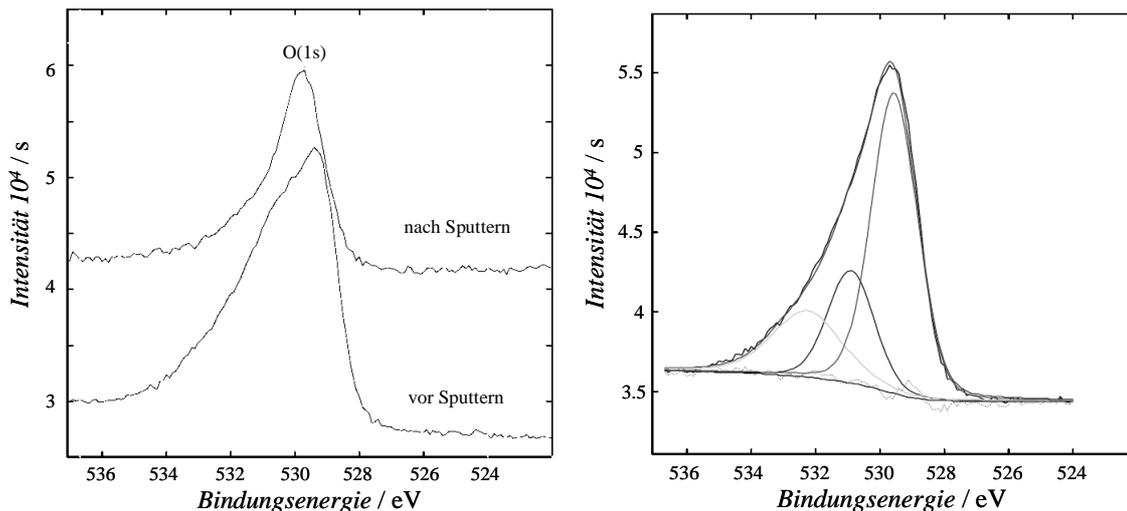


Abb. 4.18: XPS-Signale des Sauerstoffs vor und nach Sputterreinigung (links) und Verhältnisse verschiedener Oxide zueinander (rechts).

RuO₃ und RuO₄ wurden bei den Analysen nicht nachgewiesen. RuO₄ ist flüchtig und wäre nach der Abscheidung wegen des ständigen Pumpens nicht in der Schicht verbleiben. Das Oxid RuO₃ ist nur in der Gasphase bei Temperaturen um $T = 1200\text{ °C}$ existent. [Holl2007] Wären sie in der Schicht vorhanden, so wären Signal bei 282,3 eV (RuO₃) und 283,3 eV (RuO₄) zu erkennen (vgl. Abb. 4.19). [Brig1993, Wagn]

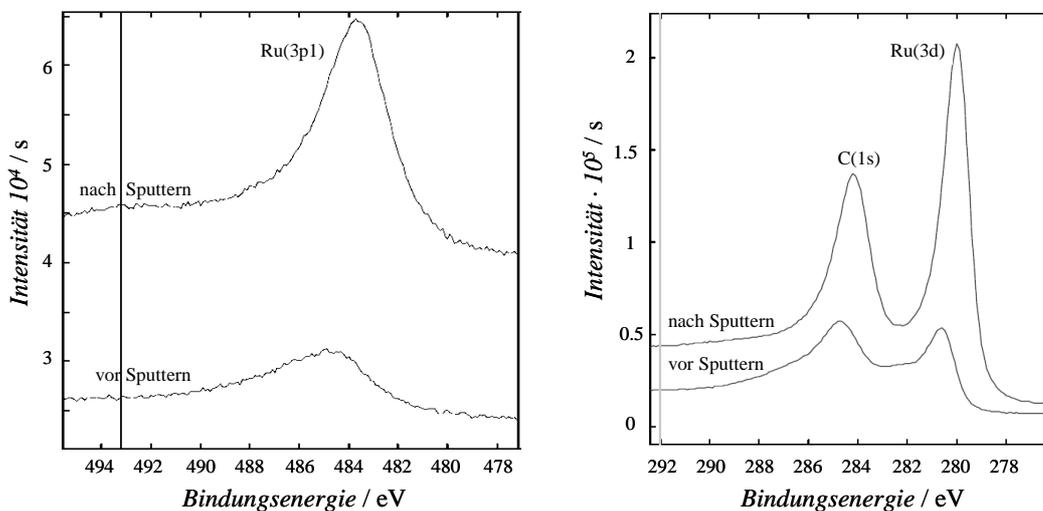


Abb. 4.19: XPS-Signale des Ruthenium vor und nach Sputterreinigung (links: Ru(3p1); rechts: Ru(3d)).

Vergleicht man die Signale des Rutheniums vor und nach dem Sputtern, so erkennt man eine Verschiebung um ca. 1 eV (s. Abb. 4.19, rechts). Dies entspricht einer Verminderung der Oxidationszahl des Rutheniums um den Wert eins. Allerdings könnte dies auch eine Auswirkung des Vorzugssputtereffektes leichter Elemente sein. Die absolute Lage des

Peaks bei 484 eV kann (nach Datenbankabgleich) RuO₂ bzw. RuO zugeordnet werden. Die sichere Unterscheidung von RuO und Ru ist jedoch schwierig.

Unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes und der O(1s)-Peakform (vgl. Abb. 4.18), sollte Ruthenium als Oxid in der Schicht vorkommen. Hierbei dominiert RuO₂ eher an der Oberfläche, RuO oder auch Ru₂O in der Schicht. Somit lässt sich die blaue Farbe der Wafer gut mit dem Vorhandensein von Rutheniumoxiden begründen (s. o.). Hierin vorliegende Ru³⁺-Ionen erwirken durch Metall-Metall-Charge-Transfer die vorliegende Blaufärbung der Schicht. [Holl2007]

4.3.2 CVD-Abscheidung ausgehend von 1,1'-Bis(acetylcyclopentadienyl)ruthenium ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3\text{)}_2\text{Ru}$ (**21**)

Die Abscheidung von Ruthenium basierend auf **21** erfolgte in zwei Versuchen.

Die zuvor durchgeführten TG- und DSC-Untersuchungen weisen die in Abb. 4.20 gezeigten Verläufe auf. Wie schon bei Komplex **26** erscheint der Verlauf der TG-Kurve von Verbindung **21** eher auf die Sublimation der Verbindung als auf deren Zersetzung zurückzuführen. Dafür spricht der einheitliche Abfall der Kurve, der bei 164 °C beginnt und bis 310 °C anhält. Die Substanz **21** wird rückstandlos verdampft. Bei Heranziehen der DSC-Kurve erkennt man den Schmelzpunkt des Komplexes bei 152 °C. Bei 260 °C erscheint ein weiterer endothermer Peak, der dem Verdampfen des Komplexes zugeordnet werden kann.

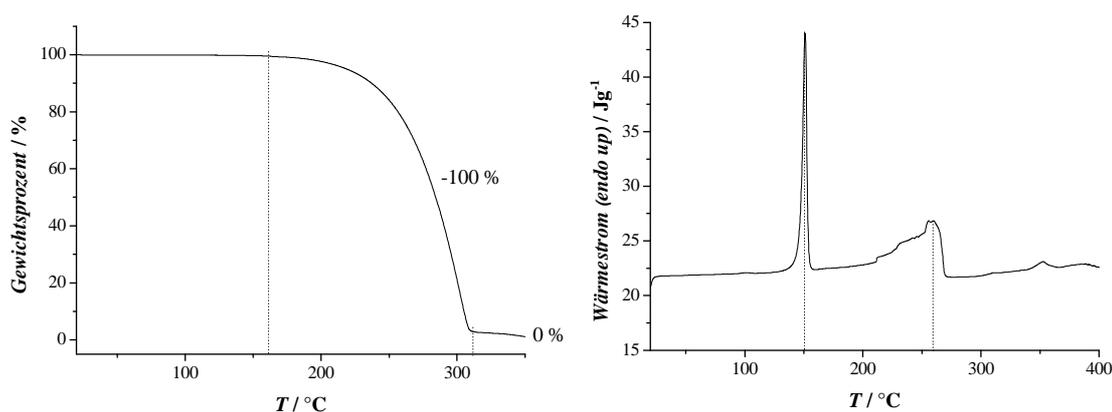


Abb. 4.20: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3\text{)}_2\text{Ru}$ (**21**) (Heizrata: 8 K min⁻¹; N₂-Atmosphäre).

Da mit **21** eine sehr stabile, durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Verbindung vorliegt, wurde der erste Versuch bei einer Ofentemperatur von $T_{Ofen} = 400\text{ °C}$ durchgeführt. Der Precursor wurde auf 110 °C erwärmt und bei einem Druck von $3,8 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ sowie einem N_2 -Strom von 18 sccm in den Reaktorraum transportiert. Hier zeigte sich nach 90 min noch keine Zersetzung des Precursors zu einer Ruthenium-Schicht, jedoch die Kondensation der Verbindung hinter dem Ofenbereich. Daher wurde die Temperatur des Ofens auf $T_{Ofen} = 500\text{ °C}$ erhöht. Nach weiteren 30 min und einer Erwärmung des Precursors auf 140 °C war der Precursor im Vorratsgefäß verbraucht. Der Versuch wurde beendet. Neben dem Sublimat im hinteren Bereich des Ofenrohres und in der Kühlfalle wurde ein leichter Rutheniumfilm auf den Wafern ausgemacht.

Beide zur Abscheidung verwendeten Proben waren Randstücke des Ausgangswafers. Wie erwartet, konnte bei den Analysen im ZfM der TU Chemnitz keine Verringerung des Schichtwiderstandes gemessen werden, sondern eher eine leichte Erhöhung von $R_{Substrat} = 14,2\ \Omega$ auf $R_{gesamt} = 17,0\ \Omega$. Dies könnte auf enthaltene Verunreinigungen nicht-metallischer Art zurückzuführen sein. Rein optisch sehen die Proben unverändert gegenüber einem unbeschichteten Wafer mit 40 nm TiN aus. Dies wird durch die REM-Analysen bestätigt. Auf beiden Proben werden nur sehr vereinzelte Partikel beobachtet (Abb. 4.21). Aus diesem Grund wurden keine weiteren Analysen an den Proben durchgeführt.

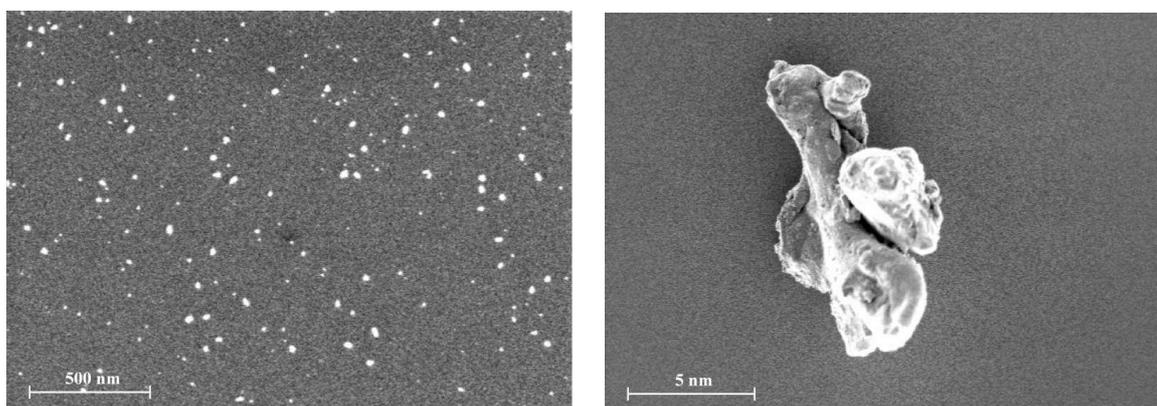


Abb. 4.21: REM-Oberflächenaufnahme von mit $(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{COCH}_3)_2\text{Ru}$ (**21**) erzeugten Partikeln ($T_{Ofen} = 500\text{ °C}$).

Bei einem zweiten CVD-Versuch mit **21** wurde eine Ofentemperatur von $T_{Ofen} = 540\text{ °C}$ gewählt. Ansonsten herrschten die gleichen Bedingungen wie beim ersten Versuch.

Trotz eines Ru-Films im Ofenrohr konnte auf den Substraten nur eine noch geringere Anzahl an Ru-Körnern bestimmt werden. Weitere Analysen wurden nicht durchgeführt.

Gründe für die trotz des hohen Dampfdruckes der Verbindung sehr geringe Abscheidung können die Stabilität der Verbindung **21** sein. Das Fehlen eines Co-Reaktanden erschwerte die Zersetzung von **21** zusätzlich.

4.3.3 CVD-Abscheidung ausgehend von 1,1'-Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-ruthenium ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ru}$ (**23**)

Durch Einführung zweier Me_3Si -Gruppen an den Cyclopentadienylringen des Ruthenocens konnte die Flüchtigkeit der Verbindung erhöht werden (vgl. Abschnitt 3.2), resultierend in einer höheren thermischen Stabilität des Precursors.

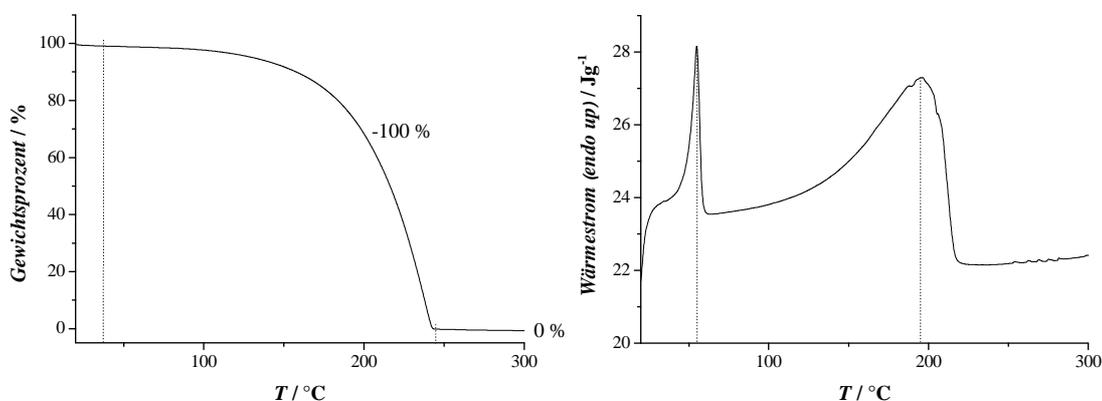


Abb. 4.22: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ru}$ (**23**) (Heizrate: 8 K min^{-1} ; N_2 -Atmosphäre).

Die Substanz **23** verdampft rückstandsfrei bis zu einer Temperatur von 245 °C (Abb. 4.22). Die Zersetzung des Komplexes **23** kann hierbei nicht beobachtet werden. Bei Auswertung der DSC erkennt man bei 55 °C den Schmelzpunkt und die endotherme Verdampfung mit deren Maximum bei 196 °C .

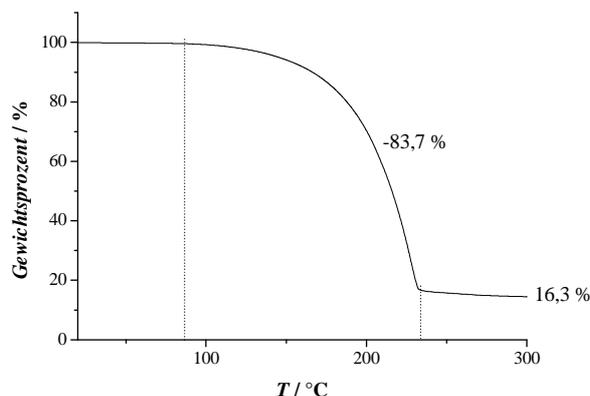
Die CVD-Versuche fanden bei 440 °C , 530 °C und 640 °C statt. Bei allen Versuchen konnte keine Abscheidung auf den Wafern beobachtet werden. Bei einem Innendruck von $p = 4 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ und $T = 100\text{ °C}$ im Precursorgefäß sublimierte die Verbindung vollständig und kristallisierte hinter dem Ofen an den Wänden der Quarzröhren bis hinein in die Kühlfalle wieder aus. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten die Kristalle der Ausgangsverbindung **23** zugeordnet werden.

4.3.4 CVD-Abscheidung ausgehend von (1,3-Cyclohexadien)(Toluol)-ruthenium (η^4 -1,3-C₆H₈)(η^6 -C₇H₈)Ru (**28**)

Es war bereits bekannt, dass Analoga des vorliegenden Precursors gute Abscheideergebnisse in einer vertikalen CVD-Anlage erzielten. [Schn2005, Choi2002, Kim2003]

Diplom-Chemikerin Ilona Jipa aus der Arbeitsgruppe Professor Dr. Ullrich Zenneck, Universität Erlangen, synthetisierte die Verbindung **28**. Das Herausragende ist, dass es sich hierbei um eine Verbindung mit Ruthenium in der Oxidationsstufe 0 handelt. Die Liganden werden bei der CVD nicht zersetzt und können in der Kühlfalle aufgefangen werden. Aufgrund dieser Tatsache sind theoretisch nur sehr wenige bis keine Kohlenstoff-Verunreinigungen in der Schicht zu erwarten.

Verbindung **28** ist sehr flüchtig [Schn2007] und ermöglicht eine Abscheidung bei bereits 450 °C ohne ein zusätzliches Erwärmen des Precursorgefäßes (22 °C; RT). Ähnlich der bereits besprochenen Rutheniumprecursoren, sublimiert auch **28**. Wie in *Abb. 4.23* ersichtlich, so ist das Verdampfen des Komplexes bei 240 °C beendet. Der Massenverlust der Verbindung auf nur 16,3 % der Ausgangsmasse ist nicht nur mit einem Abspalten der Neutralliganden zu erklären. Die Gesamtmasse an Ruthenium im Precursor liegt bei 36,9 %. Daran ist erkennbar, dass ein Großteil der Substanz vor ihrer Zersetzung verdampft.



*Abb. 4.23: Thermogravimetrische Messung von (η^4 -1,3-C₆H₈)(η^6 -C₇H₈)Ru (**28**).*

Die Zersetzung (*Abb. 4.23*) ist nicht durch eine Reduktion des Ru⁰ bestimmt. Sie folgt den unter Abschnitt 1.2.1 beschriebenen Mechanismen und Abläufen.

Bei $T_{Ofen} = 450$ °C und $p = 3,8 \cdot 10^{-2}$ mbar wird der Precursor in der Vorlage bereits nach 10 min deutlich weniger. Standardmäßig ist der N₂-Strom auf 18 sccm eingestellt. Der entstehende glänzende Rutheniumfilm im beheizbaren Ofenbereich und auf den Substraten

nimmt deutlich zu. Etwa 90 min nach Starten des Versuches war der komplette Precursor aus der Vorlage sublimiert und der Versuch wurde beendet.

Die nachfolgenden Untersuchungen am ZfM der TU Chemnitz ergaben das Vorhandensein einer leitenden Schicht, die laut EDX-Analyse zu mehr als 54 % aus Ruthenium und relativ viel Kohlenstoff besteht. Normiert man den Wert neu, ohne Si, Ti und N aus dem Substrat mit einzubeziehen, so erhöht sich dieser Anteil auf 78 % Ru und 21 % C (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Element-Anteile nach Auswertung der EDX-Messung für eine mit $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (28) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 450\text{ °C}$; $E = 10\text{ keV}$; Gew.-% - Gewicht in %).

Element	Si	C	Ru	N	Ti	O	Gesamt
Anteil / Gew.-% (unnormiert)	22,8	14,8	54,5	2,2	4,7	1,0	100,0
Anteil / Gew.-% (normiert)	–	21,1	77,5	–	–	1,4	100,0

Bei den gegebenen Abscheidebedingungen wurde eine Schichtdicke von $d_{\text{Schicht}} = 152\text{ nm}$ erreicht (vgl. Abb. 4.24). Der Schichtwiderstand der Probe sank von $R_{\text{Substrat}} = 14,2\ \Omega$ auf $R_{\text{gesamt}} = 10,6\ \Omega$. Nach der Berechnung des spezifischen Widerstandes der Schicht ergab sich der Wert $\rho_{\text{Schicht}} = 612\ \mu\Omega\text{cm}$, der aufgrund des hohen Anteils an Kohlenstoff weit vom Bulk-Wert abweicht.

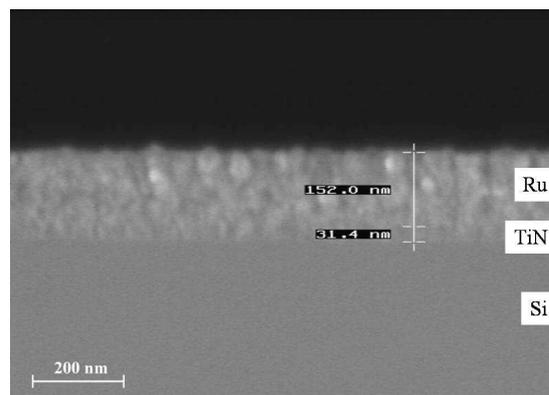


Abb. 4.24: REM-Querschnittsaufnahme einer mit $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (28) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 450\text{ °C}$).

Zieht man nun die REM-Aufnahmen hinzu, so kann man erkennen, dass eine geschlossene Schicht an einheitlich kleinen Körnern (Durchmesser max. 46 nm) vorliegt. Diese sind zum Teil miteinander verwachsen, bedecken die Oberfläche aber gleichmäßig (Abb. 4.25).

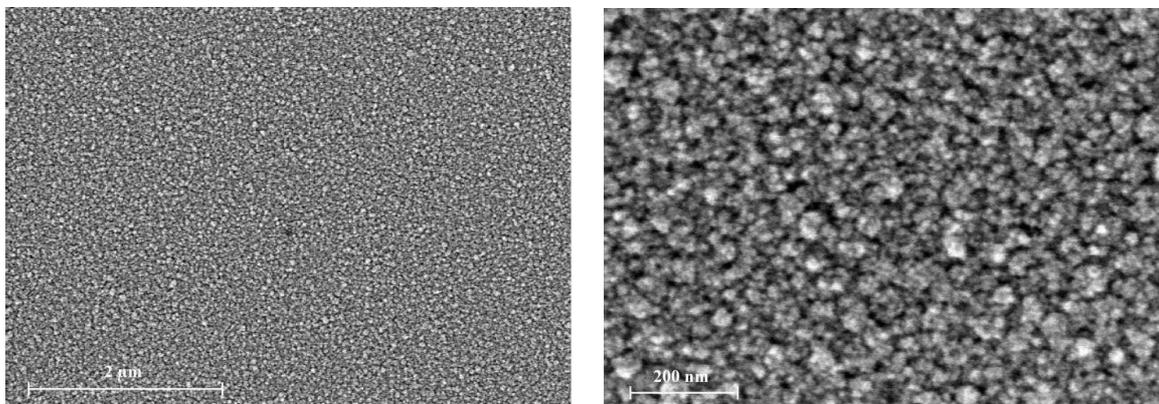


Abb. 4.25: REM-Oberflächenaufnahme einer mit $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (**28**) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$).

Durchgeführte XPS-Messungen ergaben die in Tab. 4.4 aufgezeigten Atomverhältnisse.

Tab. 4.4: Element-Anteile nach Auswertung der XPS -Messung für eine mit $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (**28**) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$; Gew.-% - Gewicht in %).

Element	C	N	O	F	P	Ru	Gesamt
Anteil / Gew.-% (vor Sputtern)	65,0	2,7	15,6	0,4	0,0	16,3	100,0
Anteil / Gew.-% (nach Sputtern)	0,0	3,7	0,0	0,0	0,2	96,1	100,0

Das Signal des Rutheniums bei $E = 485\text{ eV}$ verschiebt sich kaum durch das Sputtern der Schicht. Des Weiteren weist die Lage des Signals auf Ru–Ru-Bindungen hin, nicht auf Ru–O. Auch verschwindet der Anteil des Sauerstoffs nach dem Sputtern vollständig. Aufgrund der Analogie zum Kohlenstoff, deutet dies auf eine nur oberflächliche Anlagerung von Wasser und Kohlenwasserstoffen hin. Eine geringe Oxidation des Rutheniums an der Oberfläche kann indes nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Zum Optimieren der Bedingungen wurde ein zweiter CVD-Versuch bei 350 °C durchgeführt. Die bei ansonsten gleichen Bedingungen entstandene Schicht, ist ebenfalls glänzend, jedoch dünner (~ 60 nm), da eine geringere Precursormenge eingesetzt wurde.

Auch hier wurde der Versuch nach 90 min beendet. Die erhaltenen Schichten sind ähnlich wie die in Abb. 4.25 gezeigte und mit **28** bei 450 °C erzeugte Schicht (Abb. 4.25 und Abb. 4.26).

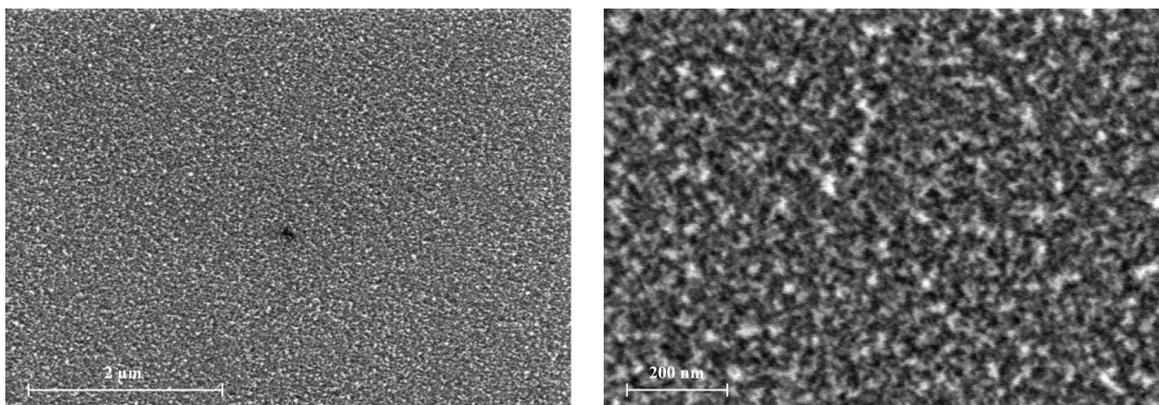


Abb. 4.26: REM-Oberflächenaufnahme einer mit $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (**28**) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 350$ °C).

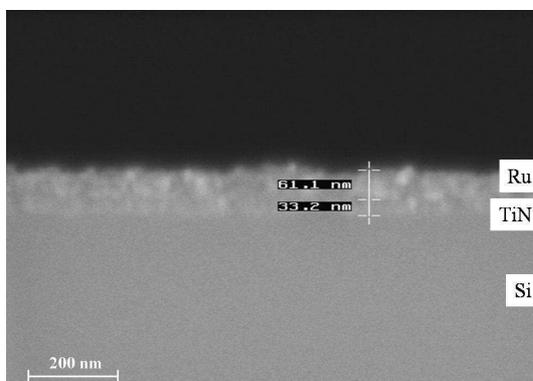


Abb. 4.27: REM-Querschnittsaufnahme einer mit $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (**28**) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 350$ °C).

Messungen des Widerstandes ergab $R_{ges} = 10,2 \Omega$. Nach Einbeziehen der Schichtdicke ($d_{Schicht} = 61,1$ nm) in die Berechnungen wurde ein spezifischer Widerstand $\rho_{Schicht} = 309,0 \mu\Omega\text{cm}$ erhalten. Damit ist noch immer nicht der Bulk-Wert des Rutheniums erreicht. Der Grund hierfür ist möglicherweise in den enthaltenen Verunreinigungen zu finden (laut EDX: Kohlenstoff, Stickstoff; laut XPS: Stickstoff). Vermutlich handelt es sich beim Stickstoff um An- und Einlagerungen molekularen Stickstoffes aus dem verwendeten Trägergas während der Abscheidung.

Aus den Ergebnissen der EDX-Analyse wurde deutlich, dass der Rutheniumgehalt der Probe mit 14,3 % (mit Normierung ohne Silizium, Stickstoff und Titan 59,6 %) niedriger ist als der auf den Substraten der ersten Abscheidung. Da die Schicht bei der zweiten Abscheidung dünner ist (vgl. *Abb. 4.27*), wird ein höherer Anteil an Elementen gefunden, die im Ausgangssubstrat vorhanden sind.

Tab. 4.5: Element-Anteile nach Auswertung der EDX-Messung für eine mit $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (28) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 350$ °C; $E = 10$ keV; Gew.-% - Gewicht in %).

Element	Si	C	Ru	N	Ti	Gesamt
Anteil / Gew.-% (unnormiert)	58,6	9,7	14,3	9,3	8,1	100,0
Anteil / Gew.-% (normiert)	–	40,4	59,6	–	–	100,0

Möglicherweise ist der hohe Anteil an Silizium auch auf die hohe Anregungsenergie von $E = 10$ keV zurückzuführen, was die Anregungsbirne tief in das untenliegende Substrat vorantreibt und letztlich dieses analysiert. Je dünner die Schicht ist, desto eher tritt dieses Phänomen auf (vgl. *Abb. 4.11*). Eine geringere Anregungsenergie würde die Anteile an Silizium und Titan wesentlich reduzieren.

Die Auswertung der XPS-Messungen an den Wafern ergab jedoch sehr ähnlich Ergebnisse wie bei der Abscheidung bei $T = 450$ °C (vgl. *Tab. 4.4* und *Tab. 4.6*).

Tab. 4.6: Element-Anteile nach Auswertung der XPS-Messung für eine mit $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (28) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 350$ °C; Gew.-% - Gewicht in %).

Element	C	N	O	F	P	Ru	Gesamt
Anteil / Gew.-% (vor Sputtern)	72,3	1,3	10,5	0,1	0,2	15,5	100,0
Anteil / Gew.-% (nach Sputtern)	0,0	1,1	0,0	0,1	0,0	98,8	100,0

Auch hier wird nur von einer oberflächlichen Oxidierung des Rutheniums ausgegangen. Das Signal des Sauerstoffes bei $E = 530$ eV verschwindet nach dem Sputtern gänzlich (Abb. 4.28). Es wird keine Verschiebung des Ruthenium-Peaks bei 485 eV nach dem Sputtern beobachtet, d. h. die Oxidationszahl des Rutheniums in der Schicht verändert sich nicht. Wie bereits erwähnt, ist die Unterscheidung von Ru und RuO nur schwer möglich. Da aber kein Sauerstoff nach dem Sputtern in der Schicht nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Signal bei 484 eV um metallisches Ru handelt.

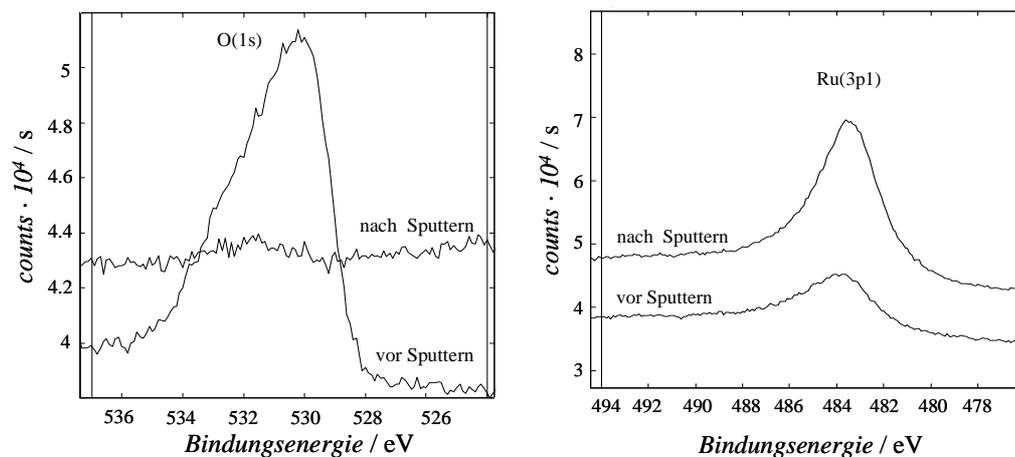


Abb. 4.28: XPS-Signale für Sauerstoff O(1s) und Ru(3p1) ausgehend von $(\eta^4-1,3-C_6H_8)(\eta^6-C_7H_8)Ru$ (28) abgeschiedenen Schicht vor und nach Sputterreinigung.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Apparaturen

Es wurden konventionelle Glasapparaturen oder Schlenkkolben verwendet. Sofern nötig, wurden die Apparaturen unter Verwendung eines Heißluftföns ausgeheizt, mehrmals im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff (O_2 -Entfernung: CuO-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen; H_2O -Entfernung: Molekularsieb 4 Å, Fa. Aldrich) gespült.

Lösungsmittel

Sofern notwendig wurden die Reaktionen in frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei kamen vor der Destillation die folgenden Trocknungsmittel zum Einsatz:

Dichlormethan	P_2O_5
Diethylether	Natrium / Benzophenon
Ethanol	Natrium
<i>n</i> -Hexan	Natrium
<i>n</i> -Pentan	Calciumhydrid
Tetrahydrofuran	Natrium
Toluol	Natrium

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs AC 250 der Fa. Bruker (^1H -NMR: 250,130 MHz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 62,895 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 101.255 MHz) aufgenommen. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung der ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren δ in ppm beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf den internen Standard

durch das Lösungsmittel CDCl_3 (^1H : $\delta = 7.26$, ^{13}C : $\delta = 77.16$) relativ zu externem Tetramethylsilan. Weitere verwendete Lösungsmittel waren d_6 -Aceton (^1H : $\delta = 2.05$, ^{13}C : $\delta = 29.84$ und 206.26) und d_8 -Tetrahydrofuran (^1H : $\delta = 1.73$ und 3.58 , ^{13}C : $\delta = 25.40$; 67.60) (jeweils $\delta = 0$) relativ zu externem Tetramethylsilan. Für $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist 85 % H_3PO_4 ($\delta = 0$) der externe Standard. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen. Zur Zuordnung der Signale wurden zusätzlich HSQC-Experimente durchgeführt.

Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breites Singulett

IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet IR 200 Spektrometer (Feststoffe: KBr-Preßlinge; Öle: NaCl-Platten) aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen angegeben ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}). Die Intensitäten sind wie folgt abgekürzt: br = engl.: broad (breit); m = engl.: middle (mittel); s = engl.: strong (stark); w = engl.: weak (schwach); vs = engl.: very strong (sehr stark).

Elementaranalysen

Die CHN-Elementaranalysen wurden mit einem Gerät der Fa. Thermo Electron (Typ Flash) durchgeführt.

Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden an einem Gallenkamp (MFB 595 010 M) bestimmt. Die Substanzen wurden hierfür in Schmelzpunktkapillaren gefüllt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Datensammlung erfolgte mit einem Oxford Gemini S Diffraktometer mit Mo-K α - ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Die Präparation der Einkristalle erfolgte zum Schutz gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einem Perfluorpolyalkylether der Firma ABCR GmbH & Co KG (Viskosität 1600 cSt.). Alle Strukturen wurden entweder mit Hilfe der Patterson-Methode bzw. mittels direkter Methoden mit dem Programmpaket

SHELXTL-NT V5.1. gelöst. [SHELXS-91] Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F^2 . [SHELXL-97] Die Molekülbilder wurden unter Verwendung der Programme ORTEP-III und POVRay 3.6 erstellt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in ihren gefundenen Positionen anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Position und thermischen Parametern als sogenanntes „riding model“ verfeinert.

Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden an einem Perkin Elmer System Pyris TGA 6 mit einer konstanten Heizrate von $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ unter einem N_2 -Strom (1,0 sccm) durchgeführt.

Differenzkalorimetrie

Differenzkalorimetrische Untersuchungen wurden an einem Perkin Elmer System Pyris DSC 6 mit einer konstanten Heizrate von $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ unter einem N_2 -Strom (1,0 sccm) durchgeführt.

CVD-Experimente

Die CVD-Experimente wurden an einem horizontalen Glas-Heißwand-Reaktor mit einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt. Der Reaktor wurde mittels eines Rohr-Ofens (Fa. Horst) beheizt. Die Temperatur des Ofens konnte mit dem Kontrollgerät HAT 520 (Fa. Horst) eingestellt werden und wurde mit einem Thermoelement Typ GTH 1150 Digitalthermometer kalibriert. Der Precursor wurde in ein Glasbehältnis eingefüllt, der in direktem Kontakt mit dem Reaktorrohr steht. Das Precursorgefäß wurde mit einem Heizband erhitzt. Durch einen ständigen N_2 -Strom (18 sccm) konnte der damit entstehende Precursordampf in das Reaktorrohr getragen werden. Der N_2 -Strom wurde durch einen Massendurchflussregulator der Fa. MKS (Typ 247) eingestellt, welcher durch einen flexiblen Stahlschlauch mit der Anlage verbunden war. Die Druckkontrolle erfolgte mit einem Edwards Active Gauge, einer Kühlfalle und einer Turbomolekul- und einer Vorpumpe. Die Kühlfalle verhinderte das Eindringen von Chemikalien in die Pumpen.

Rasterelektronenmikroskop

Aufnahmen zur Bestimmung der Oberfläche und der Schichtdicke wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop des Typs "LEO 982 Digital Scanning Microscope" vorgenommen.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Elementzusammensetzungen einzelner Schichten wurden mittels des Programms "RÖNTEC EDR 288", installiert am "LEO 982" durchgeführt.

Schichtwiderstand

Schichtwiderstandsmessungen wurden mit dem automatischen Vierspitzen-Widerstandsmessgerät "Prometrix Omnimap RS35c" ausgeführt.

Reagentien

Folgende Reagentien wurden über verschiedene Firmen bezogen, gegebenenfalls getrocknet, destilliert oder sublimiert:

H(acac); [RuCl₃ · x H₂O]; P(OMe)₃; PEt₃; P(ⁿBu)₃; H(pico); H(pyac) · HCl; Me₃SiCl; Et₃N; ⁿBuLi; ^tBuLi.

Folgende Reagentien wurden, wie in den Referenzen angegeben, dargestellt:

[CuCl] (1)	[Heyn1999]
H(impe) (H7)	[Litv2005]
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru (19)	[Vitu1980, Künd2004]
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ COCH ₃)Ru (20)	[Raus1959]
(η^5 -C ₅ H ₄ COCH ₃) ₂ Ru (21)	[Raus1959]
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Ru (22)	[Smit2002]
Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium (26)	[Erns1983]
Bis-(η^5 -4-methylpenten-2-onyl)-ruthenium (27)	[Schm1991]
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₃ CO ₂ H)Ru (29)	[Wess1997]

5.2 Synthese des Iminopentenons

Die Synthese erfolgte analog einer Vorschrift zur Synthese von β -Amino- α,β -ungesättigter Ester ausgehend von β -Ketoestern.

Hierzu wurden 1,95 mL (20 mmol) Acetylaceton in MeOH gelöst und anschließend mit 1,56 g (20 mmol) Ammoniumcarbammat zur Reaktion gebracht. Die Mischung wird gerührt, bis alle Feststoffe gelöst sind (~ 45 min). Anschließend wird das Lösungsmittel im Membranpumpen-Vakuum entfernt. Das Produkt liegt anschließend als hellgelbe Kristalle vor.

Die Charakterisierung und Identifizierung erfolgte im Vergleich mit Literaturdaten.

Summenformel	C_5H_9O .
Molgewicht	$99,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Ausbeute	1,32 g (13,31 mmol, 66 %).

5.3 Synthesen Kupferhaltiger Verbindungen

5.3.1 Darstellung von Bis(trimethoxyphosphan)kupfer(I)acetylacetonat ([$(P(OMe)_3)_2Cu(acac)$]) (10)

Zu einer Suspension aus 2,23 g (20,21 mmol) Kupfer(I)chlorid (**1**) in 30 mL Diethylether wurden bei 0 °C langsam 4,78 mL (40,42 mmol) Trimethoxyphosphan getropft. Die Zugabe einer Suspension aus 2,79 g (20,21 mmol) Kaliumacetylacetonat in Diethylether erfolgte innerhalb von 10 min bei 0 °C. Man ließ das Gemisch auf 25 °C erwärmen und 4 h rühren. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Membranpumpen-Vakuum entfernt. Zu dem verbliebenen Rückstand wurden 50 mL *n*-Pentan gegeben und das Reaktionsgemisch per Kanüle filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Membranpumpen-Vakuum verblieb das Produkt als gelbes Öl. Ausbeute: 7,62 g (18,55 mmol, 92 % bez. auf **1**).

Summenformel	$C_{11}H_{25}CuO_8P_2$.
Molgewicht	$410,80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	4,77 (s, 1 H, CH, acac); 3,30 (d, $J_{\text{PH}} = 12,16$ Hz, 18 H, OCH_3); 1,51 (s, 6 H, CH_3 , acac).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	188,7 (CO); 97,1 (CH, acac); 49,8 (CH_3 , $J_{\text{PC}} = 4,80$ Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$); 27,9 (CH_3 , acac).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	122,5 (s).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3066 (w); 2949 (m; ν_{CH_3}); 2842 (m); 1600 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1510 (s); 1456 (m); 1402 (s); 1359 (w); 1247 (m); 1185 (m); 1014 (vs; $\nu_{\text{P-O}}$); 916 (m); 779 (s); 744 (s); 651 (w); 546 (m); 521 (m).
TG	Beginn 1. Stufe: $T = 50$ °C (100 %); Ende 1. Stufe / Beginn 2. Stufe: $T = 210$ °C (24,9 %); Ende 2. Stufe: $T = 250$ °C (10,7 %).
DSC	Peak 1: $T = 164$ °C ($\Delta H = -14,15$ J·g $^{-1}$); Peak 2: $T = 222$ °C ($\Delta H = 21,59$ J·g $^{-1}$).

5.3.2 Darstellung von Tris(triethylphosphan)kupfer(I)acetylacetonat ([$(\text{PEt}_3)_3\text{Cu}(\text{acac})$]) (**11**)

Komplex **11** wurde analog zu **10** synthetisiert. Hierfür wurden 0,80 g (8,08 mmol) Kupfer(I)chlorid (**1**) mit 24,00 mL (1 M in Thf, 24,24 mmol) Triethylphosphan und 1,12 g (8,08 mmol) Kaliumacetylacetonat zur Reaktion gebracht. Nach einer analogen Aufarbeitung konnte das Produkt als gelbes Öl isoliert werden. Ausbeute: 3,91 g (7,56 mmol, 93 % bez. auf **1**).

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{52}\text{CuO}_2\text{P}_3$.
Molgewicht	517,13 g·mol $^{-1}$.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	4,84 (s, 1 H, CH, acac); 1,64 (s, 6 H, CH_3 , acac); 1,38 (m, 18 H, CH_2 , CH_2CH_3); 0,93 (m, 27 H, CH_3 , CH_2CH_3).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	187,9 (CO); 96,6 (CH, acac); 28,6 (CH_3 , acac); 16,8 (CH_2CH_3); 8,1 (CH_2CH_3).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	-6,98 (s).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3063 (w); 2965 (m; ν_{CH_3}); 2934 (m); 2904 (m); 2878 (m); 2204 (m); 1599 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1508 (s); 1458 (m; $\nu_{\text{P-C}}$); 1402 (s); 1356 (w);

1239 (m); 1197 (w); 1158 (w); 1095 (w); 1034 (m); 1009 (m);
908 (vs); 764 (s).

TG

Beginn 1. Stufe: $T = 20\text{ °C}$ (100 %);

Ende 1. Stufe / Beginn 2. Stufe: $T = 234\text{ °C}$ (22,0 %);

Ende 2. Stufe: $T = 345\text{ °C}$ (17,0 %).

5.3.3 Darstellung von Bis(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(I)iminopentenolat ([(P^{*n*}Bu)₃Cu(impe)] (12)

Zu einer Suspension aus 0,49 g (5,00 mmol) Kupfer(I)chlorid (**1**) in 20 mL CH₂Cl₂ wurden bei 0 °C 2,46 mL (10,00 mmol) Tri-*n*-butylphosphan zugetropft. Eine Lösung von 0,50 g (5,00 mmol) 4-Iminopentan-2-on in 20 mL CH₂Cl₂ wurde mit 0,70 mL (5,00 mmol) Triethylamin versetzt. Diese zweite Reaktionsmischung wurde dann bei 0 °C zu der ersten gegeben. Nach Erwärmen auf 25 °C und 2 h Rühren wurden 10 mL der flüchtigen Bestandteile im Membranpumpen-Vakuum entfernt und 10 mL Ethanol zugesetzt. Nach Filtration durch eine Kanüle und Einengen der flüchtigen Bestandteile im Membranpumpen-Vakuum verbleibt das Produkt als gelbes Öl. Ausbeute: 1,90 g (3,35 mmol, 67 % bez. auf **1**).

Summenformel	C ₂₉ H ₆₂ CuNOP ₂ .
Molgewicht	566,30 g·mol ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃)	9,53 (s, 1 H, NH); 5,86 (s, 1 H, OH); 4,80 (s, 1 H, CH); 1,82 (s, 3 H, CH ₃); 1,75 (s, 3 H, CH ₃); 1,21 (m, 36 H, P(CH ₂) ₃ CH ₃); 0,74 (t, $J_{\text{PH}} = 7,0\text{ Hz}$, 18 H, P(CH ₂) ₃ CH ₃).
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	195,6 (CO ^{impe}); 161,6 (CN ^{impe}); 94,9 (CH ^{impe}); 53,3 (CH ₃ ^{impe}); 28,8 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 26,6 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 24,3 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 21,7 (CH ₃ ^{impe}); 13,5 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃).
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	-21,57 (s).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	3317 (m; $\nu_{\text{N-H}}$); 3165 (m); 2957 (s; ν_{CH_3}); 2930 (s); 2871 (s); 2730 (w); 1625 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1537 (s); 1463 (s; $\nu_{\text{P-C}}$); 1417 (m); 1378 (m); 1352 (m); 1281 (m); 1189 (m); 1094 (m); 1052 (m); 1009 (m); 970 (m); 898 (m).
TG	Beginn 1. Stufe: $T = 50\text{ °C}$ (100 %);

Ende 1. Stufe: $T = 340\text{ °C}$ (12,8 %);
 Beginn 2. Stufe: $T = 463\text{ °C}$ (12,7 %);
 Ende 2. Stufe: $T = 533\text{ °C}$ (9,1 %).
 DSC Peak 1: $T = 250\text{ °C}$ ($\Delta H = 21,92\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.3.4 Darstellung von Tris(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(I)iminopentanolat ($[(P^iBu)_3Cu(impe)]$) (13)

Komplex **13** wurde analog zu **12** synthetisiert. Hierfür wurden 0,13 g (1,36 mmol) Kupfer(I)chlorid (**1**) mit 1,00 mL (4,06 mmol) Tri-*n*-butylphosphan, 0,13 g (1,36 mmol) 4-Iminopenten-2-on und 0,38 mL (2,71 mmol) Triethylamin zur Reaktion gebracht. Nach einer entsprechenden Aufarbeitung konnte das Produkt als gelbes Öl isoliert werden. Ausbeute: 0,71 g (0,91 mmol, 67 % bez. auf **1**).

Summenformel	$C_{41}H_{89}CuNOP_3$.
Molgewicht	$768,62\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
1H -NMR ($CDCl_3$)	9,56 (s, 1 H, <i>NH</i>); 6,03 (s, 1 H, <i>OH</i>); 4,81 (s, 1 H, <i>CH</i>); 1,84 (s, 3 H, <i>CH</i> ₃); 1,78 (s, 3 H, <i>CH</i> ₃); 1,29 (m, 54 H, $P(CH_2)_3CH_3$); 0,76 (m, 27 H, $P(CH_2)_3CH_3$).
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$)	195,8 (CO^{impe}); 161,7 (CN^{impe}); 95,0 (CH^{impe}); 52,9 (CH_3^{impe}); 28,9 ($PCH_2CH_2CH_2CH_3$); 26,6 ($PCH_2CH_2CH_2CH_3$); 24,7 ($PCH_2CH_2CH_2CH_3$); 21,9 (CH_3^{impe}); 13,5 ($PCH_2CH_2CH_2CH_3$).
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$)	-24,14 (s).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3306 (m; ν_{N-H}); 3166 (w); 2957 (s; ν_{CH_3}); 2930 (s); 2871 (s); 2732 (w); 2197 (w); 1622 (m; $\nu_{C=O}$); 1537 (m); 1463 (m; ν_{P-C}); 1419 (w); 1378 (w); 1352 (w); 1287 (w); 1205 (w); 1189 (w); 1159 (w); 1093 (w); 1051 (w); 1007 (w); 969 (w); 923 (m); 908 (m); 731 (m); 642 (w).
TG	Beginn 1. Stufe: $T = 37\text{ °C}$ (100 %); Ende 1. Stufe / Beginn 2. Stufe: $T = 356\text{ °C}$ (9,4 %); Ende 2. Stufe: $T = 492\text{ °C}$ (6,7 %).
DSC	Peak 1: $T = 217\text{ °C}$ ($\Delta H = 20,81\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.3.5 Darstellung von Bis(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(I)picolinat ($[(P^nBu_3)_2Cu(pico)]$) (14)

Zu einer Suspension aus 0,49 g (5,00 mmol) Kupfer(I)chlorid (**1**) in 20 mL CH_2Cl_2 wurden 2,50 mL (10 mmol) Tri-*n*-butylphosphan bei 0 °C tropfenweise gegeben. 0,62 g (5,00 mmol) Picolinsäure wurden in 20 mL CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0,70 mL (5,00 mmol) Triethylamin versetzt. Diese Mischung wurde dann bei 0 °C langsam zu der ersten gegeben. Nach 2-stündigem Rühren bei 25 °C wurden 10 mL der flüchtigen Bestandteile im Membranpumpen-Vakuum entfernt und das Gemisch mit 10 mL Ethanol versetzt. Die Filtration mittels einer Kanüle und das vollständige Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Membranpumpen-Vakuum ergab das Produkt als gelbes Öl. Ausbeute: 3,4 g (5,76 mmol, 68 % bez. auf **1**).

Summenformel	$C_{30}H_{58}CuNO_2P_2$.
Molgewicht	590,29 $g \cdot mol^{-1}$.
1H -NMR ($CDCl_3$)	8.31 (m, 2 H, CH_{arom}); 7.69 (t, $J_{HH} = 7,55$ Hz, 1 H, CH_{arom}); 7.26 (m, 1 H, CH_{arom}); 1.19 (m, 36 H, $P(CH_2)_3CH_3$); 0,71 (m, 18 H, $P(CH_2)_3CH_3$).
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$)	167.5 (CO); 152.2 (C_{arom}); 147.4 (C); 136.9 (C_{arom}); 125.2 (C_{arom}); 125.0 (C_{arom}); 27.8 ($PCH_2CH_2CH_2CH_3$); 25.4 ($PCH_2CH_2CH_2CH_3$); 23.5 ($PCH_2CH_2CH_2CH_3$); 13.6 ($PCH_2CH_2CH_2CH_3$).
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$)	-21.43 (s).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3367 (s_{br} ; ν_{COO^-}), 3060 (m; ν_{Aryl-H}), 2959 (s; ν_{CH_3}), 2927 (s), 2866 (s), 2743 (m), 2540 (w), 1936 (w), 1624 (s), 1591 (s; $\nu_{C=O}$), 1563 (s), 1460 (s; ν_{P-C}), 1414 (s), 1375 (s; $\nu_{C=O}$), 1302 (m), 1237 (m), 1206 (m), 1148 (m), 1093 (s), 1050 (s), 1012 (m), 969 (m), 905 (s), 836 (m), 758 (s), 703 (s).
TG	Beginn 1. Stufe: $T = 20$ °C (100 %); Ende 1. Stufe: $T = 247$ °C (24,6 %); Beginn 2. Stufe: $T = 292$ °C (24,4 %); Ende 2. Stufe: $T = 379$ °C (10,4 %).
DSC	Peak 1: $T = 215$ °C ($\Delta H = -87,68$ $J \cdot g^{-1}$); Peak 2: $T = 313$ °C ($\Delta H = -13,70$ $J \cdot g^{-1}$);

Peak 3: $T = 355 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H = -45,13 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.3.6 Darstellung von Tris(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(I)picolinat ((P^{*n*}Bu₃)₃Cu(pico)) (15)

Komplex **15** wurde analog zu **14** synthetisiert. Dafür wurden 0,49 g (5,00 mmol) Kupfer(I)chlorid (**1**) in 20 mL CH₂Cl₂ mit 3,75 mL (15 mmol) Tri-*n*-butylphosphan, 0,62 g (5,00 mmol) Picolinsäure in 20 mL CH₂Cl₂ und 0,70 mL (5,00 mmol) Triethylamin zur Reaktion gebracht. Die nachfolgende Aufarbeitung ergab den Titelkomplex als gelbes Öl. Ausbeute: 2,79 g (3,52 mmol, 70 % bez. auf **1**).

Summenformel	C ₄₂ H ₈₅ CuNO ₂ P ₃
Molgewicht	792,60 g·mol ⁻¹
¹ H-NMR (CDCl ₃)	8.36 (s, 1 H, CH _{arom}); 8.31 (d, $J_{\text{HH}} = 2,8 \text{ Hz}$, 1 H, CH _{arom}); 7.76 (t, $J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$, 1 H, CH _{arom}); 7.32 (t, $J_{\text{HH}} = 5,5 \text{ Hz}$, 1 H, CH _{arom}); 1.40 (m, 54 H, P(CH ₂) ₃ CH ₃); 0,57 (m, 27 H, P(CH ₂) ₃ CH ₃).
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	167.5 (CO); 152.5 (C _{arom}); 147.8 (C); 137.2 (C _{arom}); 125.8 (C _{arom}); 125.3 (C _{arom}); 27.1 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 25.6 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 24.6 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 13.8 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃).
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	-23.94 (s).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	3042 (w; $\nu_{\text{Aryl-H}}$); 2928 (vs; ν_{CH_3}); 2736 (w); 1908 (w); 1702 (m); 1636 (s); 1591 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1562 (s); 1463 (s; $\nu_{\text{P-C}}$); 1416 (m); 1377 (m; $\nu_{\text{C=O}}$); 1344 (s); 1298 (m); 1235 (m); 1093 (m); 1046 (m); 905 (s); 754 (s); 725 (s); 703 (s).
TG	Beginn 1. Stufe: $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (100 %); Ende 1. Stufe: $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ (23,4 %); Beginn 2. Stufe: $T = 286 \text{ }^\circ\text{C}$ (23,0 %); Ende 2. Stufe: $T = 379 \text{ }^\circ\text{C}$ (10,9 %).
DSC	Peak 1: $T = 78 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 2,70 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 2: $T = 207 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 25,83 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 3 = $332 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H = -35,30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 4 = $357 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H = -83,52 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.3.7 Darstellung von Bis(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(I)-2-(pyridin-2-yl)acetat ([(P^n Bu₃)₂Cu(pyac)] (16)

Komplex **16** wurde analog zu **14** synthetisiert. Hierfür wurden 0,25 g (2,50 mmol) Kupfer(I)chlorid (**1**) mit 1,24 mL (5,00 mmol) Tri-*n*-butylphosphan, 0,43 g (2,50 mmol) 2-(Pyridin-2-yl)essigsäure-Hydrochlorid und 0,70 mL (5,00 mmol) Triethylamin umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung konnte der Titelkomplex als gelbes Öl isoliert werden. Ausbeute: 1,28 g (2,13 mmol, 85 % bez. auf **1**).

Summenformel	C ₃₁ H ₆₀ CuNO ₂ P ₂ .
Molgewicht	604,31 g·mol ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃)	8,40 (d, $J_{\text{HH}} = 4,9$ Hz, 1 H, CH _{arom}); 7,48 (t, $J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz 1 H, CH _{arom}); 7,07 (d, $J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz 1 H, CH _{arom}); 7,00 (m, 1 H, CH _{arom}); 2,38 (s, 2 H, CH ₂); 1,25 (m, 36 H, P(CH ₂) ₃ CH ₃); 0,74 (m, 18 H, P(CH ₂) ₃ CH ₃).
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	158,1 (CO); 148,8 (C _{arom}); 126,0 (C); 123,0 (C _{arom}); 120,4 (C _{arom}); 26,7 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 23,9 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 23,6 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 13,7 (PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃).
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃)	-23,05 (s).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	3680 (w); 3400 (w); 2957 (s; ν_{CH_3}); 2930 (s); 2871 (s); 2731 (w); 1598 (m; $\nu_{\text{C=O}}$); 1463 (s; $\nu_{\text{P-C}}$); 1415 (m); 1378 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1343 (w); 1301 (w); 1274 (w); 1206 (m); 1093 (m); 1051 (m); 1006 (w); 969 (m); 730 (m); 653 (w).
TG	Beginn 1. Stufe: $T = 20$ °C (100 %); Ende 1. Stufe: $T = 344$ °C (11,5 %); Beginn 2. Stufe: $T = 418$ °C (10,5 %); Ende 2. Stufe: $T = 505$ °C (5,7 %).
DSC	Peak 1: $T = 247$ °C ($\Delta H = -24,29$ J·g ⁻¹); Peak 2: $T = 315$ °C ($\Delta H = -9,19$ J·g ⁻¹); Peak 3: $T = 343$ °C ($\Delta H = -26,83$ J·g ⁻¹).

5.3.8 Darstellung von Tris(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(I)-2-(pyridin-2-yl)acetat ($[(P^nBu)_3Cu(pyac)]$) (**17**)

Komplex **17** wurde analog zu **16** synthetisiert. Hierfür wurden 0,25 g (2,50 mmol) Kupfer(I)chlorid (**1**) mit 1,85 mL (7,50 mmol) Tri-*n*-butylphosphan, 0,43 g (2,50 mmol) 2-(Pyridin-2-yl)essigsäure Hydrochlorid und 0,70 mL (5,00 mmol) Triethylamin umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung konnte der Titelkomplex als gelbes Öl isoliert werden. Ausbeute: 1,01 g (1,25 mmol, 51 % bez. auf **1**).

Summenformel	$C_{43}H_{87}CuNO_2P_3$.
Molgewicht	$806,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	8,32 (m, 1 H, CH_{arom}); 7,40 (m, 1 H, CH_{arom}); 6,97 (m, 1 H, CH_{arom}); 6,92 (m, 1 H, CH_{arom}); 2,39 (s, 2 H, CH_2); 1,25 (m, 54 H, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 0,76 (m, 27 H, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	158,3 (CO); 149,1 (C_{arom}); 136,3 (C); 123,2 (C_{arom}); 120,7 (C_{arom}); 28,2 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 25,0 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 24,8 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 13,7 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	-23,25 (s).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3386 (w); 2930 (s; ν_{CH_3}); 2871 (s); 2731 (w); 1594 (m; $\nu_{\text{C=O}}$); 1463 (s; $\nu_{\text{P-C}}$); 1416 (m); 1378 (m; $\nu_{\text{C=O}}$); 1342 (w); 1300 (w); 1275 (w); 1206 (m); 1093 (m); 1051 (m); 1006 (w); 969 (m) 904 (m); 730 (s).
TG	Beginn 1. Stufe: $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ (100 %); Ende 1. Stufe: $T = 334 \text{ }^\circ\text{C}$ (12,5 %); Beginn 2. Stufe: $T = 449 \text{ }^\circ\text{C}$ (12,1 %); Ende 2. Stufe: $T = 517 \text{ }^\circ\text{C}$ (8,7 %).
DSC	Peak 1: $T = 254 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H = -1,86 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 2: $T = 311 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H = -2,45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 3: $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H = -26,43 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.4 Synthese Rutheniumhaltiger Verbindungen

5.4.1 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$ (**19**)

Die Darstellung von Ruthenocen erfolgte analog der Synthese von [Vitu1980, Künd2004]. 10 g (38,25 mmol) $[\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ (**18**) wurden in 250 mL EtOH gelöst und mit 50 mL (40,10 g; 0,61 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren portionsweise mit 26 g (0,40 mol) Zinkstaub versetzt. Daraufhin erhitzt sich das Reaktionsgemisch auf ~ 55 °C und es ergibt sich eine Verfärbung von dunkelbraun nach dunkelblau. Durch ständigen Stickstoffzustrom bei geöffneter Apparatur verhindert man das Aufbauen von Überdruck im Reaktionskolben und damit einhergehendes Überlaufen. Das Gemisch wird über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Membranpumpen-Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (6 x 75 mL) extrahiert. Das Extrakt wurde gesammelt und durch Filtration durch Alox mit Toluol als Eluat gereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Membranpumpen-Vakuum erhält man **19** als hellgelben Feststoff. Ausbeute: 8,5 g (36,8 mmol, 96 % bez. auf **18**).

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ru}$.
Molgewicht	$231,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
TG	Beginn: $T = 109$ °C (100 %); Ende: $T = 230$ °C (2,0 %).
DSC	Peak 1: $T = 202$ °C ($\Delta H = 258,25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 2: $T = 230$ °C ($\Delta H = 192,55 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.4.2 Darstellung von $1,1'-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ru}$ (**23**)

Zu einer Suspension von 1,70 g (7,35 mmol) **19** mit 2,72 mL (18,25 mmol) Tetramethylethylendiamin in 100 mL *n*-Hexan werden bei 25 °C 7,30 mL (18,25 mmol) ${}^n\text{BuLi}$ gegeben. Es fällt ein gelblicher Feststoff aus. Nach 16 h Rühren wird das Gemisch auf 0° C abgekühlt und mit 2,33 mL (1,98 g; 18,25 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird mit 100 mL H_2O hydrolysiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit 2 x 75 mL CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und die

flüchtigen Substanzen im Membranpumpen-Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt mittels Säulenchromatographie (Alox; 3 x 20 cm) mit *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wird als hellgelbes Öl erhalten, welches bei 8° C kristallisiert. Ausbeute: 2,02 g (5,37 mmol, 73 % bez. auf **19**).

Summenformel	$C_{16}H_{26}RuSi_2$.
Molgewicht	$375,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
$^1\text{H-NMR}$ (C_4D_8O)	4,62 (pt, $J = 1,6 \text{ Hz}$, 4 H, C_5H_4); 4,44 (pt, $J = 1,6 \text{ Hz}$, 4 H, C_5H_4); 0,15 (s, 18 H, CH_3).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_4D_8O)	75,4 (C_5H_4); 73,7 (C_5H_4); 71,0 (C); 0,1 (CH_3).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3102 (w); 3092 (w); 3081 (w; $\nu_{\text{Aryl-H}}$); 2953 (s; ν_{CH_3}); 2895 (m); 1634 (w); 1440 (w); 1419 (m); 1402 (m); 1379 (w); 1366 (m); 1303 (w); 1246 (s; $\nu_{\text{Si-CH}_3}$); 1184 (w); 1159 (s); 1101 (w); 1080 (m); 1053 (w); 1032 (s); 891 (s); 865 (s); 815 (vs); 751 (s); 661 (m); 629 (m).
Schmelzpunkt	55 °C.
Elementaranalyse	<i>ber.</i> : C, 51,16; H, 6,98 %. <i>gef.</i> : C, 51,58 ; H, 7,22 %.
TG	Beginn: $T = 20 \text{ °C}$ (100 %); Ende: $T = 244 \text{ °C}$ (0,0 %).
DSC	Peak 1: $T = 55 \text{ °C}$ ($19,39 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 2: $T = 197 \text{ °C}$ ($185,55 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 3: $T = 330 \text{ °C}$ ($11,50 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.4.3 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H})\text{Ru}$ (**29**)

Die Synthese von **19** erfolgte analog [Wess1997].

Zu 2,32 g (17,39 mmol) Aluminiumtrichlorid in 150 mL CH_2Cl_2 wurde eine Mischung aus 4,02 g (17,39 mmol) **19** und 1,98 g (17,39 mmol) Glutarsäureanhydrid in 150 mL CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung färbt sich dabei orangerot. Nach 3 h Kochen zum Rückfluss wurde der Ansatz durch die Zugabe von 150 mL H_2O hydrolysiert und zur Entfernung unlöslicher Reaktionsprodukte durch 3 cm Kieselgur filtriert. Die wässrige Phase wurde anschließend abgetrennt und die organische Phase 3 x 75 mL Wasser gewaschen. Die vereinigte wässrige Phase wurde einmal mit 100 mL CH_2Cl_2 gewaschen, die vereinigten organischen Pha-

sen über MgSO_4 getrocknet und alle flüchtigen Substanzen im Membranpumpen-Vakuum entfernt. Aus dem verbleibenden Rückstand können 2,18 g (9,43 mmol, 54 %) nicht umgesetztes Ruthenocen durch Säulenchromatographie (Alox; 4 x 30 cm) mit *n*-Hexan als Eluent rückgewonnen werden. Das Produkt wird mit Ethanol/Eisessig (7:3) erhalten. Nach Entfernen der flüchtigen Substanzen im Membranpumpen-Vakuum wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Kristalle für die Einkristallröntgenstruktur-Untersuchung konnten nach nur teilweisem Einengen (auf ~ 10 mL) der flüchtigen Bestandteile und 3 d bei 8 °C erhalten werden. Ausbeute: 2,24 g (6,49 mmol, 37 % bez. auf **19**).

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Ru}$.
Molgewicht	345,36 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
^1H -NMR (CDCl_3)	5.09 (pt, $J = 1,8$ Hz, 2 H, C_5H_4); 4.77 (pt, $J = 1,8$ Hz, 2 H, C_5H_4); 4.57 (s, 5 H, C_5H_5); 2.69 (t, $J = 7,1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$); 2.41 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$); 1.98 (q, $J = 7,1$ Hz, 2 H, $\text{C-CH}_2\text{-C}$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	202.1 (C(O)); 178.8 (CO_2H); 83.8 (C); 73.7 ($\text{CH/C}_5\text{H}_4$); 72.2 ($\text{CH/C}_5\text{H}_5$); 70,9 ($\text{CH/C}_5\text{H}_4$); 37.8 ($\text{CH}_2\text{-C(O)}$); 33.5 ($\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$); 20,0 ($\text{C-CH}_2\text{-C}$).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3449 (m; ν_{COO}); 3179 (m); 3121 (m); 3093 (m; $\nu_{\text{Aryl-H}}$); 2968 (m); 2939 (m); 2885 (w); 2367 (w); 2344 (w); 1741 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1633 (vs; $\nu_{\text{C=O}}$); 1569 (s); 1510 (w); 1460 (s); 1412 (s; $\delta_{\text{O-H}}$); 1381 (m); 1355 (w); 1274 (w); 1259 (m); 1204 (m); 1160 (s); 1099 (m); 1059 (m); 1031 (w); 1018 (w); 879 (w); 855 (m); 813 (s); 671 (w); 651 (w); 519 (w); 452 (m); 425 (w).
Schmelzpunkt	208 °C (Zers.).
Elementaranalyse	C, 52.17; H, 4.67 %; <i>gef.</i> : C, 51.84; H, 4.44 %.
TG / DSC	vorhandenen Prozesse/Stufen sind nicht voneinander trennbar. Beginn (Zerfall): $T = 59$ °C; Ende (Zerfall): $T = 615$ °C ($\Delta m = 85.65$ %).

5.4.4 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me})\text{Ru}$ (**30**)

Zu 1,33 g (10,00 mmol) Aluminiumtrichlorid in 100 mL CH_2Cl_2 wird eine Mischung aus 2,30 g (10,00 mmol) **19** und 1,13 g (10,00 mmol) Glutarsäureanhydrid in 150 mL CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung färbt sich dabei orangerot. Nach 3 h Erhitzen zum Rückfluss wird die Reaktion 150 mL trockenem Methanol beendet. Alle flüchtigen Substanzen werden im Vakuum entfernt. Aus dem verbleibenden Rückstand können 1,45 g (6,27 mmol, 63 %) nicht umgesetztes Ruthenocen durch Säulenchromatographie (Alox, 4 x 30 cm) mit *n*-Hexan als Eluent rückgewonnen werden. Das Produkt wird mit *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) erhalten. Nach Entfernen der flüchtigen Substanzen im Vakuum wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Kristalle für die Einkristallröntgenstruktur-Analyse konnten nach nur teilweisem Einengen der flüchtigen Bestandteile (auf ~ 5 mL) und Lagerung (3 d) bei -30 °C erhalten werden. Ausbeute: 0,5 g (1,39 mmol, 14 % bez. auf **19**).

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Ru}$.
Molgewicht	359,38 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	5,10 (pt, $J = 1,8$ Hz, 2 H, C_5H_4); 4,76 (pt, $J = 1,8$ Hz, 2 H, C_5H_4); 4,57 (s, 5 H, C_5H_5); 3,69 (s, 3 H, OCH_3); 2,67 (t, $J = 7,2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$); 2,39 (t, $J = 7,2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$); 1,98 (q, $J = 7,2$ Hz, 2 H, $\text{C-CH}_2\text{-C}$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)	201,7 (C(O)); 173,9 (CO_2Me); 84,0 (C); 73,7 ($\text{CH/C}_5\text{H}_4$); 72,1 ($\text{CH/C}_5\text{H}_5$); 70,8 ($\text{CH/C}_5\text{H}_4$); 51,7 (OCH_3); 37,8 ($\text{CH}_2\text{-C(O)}$); 33,3 ($\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$); 20,1 ($\text{C-CH}_2\text{-C}$).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3436 (m _{br} ; ν_{COO}); 3083 (w; $\nu_{\text{Aryl-H}}$); 2938 (w); 1730 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1661 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1452 (m); 1410 (m); 1378 (m); 1317 (m); 1279 (w); 1234 (s); 1195 (m); 1147 (m); 1102 (m); 1050 (m); 1032 (w); 1012 (w); 994 (w); 864 (m); 819 (m); 685 (w); 515 (m); 461 (w).
Schmelzpunkt	57 °C.
Elementaranalyse	C, 53,47; H, 5,05 %; <i>gef.</i> : C, 53,67; H, 5,08 %.
TG	Beginn: $T = 58$ °C (100 %); Ende: $T = 472$ °C (0,0 %).
DSC	Peak 1: $T = 58$ °C ($35,32 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 2: $T = 280$ °C ($111,33 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.4.5 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H})\text{Ru}$ (**31**)

Zu 1,15 g (8,65 mmol) Aluminiumtrichlorid in 100 mL CH_2Cl_2 wurde eine Mischung aus 2,00 g (8,65 mmol) **19** und 0,87 g (8,65 mmol) Bernsteinsäureanhydrid in 150 mL CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung färbt sich dabei orange. Nach 1 h Kochen unter Rückfluss wurde der Ansatz hydrolysiert und zur Entfernung unlöslicher Reaktionsprodukte, die weder in wässriger noch in organischer Phase löslich sind, durch eine Fritte filtriert. Die wässrige Phase wurde anschließend abgetrennt und die organische Phase 3 x 75 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden einmal mit 100 mL CH_2Cl_2 gewaschen, die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und alle flüchtigen Substanzen im Membranpumpen-Vakuum entfernt. Aus dem verbleibenden Rückstand können 1,09 g (4,71 mmol, 55 %) nicht umgesetztes Ruthenocen durch Säulenchromatographie (Alox, 4 x 30 cm) mit *n*-Hexan als Eluent zurück gewonnen werden. Das Produkt wird mit Ethanol/Eisessig (7:3) erhalten. Nach Entfernen der flüchtigen Substanzen im Membranpumpen-Vakuum liegt das Produkt als gelbe Kristalle vor. Diese waren für die strukturelle Röntgenanalyse geeignet. Ausbeute: 0,19 g (0,57 mmol, 7 % bez. auf **19**).

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Ru}$.
Molgewicht	$331,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)	5,11 (pt, $J = 1,8 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4); 4,74 (pt, $J = 1,8 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4); 4,61 (s, 5 H, C_5H_5); 2,90 (t, $J = 6,6 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})$); 2,51 (t, $J = 6,6 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)	197,9 ($\text{C}(\text{O})$); 173,1 (CO_2H); 84,0 (C); 72,6 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$); 71,6 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_5$); 70,2 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$); 33,2 ($\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})$); 26,8 ($\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3435 (s; ν_{COO}); 2963 (w); 2962 (w); 2855 (w); 1710 (m; $\nu_{\text{C=O}}$); 1660 (m; $\nu_{\text{C=O}}$); 1454 (w); 1428 (w); 1404 (w); 1384 (w); 1344 (w); 1261 (m); 1211 (w); 1172 (w); 1101 (m); 1077 (m); 1032 (m); 803 (m); 628 (w); 520 (w); 508 (w); 448 (w); 432 (w); 419 (w).
Schmelzpunkt	198 °C.
Elementaranalyse	ber.: C, 50,75; H, 4,26 %; gef.: C, 50,55; H, 4,16 %.
TG	keine Zuordnung der gefundenen Kurve möglich. Beginn (Zerfall): $T = 44 \text{ °C}$;

Ende (Zerfall): $T = 704\text{ °C}$ ($\Delta m = 78.20\%$).

DSC Peak 1: $T = 198\text{ °C}$ ($63,98\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$);

Peak 2: $T = 285\text{ °C}$ ($42,50\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

5.4.6 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me})\text{Ru}$ (**32**)

Zu 1,39 g (10,40 mmol) Aluminiumtrichlorid in 100 mL CH_2Cl_2 wird eine Mischung aus 2,40 g (10,40 mmol) **19** und 1,04 g (10,40 mmol) Bernsteinsäureanhydrid in 150 mL CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung färbt sich dabei orangerot. Nach 3 h Erhitzen zum Rückfluss wird der Ansatz mit 150 mL trockenem Methanol gequenchet. Alle flüchtigen Substanzen werden im Membranpumpen-Vakuum entfernt. Aus dem verbleibenden Rückstand können 1,62 g (7,00 mmol, 67 %) nicht umgesetztes Ruthenocen durch Säulenchromatographie (Alox; 4 x 30 cm) mit *n*-Hexan als Eluent zurück gewonnen werden. Das Produkt wird mit *n*-Hexan / CH_2Cl_2 (1:1) erhalten. Nach Entfernen der flüchtigen Substanzen im Membranpumpen-Vakuum wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Kristalle für die Einkristallröntgenstruktur-Analyse konnten nach nur teilweisem Einengen der flüchtigen Bestandteile (auf ~ 5 mL) und Lagerung (3 d) bei -30 °C erhalten werden. Ausbeute: 0,81 g (2,45 mmol, 23 % bez. auf **19**)

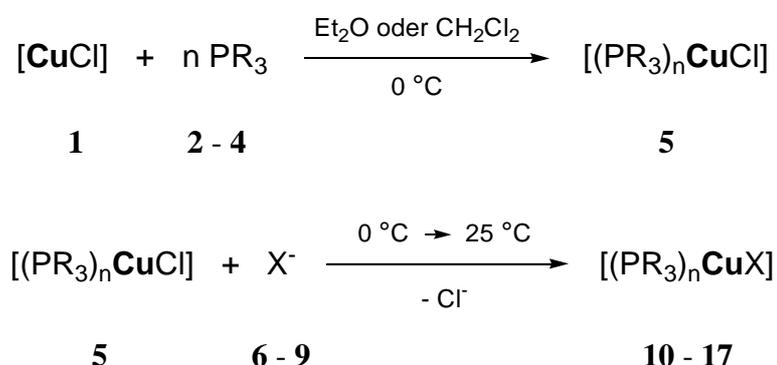
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Ru}$
Molgewicht	$345,36\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)	5.13 (pt, $J = 1,8\text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4); 4.78 (pt, $J = 1,8\text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4); 4.62 (s, 5 H, C_5H_5); 3.70 (s, 3 H, CH_3); 2.98 (t, $J = 6,7\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{-C(O)}$); 2.64 (t, $J = 6,7\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{Me}$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)	200,3 (C(O)); 173.7 (CO_2Me); 83.5 (C); 73.8 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$); 72.4 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_5$); 70.8 ($\text{CH}/\text{C}_5\text{H}_4$); 52.0 (OCH_3); 33.7 ($\text{CH}_2\text{-C(O)}$); 28.1 ($\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{Me}$).
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	3434 (m _{br} ; ν_{COO}); 3091 (w; $\nu_{\text{Aryl-H}}$); 2996 (w); 2951 (w); 1727 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1665 (s; $\nu_{\text{C=O}}$); 1456 (m); 1437 (m); 1414 (m); 1401 (m); 1366 (s); 1257 (m); 1214 (s); 1162 (s); 1102 (m); 1077 (m); 1048 (w); 1026 (w); 990 (m); 955 (w); 885 (w); 846 (m) 820 (m); 627 (w); 582 (w); 516 (m); 445 (m).
Schmelzpunkt	89 °C .

Elementaranalyse	<i>ber.</i> : C, 52.17; H, 4.47 %; <i>gef.</i> : C, 52.36; H, 4.67 %.
TG	Beginn: $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (100 %); Ende: $T = 328 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,0 %).
DSC	Peak 1: $T = 97 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($66,01 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 2: $T = 265 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($144,88 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$); Peak 3: $T = 340 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-168,26 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zum einen eine Reihe neuer Lewis-Basen-stabilisierter Kupfer(I)-Komplexe und zum anderen neue Ruthenium(II)-Sandwich-Komplexe hergestellt. Zur Untersuchung ihrer Eignung als neue Precursoren für die Erzeugung metallischer Kupfer- und Rutheniumschichten wurden die neuen Verbindungen in einer horizontalen CVD-Anlage getestet und die entstandenen Schichten mit physikalischen Methoden (REM, Widerstand, XPS) untersucht.

Die Synthese der neuen Kupfer(I)- β -Diketonat-, -Iminopentenolat- und -Carboxylat-Komplexe (**10** - **17**) erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften für bereits beschriebene Kupfer(I)-Komplexe mit den phosphorhaltigen Lewis-Basen P(OMe)₃, PEt₃ und PⁿBu₃. Die Darstellung erfolgte über die in *Schema 6.1* gezeigten Reaktionsfolgen.



Schema 6.1: Synthese der Kupfer(I)-Komplexe 10 - 17 (n = 2,3; R = OMe, Et, ⁿBu; X = organische Reste wie acac (6), impe (7), pico (8) und pyac (9)).

Die verwendeten Liganden sind dabei käuflich zu erwerben (**H6**, **H8**, **H9**) oder in einem zusätzlichen Schritt herzustellen (**H7**). Alle daraufhin dargestellten Kupfer(I)-Komplexe waren, obwohl auf fluorhaltige Liganden verzichtet wurde, Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Viskositäten, welche von der Art des tertiären Phosphans beeinflusst worden sind. Eine genaue Bestimmung der Viskosität ist für nachfolgende Arbeiten angedacht. Die Charakterisierung und Identifizierung der Komplexe **10** - **17** erfolgte mittels IR, ¹H-, ¹³C{¹H}-, ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie. Mit den Daten, die aus den ¹H-NMR-Messungen erhalten wurden, konnte eine Aussage über das Verhältnis der Lewis-Basen zum verwendeten Li-

ganden getroffen werden. Aus den Verschiebungen der Resonanzsignale der Liganden an sich war keine große Veränderung gegenüber den Ausgangsmaterialien festzustellen. Dass die Lewis-Basen an das Kupfer(I)-Ion gebunden waren, ließ sich mit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachweisen. Die Resonanzsignale der Phosphit-stabilisierten Komplexe waren gegenüber denen des freien Phosphits zu höherem Feld (kleineres δ) verschoben. Entgegengesetzt zu diesen waren die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Phosphan-stabilisierten Komplexe zu tieferem Feld (größeres δ) verschoben als die freien Phosphane selbst.

Die ebenfalls dargestellten Ruthenium(II)-Komplexe sind Derivate des Ruthenocens.

Di-, tri- und tetra-TMS-substituierte Ruthenocene (**23** - **25**) sind eine Gruppe neuer Ruthenium(II)-Komplexe. Nach der Lithiierung von Ruthenocen erfolgte die Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid. Die Aufarbeitung und Aufreinigung mündete im Erhalt von Einkristallen, welche sich als geeignet für die Einkristallröntgenstruktur-Analyse erwiesen. Das di-substituierte Produkt (**23**) ist inversionssymmetrisch. Beim tri-substituierten Komplex (**24**) ist eine kristallographisch implizierte Spiegelebene vorhanden. Keine Symmetrieelemente sind beim tetra-substituierten Komplex (**25**) feststellbar. Die Charakterisierung von **23** - **25** erfolgte durch IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.

Bei den dargestellten Ruthenocenoyl-Komplexen **29** - **32** handelt es sich um Ruthenocenfragmente, die über eine Carbonylgruppe und C_3 - oder C_4 -Ketten an Säure- oder Esterfunktionen gebunden sind. Hergestellt werden konnten sie über eine Friedel-Crafts-Acylierung mit Aluminiumtrichlorid und Dicarbonsäureanhydrid, wie Bernsteinsäure- und Glutarsäureanhydrid, ausgehend von Ruthenocen und anschließender Hydrolyse (**29**, **31**) oder Methanolyse (**30**, **32**). Nach der Aufreinigung ist es gelungen, Kristalle zu gewinnen, welche für die Einkristallröntgenstruktur geeignet waren. Wie zu erwarten, bilden die Ruthenocenoyl-Säure-Komplexe Wasserstoffbrücken-Bindungen aus. Während es bei **31** zur Ausbildung dimerer Strukturen kommt, sind bei **29** eindimensionale, kettenförmige Anordnungen zu finden. Die analogen Ester bilden keine Wasserstoffbrücken-Bindungen aus, denn ihnen fehlt es wegen der Estergruppe an geeigneten Donor- und Akzeptoratomen.

Der Dampfdruck ist die Eigenschaft, welche die Eignung einer Verbindung als Precursor direkt beeinflusst. Von Verbindungen, welche sich bei einer konstant erhöhten Temperatur (100 - 150 °C) nicht zersetzen, ist die Bestimmung des Dampfdruckes nach der Knudsen-Methode möglich.

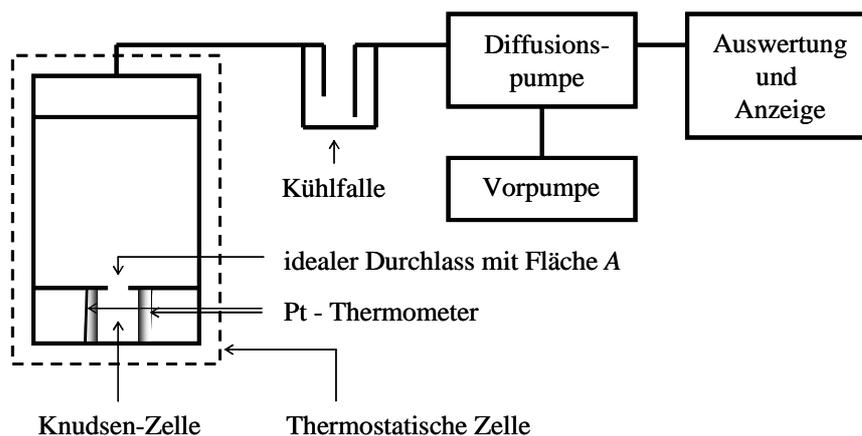


Abb. 6.1: Schema des Knudsen-Messsystems nach Sidd2007.

Hierbei wird eine Probe in einer thermostatischen Zelle erhitzt und der dabei auftretende Massenverlust bestimmt (Abb. 6.1). Über die aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung abgeleitete Antoine-Gleichung ist die Berechnung des Dampfdruckes p^{vap} und der Sublimationenthalpie ΔH_{Sub} einer Verbindung möglich.

Alle neu dargestellten Kupfer(I)-Komplexe (**10 - 17**) und die Ruthenium(II)-Verbindungen **20**, **29** und **31** erfüllten diese Bedingung nicht. Teilweise erfolgte die Zersetzung bereits vor Erreichen von 100 °C. Jedoch eigneten sich die Ruthenium(II)-Komplexe **19**, **21 - 23**, **26**, **27**, **30** und **32** für die Messungen, darunter die di-TMS-substituierte Verbindung **23**, die Ruthenocenoyl-Ester-Komplexe (**30**, **32**) und weitere literaturbekannte Ruthenium(II)-Komplexe. Von letzteren sind teils Literaturdaten bekannt, welche mit den neu bestimmten Werten verglichen wurden. Wie zu erwarten, zeigte der di-TMS-substituierte Ruthenium(II)-Komplex den höchsten Dampfdruck unter den mit der Knudsen-Methode vermessenen Komplexen (Abb. 6.2). Mit der Substitution der Protonen durch Me₃Si-Gruppen werden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen reduziert und die Verbindung ist leichter zu sublimieren. Nur wenig niedrigere Dampfdrücke besitzen Ruthenocen (**19**), 1-Dimethylaminomethylruthenocen (**22**) und das offenkettige Bis-(2,4-dimethylpentadienyl)ruthenium(II) (**26**). Das ebenfalls offenkettige Ruthenocen **27** liegt im mittleren Bereich und die Acetyl-Ruthenocen-Komplexe **20**, **30** und **32** weisen die geringsten Dampfdrücke auf.

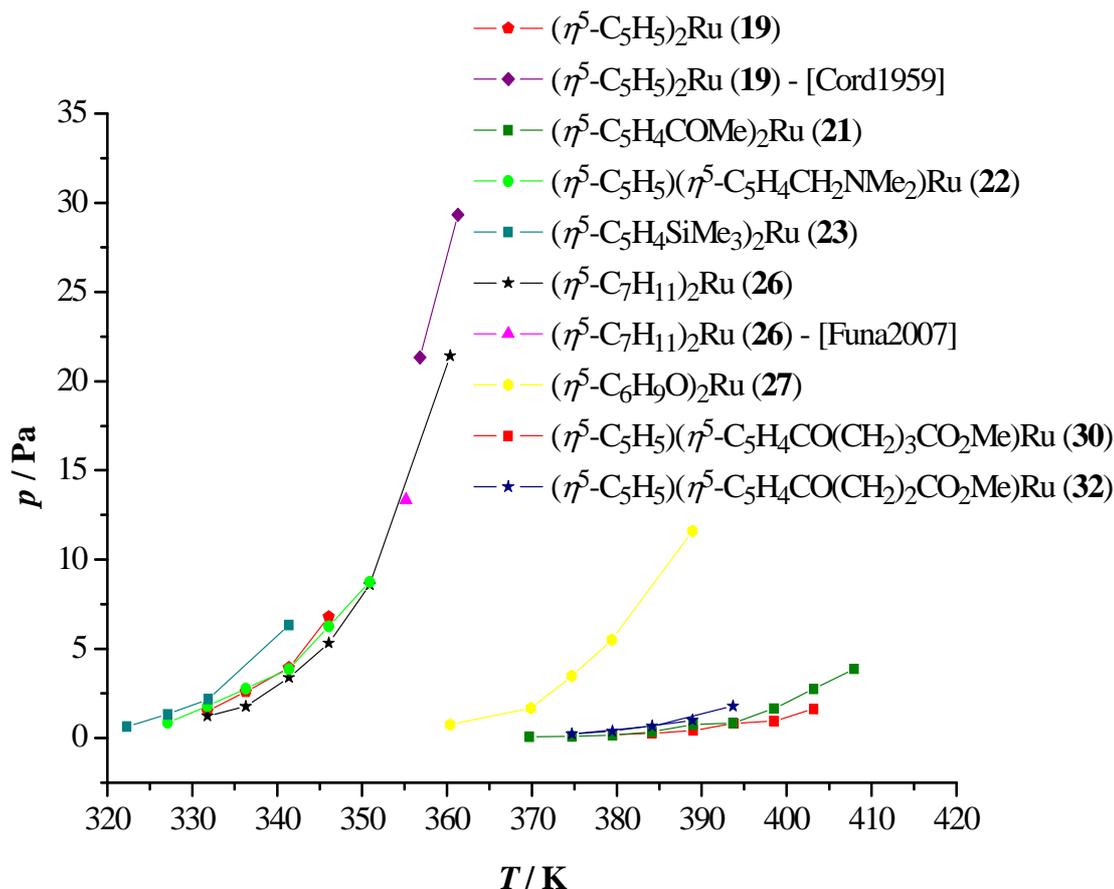


Abb. 6.2: Auftragung des Dampfdruckes p^{vap} über T der Komplexe **19**, **21** - **23**, **26**, **27**, **30** und **32**. [Cord1959, Funa2007]

Vor dem Abscheiden von metallischem Kupfer (auf TiN/SiO₂/Si) und Ruthenium (auf TiN/Si) ausgehend von den neu dargestellten Komplexen wurden Voruntersuchungen (TG, DSC) durchgeführt, um den Beginn und das Ende der stattfindenden Zersetzung und den dabei auftretenden Massenverlust der Verbindung festzustellen. Während die Kupfer(I)-Komplexe (**10** - **17**) und die Ruthenium(II)-Verbindungen **20**, **29** und **31** einer thermischen Zersetzung unterliegen, sublimieren die restlichen Ruthenium(II)-Verbindungen.

Es wurden unter Inertgasbedingungen stabile Kupfer(I)-Komplexe für die Abscheidung ausgewählt, die bereits ab ca. 50 °C Zersetzungserscheinungen zeigten. Darunter sind [(P(OMe)₃)₂Cu(acac)] (**10**), [(PEt₃)₃Cu(acac)] (**11**) und [(ⁿBu₃P)₂Cu(pico)] (**14**). Mit den Precursoren **10** und **11** ist bei $T_{\text{Ofen}} = 250$ °C bzw. 350 °C gelungen, kupferhaltige Strukturen abzuscheiden, welche jedoch nicht gleichmäßig die Oberfläche bedecken (Abb. 6.3).

Die für Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe beobachtete thermisch induzierte Disproportionierungsreaktion zu elementarem Kupfer und [Cu(acac)₂] war auch bei den durchgeführten Abscheidungen zu erkennen.

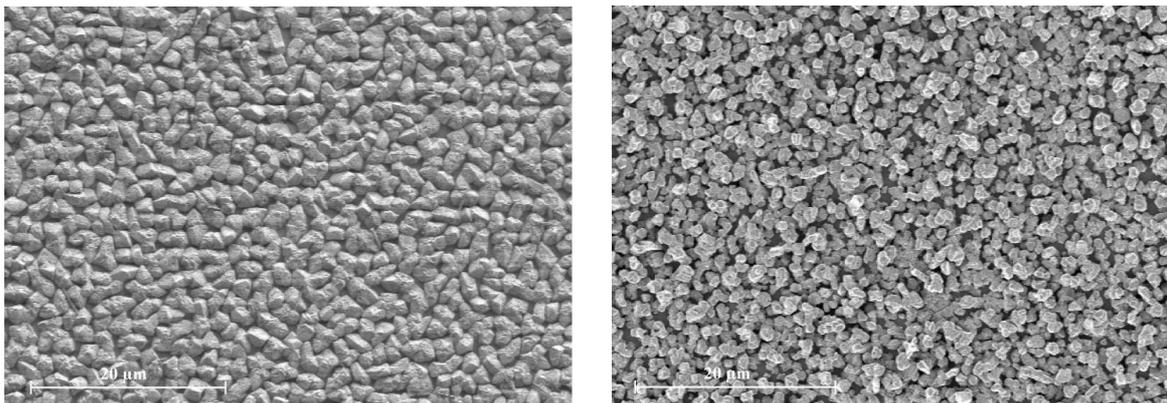


Abb. 6.3: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit $(P(OMe)_3)_2Cu(acac)$ (**10**, $T_{Ofen} = 250\text{ °C}$, links) und $[(PEt_3)_3Cu(acac)]$ (**11**, $T_{Ofen} = 350\text{ °C}$, rechts) erzeugten Cu-Schicht.

Die bestimmten Schichtdicken lagen zwischen $d_{Schicht} = 1,4$ bis $11,0\text{ µm}$. Aufgrund der rauen und nicht vollständig bedeckten Oberflächen ergaben sich Widerstände von $R_{Schicht} = 14,3\text{ µ}\Omega\text{cm}$ (**10**) und $36,0\text{ µ}\Omega\text{cm}$ (**11**). Beide Werte sind weit vom spezifischen Widerstand des Kupfers entfernt ($\rho_{Kupfer} = 1,7\text{ µ}\Omega\text{cm}$). Die enthalten Verunreinigungen lagen bei 2 - 5 %. Verbindung $[(^nBu_3P)_2Cu(pico)]$ (**14**) zersetzte sich bereits im Precursorgefäß, weswegen nur eine minimale Abscheidung erreicht wurde.

Oxidisches Ruthenium konnte ausgehend von Bis-(2,4-dimethylpentadienyl)ruthenium (**26**) auf TiN/Si abgeschieden werden. Sichtbar ist dies bereits an der blauen Färbung der Waferoberfläche, welche auf Spuren von Ru^{3+} zurückgeführt werden kann, die nach unvollständiger Oxidation enthalten sein können (Abb. 6.4).

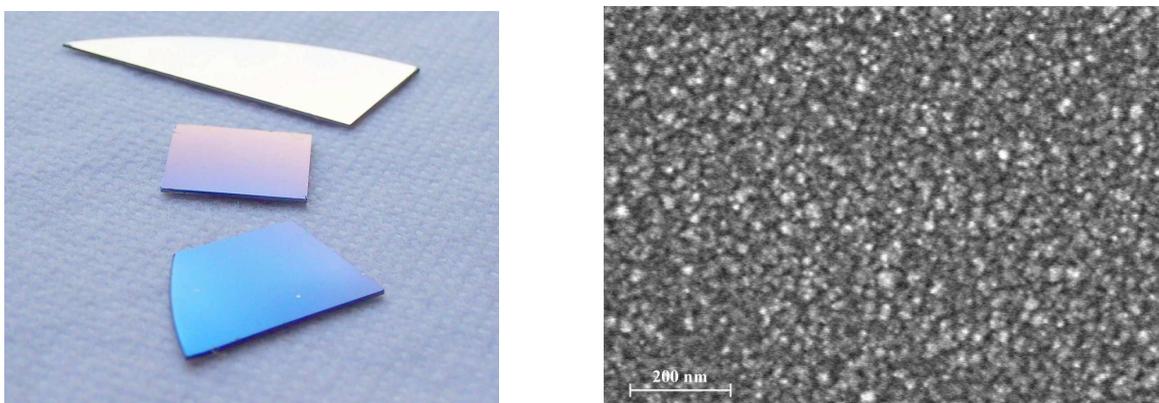


Abb. 6.4: Links: Farbvergleich zwischen Ausgangssubstrat (TiN/Si) (oben), Substrat mit stärker werdender Ru-Schicht (Farbverlauf, Mitte) und komplett mit **26** beschichtetes Substrat (unten); rechts: REM-Oberflächenaufnahme von einer **26** erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 560\text{ °C}$).

Der Sauerstoff ist vermutlich durch kleinere Lecks in den Verbindungsstellen der CVD-Anlage eingedrungen. Diese lassen sich aber im kontinuierlichen Pumpbetrieb nicht feststellen bzw. beheben. Da die Schicht mit 100 nm relativ dünn ist, reichen Spuren an Sauerstoff während der Abscheidung aus, um diese zu oxidieren und letztlich Sauerstoff nachweisen zu können. Wegen der feinkörnigen Bedeckung der Oberfläche und der Tatsache, dass RuO_2 vorliegt, ist nicht verwunderlich, dass der Widerstand der Schicht relativ hoch ist ($\rho_{\text{Schicht}} = 3261 \mu\Omega\text{cm}$; $\rho(\text{RuO}_2) = 35,2 \mu\Omega\text{cm}$).

Mit dem bereits in einer vertikalen Anlage abgeschiedenen $(\eta^4\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_8)(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Ru}$ (**28**) war es möglich, metallische Schichten zu erzeugen. Da die Verbindung bereits bei 25 °C sublimiert, gelang es ohne eine zusätzliche Erwärmung des Precursorgefäßes den Komplex zu verdampfen und bei 350 °C zur Abscheidung zu bringen. Es wurde eine sehr feinkörnige Bedeckung mit dem Schichtwiderstand $\rho_{\text{Schicht}} = 309,0 \mu\Omega\text{cm}$ erhalten ($d_{\text{Schicht}} = 61,1 \text{ nm}$) (Abb. 6.5). Der im Vergleich zum spezifischen Widerstand des Rutheniums ($\rho(\text{Ru}) = 7,1 \mu\Omega\text{cm}$) hohe Widerstand ist abermals mit der körnigen Bedeckung zu erklären, da die vorhandenen Verunreinigungen nur oberflächlich angelagert waren und durch Sputtern entfernt werden konnten.

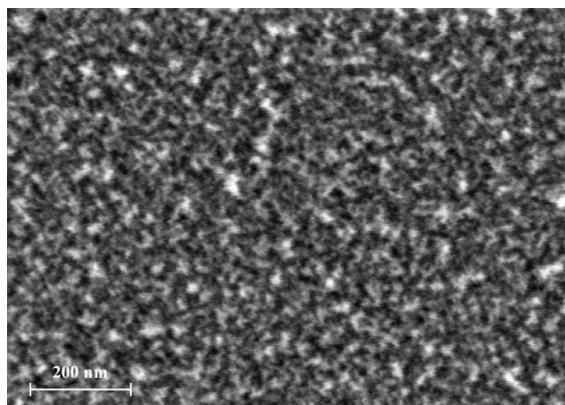


Abb. 6.5: REM-Oberflächenaufnahme einer mit $(\eta^4\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_8)(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Ru}$ (**28**) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 350 \text{ °C}$).

Mit dem di-TMS-substituierten Komplex **23** konnte keine Abscheidung von Ruthenium bei $T_{\text{Ofen}} = 440 \text{ °C}$, 530 °C und 640 °C erreicht werden. Neben der Erhöhung des Dampfdruckes wurde auch die thermische Stabilität des Komplexes heraufgesetzt.

Weitergehende Untersuchungen zu diesen Versuchen zur Abscheidung von Kupfer und Ruthenium, auch in Verbindung mit einem Reduktionsgas (z. B. H_2), sind notwendig, um

die Widerstände der metallischen Schichten zu senken und in die Region der spezifischen Metallwiderstände zu gelangen.

In zukünftigen Arbeiten ist zu untersuchen, wie sich die in dieser Arbeit dargestellten Kupfer(I)-Komplexe in der Gasphase verhalten. Möglicherweise bieten TG-MS-Untersuchungen Hinweise auf deren Zersetzung. Auch ist die Bestimmung der Viskosität und ihren möglichen Einfluss auf ihre Verdampfbarkeit und Abscheidefähigkeit der Komplexe wären zu untersuchen.

Bei den dargestellten Ruthenium(II)-Komplexen wäre der Einfluss eines gasförmigen Reaktanden während der Abscheidung zu prüfen. Diese zusätzlichen Reaktionspartner sollten eine bessere Zersetzung der organischen Liganden ermöglichen und so reinere Schichten zu erzeugen. Untersuchungen zu den Dampfdrücken neuer und literaturbekannter Ruthenium-Verbindungen, welche als Precursoren in Frage kommen, sollten die Vergleichbarkeit untereinander verbessern und die Auswahl eines Komplexes als Precursors zur Abscheidung in CVD-Prozessen vereinfachen.

7 Übersicht über synthetisierte und hergestellte Verbindungen

Tab. 7.1: Übersicht über hergestellte und verwendete Verbindungen.

Substanz	Nr.
[CuCl]	1
[P(OMe) ₃]	2
[PEt ₃]	3
[P ⁿ Bu ₃]	4
[(PR ₃)CuCl]	5
acac	6
impe	7
pico	8
pyac	9
[(P(OMe) ₃) ₂ Cu(acac)]	10
[(PEt ₃) ₃ Cu(acac)]	11
[(P ⁿ Bu ₃) ₂ Cu(impe)]	12
[(P ⁿ Bu ₃) ₃ Cu(impe)]	13
[(P ⁿ Bu ₃) ₂ Cu(pico)]	14
[(P ⁿ Bu ₃) ₃ Cu(pico)]	15
[(P ⁿ Bu ₃) ₂ Cu(pyac)]	16
[(P ⁿ Bu ₃) ₃ Cu(pyac)]	17
[RuCl ₃ · x H ₂ O]	18
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru	19
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ COCH ₃)Ru	20
(η^5 -C ₅ H ₄ COCH ₃) ₂ Ru	21
(η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₅ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Ru	22
1,1'-(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₃) ₂ Ru	23
1-(η^5 -C ₅ H ₄ SiMe ₃)-1',3'-(η^5 -C ₅ H ₃ (SiMe ₃) ₂)Ru	24
1,1',3,3'-(η^5 -C ₅ H ₃ (SiMe ₃) ₂) ₂ Ru	25
Bis-(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)-ruthenium	26

Bis-(η^5 -4-methylpenten-2-onyl)-ruthenium	27
(η^4 -1,3-C ₆ H ₈)(η^6 -C ₇ H ₈)Ru	28
(η^5 -C ₅ H ₅)-1'-(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₃ CO ₂ H)Ru	29
(η^5 -C ₅ H ₅)-1'-(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₃ CO ₂ Me)Ru	30
(η^5 -C ₅ H ₅)-1'-(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₂ CO ₂ H)Ru	31
(η^5 -C ₅ H ₅)-1'-(η^5 -C ₅ H ₄ CO(CH ₂) ₂ CO ₂ Me)Ru	32

8 Röntgenographischer Anhang

Verbindung	23
Summenformel	$C_{16}H_{26}RuSi_2$
Molgewicht	$375,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	105 K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimension	$a = 6.09210(10) \text{ \AA}$ $b = 7.9561(2) \text{ \AA}$ $c = 17.3944(5) \text{ \AA}$ $\beta = 94.028(2)^\circ$
Zellvolumen	$841.01(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	2
Absorptionskoeffizient	1.061 mm^{-1}
F(000)	388
Gemessener θ -Bereich	$2.82 - 26.00^\circ$
Indexgrenzen	$-7 \leq h \leq 7$ $-9 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4456
Unabhängige Reflexe	1645 ($R_{\text{int}} = 0.0255$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	1645 / 0 / 88
Goodness-of-Fit an F^2	0.975
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0232$, $wR2 = 0.0521$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0314$, $wR2 = 0.0535$
Größtes Maximum und Minimum	1.064 und $-0.362 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung	24
Summenformel	$C_{19}H_{34}RuSi_3$
Molgewicht	$447,80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	180 K
Wellenlänge	1.54184 \AA
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Zelldimension	$a = 12.3284(2) \text{ \AA}$ $b = 17.1910(3) \text{ \AA}$ $c = 10.9368(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2317.92(8) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	4
Absorptionskoeffizient	6.927 mm^{-1}
F(000)	936
Gemessener θ -Bereich	$4.79 - 61.99^\circ$
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 19$ $-12 \leq l \leq 10$
Anzahl der gemessenen Reflexe	6029
Unabhängige Reflexe	1847 ($R_{\text{int}} = 0.0258$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	1847 / 0 / 112
Goodness-of-Fit an F^2	1.172
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0340$, $wR2 = 0.0955$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0407$, $wR2 = 0.1000$
Größtes Maximum und Minimum	0.559 und $-0.637 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung	25
Summenformel	$C_{22}H_{42}RuSi_4$
Molgewicht	$519,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100 K
Wellenlänge	1.54184 \AA
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2_1/c$
Zelldimension	$a = 12.4288(3) \text{ \AA}$ $b = 18.2474(4) \text{ \AA}$ $c = 12.5446(3) \text{ \AA}$ $\beta = 101.812(2)^\circ$
Zellvolumen	$2784.79(11) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	4
Absorptionskoeffizient	1.249 mm^{-1}
F(000)	1096
Gemessener θ -Bereich	$4.37 - 62.19^\circ$
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 14$ $-20 \leq k \leq 20$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7114
Unabhängige Reflexe	2188 ($R_{\text{int}} = 0.0243$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	2188 / 0 / 123
Goodness-of-Fit an F^2	1.124
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0392$, $wR2 = 0.1025$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0457$, $wR2 = 0.1067$
Größtes Maximum und Minimum	2.161 und $-0.678 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung	29
Summenformel	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ Ru
Molgewicht	345,36 g·mol ⁻¹
Temperatur	100 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4 ₃ 2 ₁ 2
Zelldimension	$a = 7.64340(10) \text{ \AA}$ $b = 7.64340(10) \text{ \AA}$ $c = 44.6844(10) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2610.53(8) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	8
Absorptionskoeffizient	1.757 mm ⁻¹
F(000)	1392
Gemessener θ -Bereich	3.00 - 26.11 °
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-54 \leq l \leq 54$
Anzahl der gemessenen Reflexe	13100
Unabhängige Reflexe	2580 ($R_{\text{int}} = 0.0408$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	2580 / 0 / 176
Goodness-of-Fit an F^2	1.283
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0416$, $wR2 = 0.0577$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0441$, $wR2 = 0.0583$
Größtes Maximum und Minimum	0.438 und -0.705 e·Å ⁻³ .

Verbindung	30
Summenformel	$C_{16}H_{18}O_3Ru$
Molgewicht	$359,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	105 K
Wellenlänge	1.54184 \AA
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 5.7445(6) \text{ \AA}$ $b = 30.541(4) \text{ \AA}$ $c = 8.1933(8) \text{ \AA}$ $\beta = 103.210(12)^\circ$
Zellvolumen	$1399.4(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	4
Absorptionskoeffizient	1.706 mm^{-1}
F(000)	728
Gemessener θ -Bereich	$5.73 - 65.88^\circ$
Indexgrenzen	$-4 \leq h \leq 6$ $-34 \leq k \leq 35$ $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5128
Unabhängige Reflexe	2342 ($R_{\text{int}} = 0.0492$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	2342 / 0 / 181
Goodness-of-Fit an F^2	1.043
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0499$, $wR2 = 0.1325$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0594$, $wR2 = 0.1393$
Größtes Maximum und Minimum	1.412 and $-0.818 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung	31
Summenformel	$C_{14}H_{14}O_3Ru$
Molgewicht	$331,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100 K
Wellenlänge	1.54184 \AA
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 5.6385(2) \text{ \AA}$ $b = 26.8377(8) \text{ \AA}$ $c = 8.3122(3) \text{ \AA}$ $\beta = 101.273(3)^\circ$
Zellvolumen	$1233.57(7) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	4
Absorptionskoeffizient	10.273 mm^{-1}
F(000)	664
Gemessener θ -Bereich	$5.67 - 66.76^\circ$
Indexgrenzen	$-5 \leq h \leq 6$ $-31 \leq k \leq 31$ $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl der gemessenen Reflexe	12382
Unabhängige Reflexe	2153 ($R_{\text{int}} = 0.0424$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	2153 / 0 / 164
Goodness-of-Fit an F^2	1.051
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0258$, $wR2 = 0.0672$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0279$, $wR2 = 0.0682$
Größtes Maximum und Minimum	0.564 und $-0.561 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Verbindung	32
Summenformel	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ Ru
Molgewicht	345,36 g·mol ⁻¹
Temperatur	105 K
Wellenlänge	1.54184 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimension	$a = 10.7229(5) \text{ \AA}$ $b = 11.0693(4) \text{ \AA}$ $c = 11.4103(7) \text{ \AA}$ $\beta = 105.314(5)^\circ$
Zellvolumen	1306.26(11) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	4
Absorptionskoeffizient	9.729 mm ⁻¹
F(000)	696
Gemessener θ -Bereich	4.27 - 65.47 °
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 12$ $-10 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5176
Unabhängige Reflexe	2184 ($R_{\text{int}} = 0.0391$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	2184 / 0 / 172
Goodness-of-Fit an F^2	1.003
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0295$, $wR2 = 0.0727$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0333$, $wR2 = 0.0755$
Größtes Maximum und Minimum	0.730 and -0.680 e·Å ⁻³ .

Literaturverzeichnis

Einleitung

- [Bach2003] D. Holtmannspötter, G. Bachmann, *Vakuum in Forschung und Technik*, **2003**, 15(2), 61.
- [Camp2001] S. A. Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford University Press, New York, Oxford, **2001**, 2. Aufl., 3.
- [Chan2004] R. Chan, T. N. Arunagiri, Y. Zhang, O. Chyan, R. M. Wallace, M. J. Kim, T. Q. Hurdc, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**, 7, G154.
- [Chan2006] M. Damayanti, T. Sritharan, Z. H. Gan, S. G. Mhaisalkar, N. Jiang, L. Chan, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153(6), J41-J45.
- [Chya2003] O. Chyan, T. N. Arunagiri, T. Ponnuswamy, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150(5), C347-C350.
- [Crei1993] J. R. Creighton, J. E. Parmeter, *Crit. Rev. Solid State Ma. Sci.*, **1993**, 18(2), 175-238.
- [Kang2006] D.-K. Kwak, H.-B. Lee, J.-W. Han, S.-W. Kang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, 9(10), C171-C173.
- [Kim2004] O. J. Kwon, S. H. Cha, J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151(2), C127.
- [Koda1994] T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1994**, 178.
- [Li2006] X.-P. Qu, J.-J. Tan, M. Zhou, T. Chen, Q. Xie, G.-P. Ru, B.-Z. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 151912.
- [Moor1965] G. E. Moore, *Electronics*, **1965**, 38(8).
- [Mura1995] S. P. Murarka, S. W. Hymes, *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*, **1995**, 20(2), 87.
- [Qu2007] M. Zhou, T. Chen, J.-J. Tan, G.-P. Ru, Y.-L. Jiang, R. Liu, X.-P. Qu, *Chin. Phys. Lett.*, **2007**, 24(5), 1400.

- [Roh2001] J. W. Lee, K.-M. Kim, H.-S. Song, K.-C. Jeong, J. M. Lee, J. S. Roh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, *40*, 5201.
- [Rong2003] C. Rong, J. Zhang, W. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, *220*, 40.
- [Ru2006] J.-J. Tan, X.-P. Qu, Q. Xie, Y. Zhou, G.-P. Ru, *Thin Solid Films*, **2006**, *504*, 231.
- [Ste1990] R. Keller, M. Deicher, W. Pfeiffer, H. Skudlik, D. Steiner, T. Wichert, *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65(16)*, 2023.
- [Tsen2000] S. Ezhilvalavan, T.-Y. Tseng, *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, *65*, 227.

Kapitel 1

- [Aoya1999] T. Aoyama, K. Eguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, *38*, L1134.
- [Aoya1999-2] T. Aoyama, M. Kiyotoshi, S. Yamazaki, K. Eguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, *38*, 2194.
- [Baum1992] T. H. Baum, C. E. Larson, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 365.
- [Beli1979] A. V. Belikin, V. V. Borisov, N. M. Sinitsyn, A. S. Solomonova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1979**, *24(11)*, 1693.
- [Boch1999] M. Bochmann, *Organometallics 2 - Complexes with Transition Metal-Carbon π -Bonds*, Oxford University Press, **1999**.
- [Bowm2000] G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, P. C. Healy, J. C. Reid, C. E. F. Richard, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 753.
- [Burt2006] T. Hur'yeva, M. Lisker, E. P. Burte, *Chem. Vap. Deposition*, **2006**, *12*, 429.
- [Cart1971] W. A. Anderson, A. J. Carty, G. J. Palenik, G. Schreiber, *Can. J. Chem.*, **1971**, *49*, 761.
- [Choi2002] J. Choi, Y. Choi, J. Hong, H. Tian, J. S. Roh, Y. Kim, T. M. Chung, Y. W. Oh, Y. Kim, C. G. Kim, K. No, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, *41*, 6852.
- [Clea1971] R. G. Charles, J. G. Cleary, US Patent 3594216, **1971**.
- [Cohe1992] S. L. Cohen, M. Liehr, S. Kasi, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60(13)*, 1585.
- [Dare1994] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, B. Khandelwal, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 531.

- [Dava2007] G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, *Microelectron. Engin.*, **2007**, *84*, 1148.
- [Desu1993] J. Si, S. B. Desu, *J. Mater. Res.*, **1993**, *8*, 2644.
- [Dine1974] M. Dines, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 2949.
- [Dopp1997] P. Doppelt, *Microelectron. Eng.*, **1997**, *37/38*, 89.
- [Dopp2000] P. Doppelt, **2000**, US 6130345.
- [Dopp2001] T.-Y. Chen, J. Vaissermann, E. Ruiz, J. P. Sénateur, P. Doppelt, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3993.
- [Doyl1985] G. Doyle, K. A. Eriksen, D. Van Engen, *Organometallics*, **1985**, *4*, 830.
- [Drew1973] M. G. B. Drew, D. A. Edwards, R. Richards, *Chem. Commun.*, **1973**, 124.
- [Duca1998] D. Duca, G. La Manna, G. Deganello, *Catal. Lett.*, **1998**, *52*, 73.
- [Duss2006] J. Gatineau, K. Yanagita, C. Dussarrat, *Microelectron. Eng.*, **2006**, *83*, 2248.
- [Elsch1993] C. Elschenbroich, A. Salzer, „*Organometallchemie*“, B. G. Teubner, Stuttgart, 3. Aufl., **1993**.
- [Emme1936] B. Emmert, H. Gottschneider, H. Stanger, *Chem. Ber.*, **1936**, *69*, 1319.
- [Fern1973] T. Ogura, R. D. Mounts, Q. Fernando, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 949.
- [Fern1974] R. D. Mounts, T. Ogura, Q. Fernando, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13(4)*, 802.
- [Gamb2005] B. H. W. Toh, D. W. McNeill, H. S. Gamble, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, **2005**, *16*, 437.
- [Gane2002] P. G. Ganesan, M. Eizenberg, C. Dornfest, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149(9)*, G510.
- [Gess1997] J. Röber, S. Riedel, S. E. Schulz, T. Gessner, *Microelectron. Engin.*, **1997**, *37/38*, 111.
- [Gill1995] M. B. Naik, W. N. Gill, R. H. Wentorn, R.R. Reeves, *Thin Solid Films*, **1995**, *262*, 60.
- [Gree1985] M. L. Green, M. E. Gross, L. E. Papa, K. J. Schnoes, D. Brasen, *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, *132(11)*, 2677.
- [Hamp-Smith1991] H.-K. Shin, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, T. T. Kodas, *Polyhedron*, **1991**, *10(6)*, 645.

- [Hamp-Smith Part3 1991] K. M. Chi, H.-K. Shin, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Polyhedron*, **1991**, 10(19), 2293.
- [Hamp-Smith1992-2] H.-K. Shin, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **1992**, 217.
- [Hamp-Smith 1992-3] K. M. Chi, H.-K. Shin, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, J. D. Farr, M. Paffett, *Chem. Mater.*, **1992**, 4(4), 788.
- [Hamp-Smith1993] A. Jain, K.-M. Chi, T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140(5), 1434.
- [Hart1994] R. B. Hart, P. C. Healy, G. A. Hope, D. W. Turner, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 5, 773.
- [Heme1965] R. L. van Hemert, L. B. Spendlove, R. E. Sievers, *J. Electrochem. Soc.*, **1965**, 112(11), 1123.
- [Hofe1961] O. Hofer, K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.*, **1961**, 13, 443.
- [Hsu2000] W.W. Zhuang, L.J. Charneski, D.R. Evans, S.T. Hsu, Interconnect Technology Conference, Proceedings of the IEEE **2000**, 185-187.
- [John1962] I. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, **1962**, 7(2), 277.
- [John2008] Johnson Matthey, Platinum **2008**.
- [Kim2000] S.-E. Park, H.-M. Kim, K.-B. Kim, S.-H. Min, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147(1), 203.
- [Kim2003] H.-N. Hwang, K. C. Han, K.-S. An, T.-M. Chung, Y. Kim, *Proc. Electrochem. Soc.*, **2003**, 2, 886.
- [Kita2002] K. Okamoto, H. Suzuki, M. Saito, J. Taniuchi, M. Kurita, K. Kitada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, 445.
- [Koda1992] F. Rousseau, A. Jain, T. T. Kodas, M. Hampden-Smith, J. D. Farr, R. Muenchausen, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2(8), 893.
- [Koda1994] T. Kodas, M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1994**, 183.
- [Künd2004] E. P. Kündig, F. R. Monnier, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 901.
- [Lang1995] H. Lang, K. Köhler, M. Büchner, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 525.

- [Lang2008] A. Jakob, Y. Shen, T. Wächtler, S. E. Schulz, T. Gessner, R. Riedel, C. Fassel, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 2226.
- [Lee1999] Y. C. Choi, B. S. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38, 4876.
- [Marc1997] C. Marcadal, E. Richard, J. L. Mermet, J. Torres, J. Palleau, B. Alaux, M. Bakli, *Microelectron. Engin.*, **1997**, 33, 3.
- [Mann1998] W. L. Manner, L. H. Dubois, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102(13), 2391
- [Mats2000] T. Nabatame, M. Hiratani, M. Kadoshima, Y. Shimamoto, Y. Matsui, Y. Ohji, I. Asano, T. Fujiwara, T. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, L1188.
- [Merc1971] E. E. Mercer, P. E. Dumas, *Inorg. Chem.*, **1971**, 12(10), 2755.
- [Mits2003] Y. Ura, M. Shiotsuki, K. Sadaoka, T. Suzuki, T. Kondo, T. Mitsudo, *Organometallics*, **2003**, 22, 1863.
- [Mitsubishi Materials Co.] Mitsubishi Materials & Co, Patent US 6319228, **2001**.
- [Mott2000] P. Motte, M. Proust, J. Torres, Y. Gobil, Y. Morand, J. Palleau, R. Pantel, M. Juhel, *Microelectron. Engin.*, **2000**, 50, 369.
- [Muhl2001] H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40(6), 1061.
- [Nast1963] R. Nast, R. Mohr, C. Schultze, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 2127.
- [Nast1969] R. Nast, W.-H. Lepel, *Chem. Ber.*, **1969**, 102, 3224.
- [Norm1990] S. M. Fine, P. N. Dyer, J. A. T. Norman, B. A. Muratore, R. L. Iampietro, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1990**, 20, 415.
- [Norm1993] J. A. T. Norman, B. A. Mutamore, P. N. Dyer, D. A. Roberts, A. K. Hochberg, *Mater. Sci. Eng.*, **1993**, B17, 87.
- [Norm1995] J. A.T. Norman, D. A. Roberts, A. K. Hochberg, P. Smith, G. A. Petersen, J. E. Parmeter, C. A. Aplett, T. R. Omstead, *Thin Solid Films*, **1995**, 262, 46.
- [Norm2000] Y. Senzaki, A. K. Hochberg, J. A. T. Norman, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **2000**, 10, 93.
- [Norm2008] J. A. T. Norman, M. Perez, S. E. Schulz, T. Wächtler, *Microelectron. Eng.*, **2008**, 85, 2159.

- [Okad1998] A. Kobayashi, A. Sekihuchi, O. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, *37*, 6358.
- [Okad2001] M. Zhang, A. Sekihuchi, O. Okada, A. Itsuki, K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, *40*, 4825.
- [Paul1991] Y. Pauleau, A. Y. Fasasi, *Chem. Mater.*, **1991**, *3*(1), 45.
- [Petr2007] Y. Sevryugina, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7870.
- [Raus1991] H. Rauscher, P. Jakob, D. Menzel, D. R. Lloyd, *Surf. Sci.*, **1991**, *256*, 27.
- [Raus1995] H. Rauscher, D. Menzel, *Surf. Sci.*, **1995**, *342*, 155.
- [Rhee1997] Y. B. Park, S. W. Rhee, J. H. Hong, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1997**, *15*(6), 1995.
- [Rhee1998] J. H. Son, M. Y. Park, S. W. Rhee, *Thin Solid Films*, **1998**, *335*, 229.
- [Rhee1999] S. W. Kang, S. H. Han, S. W. Rhee, *Thin Solid Films*, **1999**, *350*, 10.
- [Rodr2005] X. Zhao, J. Hrbek, J. A. Rodriguez, *Surf. Sci.*, **2005**, *575*, 115.
- [Rush1983] P. Rushman, G. N. van Buuren, M. Shiralian, R. Pomeroy, *Organometallics*, **1983**, *2*, 693.
- [Sand1998] G.S. Sandhu, *Thin Solid Films*, **1998**, *320*, 1.
- [Schn2005] A. Schneider, N. Popovska, F. Holzmann, H. Gerhard, C. Topf, U. Zenneck, *Chem. Vap. Deposition*, **2005**, *11*(2), 99.
- [Schn2007] A. Schneider, N. Popovska, I. Jipa, B. Atakan, M.A. Siddiqi, R. Siddiqui, U. Zenneck, *Chem. Vap. Deposition*, **2007**, *13*(8), 389.
- [Senz1993] Y. Senzaki, W. L. Gladfelter, F. B. McCormick, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1715.
- [Senz1998] Y. Senzaki, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*(1), 362.
- [Shim2007] H. Kim, Y. Shimogaki, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*(1), G13.
- [Shin1991] H.-K. Shin, K.-M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, J. D. Farr, M. Paffett, *Adv. Mater.*, **1991**, *3*(5), 246.
- [Shor1997] E. P. Boyd, D. R. Ketchum, H. Deng, S. G. Shore, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1154.
- [Siev1963] R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*(4), 693.

- [Siev1978] R. E. Sievers, J. E. Sadlowski, *Science*, **1978**, 201, 217.
- [Szly1999] E. Szlyk, I. Szymańska, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2941.
- [Szly2003] I. Szymańska, R. Kucharek, E. Szlyk, *Mater. Sci.*, **2003**, 21(2), 245.
- [Slyk2005] A. Grodzicki, I. Łakomska, P. Piszczek, I. Szymańska, E. Szlyk, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2232.
- [Taka1995] T. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34(8A), 4104.
- [Tren1964] D. E. Trent, B. Paris, H. H. Krause, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1057.
- [Vitu1980] P. Pertici, M. Paci, L. Porri, G. Vitulli, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1980**, 1961.
- [Wagn2000] C. Wagner, *Dissertation*, Universität Freiburg, **2000**.
- [Wein1991] Y.-K. Sun, W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94(6), 4587.
- [Wilk1952] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 6146.
- [Wilk1962] D. Jones, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4458.
- [West1968] C. Reichert, D. K. C. Fung, D. C. K. Lin, J. B. Westmore, *Chem. Commun.*, **1968**, 1094.
- [Wilk1970] D. Rose, G. Wilkinson, *Inorg. Phys. Theor.*, **1970**, 1791.
- [Wu2005] Y.L. Wu, M.H. Hsieh, H.L. Hwang, *Thin Solid Films*, **2000**, 483, 10.
- [Yeh1997] W.-C. Yeh, M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, 6884.
- [Yoon1997] W.-C. Shin, S.-G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144(3), 1055.
- [Yoon1999] E.-S. Choi, J.-C. Lee, J.-S. Hwang, J.-B. Park, S.-G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146 (11), 4189.

Kapitel 2

- [Amma1974] P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1974**, 599.
- [Azza1981] M. Azzaro, S. Geribaldi, B. Videau, *Synthesis*, **1981**, 880.
- [Berg1993] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, „*NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3, ³¹P-NMR-Spektroskopie*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**.

- [Boch1999] M. Bochmann, *Organometallics 2 - Complexes with Transition Metal-Carbon π -Bonds*, Oxford University Press, **1999**.
- [Brag2004] D. Braga, M. Polito, D. D'Addario, F. Grepioni, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4(6), 1109.
- [Cone1972] E. J. Cone, R. H. Garner, A. W. Hayes, *J. Org. Chem.*, **1972**, 4436.
- [Cott2000] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39(26), 6072.
- [Crab1968] P. Crabbé, B. Halpern, E. Santos, *Tetrahedron*, **1968**, 24, 4299.
- [Deac1980] G. B. Deacon, R. J. Philips, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33, 227.
- [Dopp1997] P. Doppelt, *Microelectron. Engin.*, **1997**, 37/38, 89.
- [Dopp2000] P. Doppelt, **2000**, US 6130345.
- [Drew1973] M. G. B. Drew, D. A. Edwards, R. Richards, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1973**, 124.
- [Gao2004] Y. Gao, Q. Zhang, J. Xu, *Synth. Commun.*, 2004, 34(5), 909.
- [Hard1959] G. L. Hardgrove, D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, **1959**, 12, 28.
- [John1972] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. White, *J. Org. Chem.*, **1972**, 2699.
- [Jutz1979] P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 169, 373.
- [Jutz1987] C. P. Morley, P. Jutzi, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics*, **1987**, 6(5), 1084.
- [Lipp1974] S. J. Lippard, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 1974, 10(6), 1322.
- [Marr1964] G. Marr, D. E. Webster, *J. Organometal. Chem.*, **1964**, 2, 99.
- [Mill1984] A. Miller, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49(21), 4072.
- [Moss1981] R. H. Moss, J. S. Evans, *J. Cryst. Growth* **55** (1981) 129.
- [Moun1973] T. Ogura, R. D. Mounts, Q. Fernando, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95(3), 949.
- [Moun1974] R. D. Mounts, T. Ogura, Q. Fernando, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13(4), 802.
- [Newm2002] J. M. Newman, M. M. Papadakis, H. W. Thompson, R. A. Lalancette, *Acta Cryst.*, **2002**, C58, m89.
- [Okud1988] J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, **1988**, 121, 1899.

- [Pale1969] G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8(12), 2744.
- [Pear1963] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85(22), 3533.
- [Raus1959] M. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, 82, 76.
- [Rose1958] M. Rosenblum, R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 5443.
- [Sand1996] R. Sandern, U. T. Müller-Westenhoff, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 512, 219.
- [Shen2004] Y. Shen, M. Leschke, S. E. Schulz, R. Ecke, T. Gessner, H. Lang, *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 20(11), 1257.
- [Siev1976] K. J. Eisenkraut, R. E. Sievers, *Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 29, 1931.
- [Smit1996] J. M. Smith, S. C. Pelly, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 525, 159.
- [Trot1963] J. Trotter, *Acta Cryst.*, **1963**, 16, 571.
- [Voll2005] P. C. Vollhardt, N. E. Schore, „Organische Chemie“, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 4. Aufl., **2005**.
- [Wall1962] S. C. Wallwork, *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 758.
- [Wint1991] C. H. Winter, X.-X. Zhou, D. A. Dobbs, M. J. Heeg, *Organometallics*, **1991**, 10, 210.
- [Wint1991-2] C. H. Winter, S. Pirzad, D. H. Cao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1026.

Kapitel 3

- [Arbl2007] J. W. Arblaster, *Platinum Metals Rev.*, **2007**, 51(3), 130.
- [Cord1959] J. F. Cordes, S. Schreiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1959**, 299, 87.
- [Funa2007] K. Kawano, H. Kosuge, N. Oshima, H. Funakubo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**, 10(6), D60.
- [Good1997] M. A. Goodman, *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, 42, 227.
- [Knud1911] M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **1911**, 34, 593.
- [Oldh1993] Y. Shacham-Diamand, A. Dedhia, D. Hoffstetter, W. G. Oldham, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140(8), 2427.

- [Römpp] Thieme Römpp Online, Version 3.1, **2007**
<http://www.roempp.com/prod/index1.html> (18.12.2008)
- [Sidd2006] M. A. Siddiqi, B. Atakan, *Thermochim. Acta*, **2007**, 452, 128.
- [Sidd2007] M. A. Siddiqi, B. Atakan, *Surf. Coat. Techn.*, **2007**, 201, 9055.
- [Toya1983] N. Toyama, *Solid-State Electron.*, **1983**, 26(1), 37.
- [Wedler] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**, 5. Auflage.

Kapitel 4

- [Brig1993] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley and Sons, **1993**, 2. Aufl.
- [Busc1999] R. Buschbeck, Diplomarbeit, TU Chemnitz, **1999**.
- [Camp2001] S. A. Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford University Press, New York, Oxford, **2001**, 2. Aufl., 339.
- [Chi1993] K. M. Chi, T. S. Corbitt, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 449, 181.
- [Dopp1997] P. Doppelt, *Microelectron. Eng.*, **1997**, 37/38, 89.
- [Dopp2001] T.-Y. Chen, J. Vaissermann, E. Ruiz, J. P. Sénateur, P. Doppelt, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3993.
- [Giro1993] G. S. Girolami, P. M. Jeffries, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1015.
- [Grod2005] A. Grodzicki, I. Łakomska, P. Piszczek, I. Szymańska, E. Szłyk, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2232.
- [Holl2007] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **2007**, 2. Auflage.
- [Hsu2001] P.-F. Hsu, Y. Chi, T.-W. Lin, C.-S. Liu, A. J. Carty, S.-M. Peng, *Chem. Vap. Deposition*, **2001**, 7(1), 28.
- [Jain1996] A. Jain, T. T. Kodas, T. S. Corbitt, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1119.

- [Jian2002] L. Jiang, P. He, G. He, X. Zong, C. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, *41*, 6525.
- [Koda1991] A. Jain, K.-M. Chi, T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, D. Farr, M. F. Paffett, *Chem. Mater.*, **1991**, *3*, 995.
- [Koda1994] T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1994**, 183.
- [Koda1995] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Polyhedron*, **1995**, *14(6)*, 699.
- [Lang1995] H. Lang, K. Köhler, M. Büchner, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 525.
- [Lang2007] N. Roth, A. Jakob, T. Wächtler, S. E. Schulz, T. Gessner, H. Lang, *Surf. Coat. Technol.*, **2007**, *201*, 9089.
- [Leuc1996] G. A. Leuchs, H. Wiessmann, O. Maisch, A. Gutbier, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1916**, *96(1)*, 182.
- [Lide2005] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A ready-reference book of chemical and physical data.*, 86. Aufl., CRC Taylor & Francis, Boca Raton Fla., **2006**.
- [Prou2001] M. Proust, F. Judong, J. M. Gilet, L. Liauzu, R. Madar, *Microelectron. Eng.*, **2001**, *55*, 269.
- [Reyn1991] S. K. Reynolds, C. J. Smart, E. F. Baran, T. H. Baum, C. E. Larson, P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *59(18)*, 2332.
- [Shim2005] H. Kim, T. Koseki, T. Ohba, T. Ohta, Y. Kojima, H. Sato, Y. Shimogaki, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152(8)*, G594.
- [Shim2007] H. Kim, Y. Shimogaki, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, G13.
- [Wagn] C. D. Wagner, J. F. Moulder, L. E. Davis, W. M. Riggs, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.

Kapitel 5

- [Erns1983] L. Stahl, R. D. Ernst, *Organometallics* **1983**, *2*, 1229.
- [Heyn1990] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, *Anorganische Synthesechemie*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl., **1990**.

- [Künd2004] E. P. Kündig, F. R. Monnier, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 901.
- [Litv2005] M. Litvić, M. Filipan, I. Pogorelić, I. Capanec, *Green Chem.*, **2005**, 11, 771.
- [Schm1991] T. Schmidt, R. Goddard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1427.
- [SHELXS-91] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst., Sect. A*, **1990**, 46, 467.
- [SHELXL-97] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [Smit2002] P. Beagley, M. A. L. Blackie, K. Chibale, C. Clarkson, J. R. Moss, P. J. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4426.
- [Wess1997] M. Wessler, D. Schütte, Patent WO 97/09338.
- [Vitu1980] P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci, L. Porri, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1980**, 1961.

Abbildungssverzeichnis

Abb. 1.1: Allgemeine Struktur von Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexen ($R, R', R' =$ einfach gebundener organischer Rest; $L =$ Lewis-Base; $n = 1,2$).	16
Abb. 1.2: Beispiele für Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexe nach Nast. [Nast1963, Nast1969]	17
Abb. 1.3: Vergleich der Schmelzpunkte von $[(PPh_3)_2Cu(tfac)]$ (links) und $[(PPh_3)_2Cu(hfac)]$ (rechts). [Cart1971]	19
Abb. 1.4: Literaturbekannte Beispiele flüssiger, für die MOCVD eingesetzte Kupfer(I)-Komplexe. [Doyle1985, Hamp-Smith1991, Senz1998, Baum1992, Rhee1999, Dopp2001]	20
Abb. 1.5: Erster flüssiger Kupfer(I)- β Iminopentenolat-Komplex. [Hamp-Smith1992-2]	23
Abb. 1.6: Struktureller Vergleich von $[(hfac)Cu(VTMS)]$ (Cupraselect®), $[(F^6-impe)Cu(EDMVS)]$ und $[(acac)Cu(EDMVS)]$. [Norm1993, Norm2008]	23
Abb. 1.7: Vorschlag für Zersetzungsmechanismus Lewis-Basen stabilisierter Kupfer(I)-Carboxylate in den festen Phase ($R =$ einfach gebundener organischer Rest, $L =$ Lewis-Base; $n = 1,2,3$). [Lang2008]	25
Abb. 1.8: Beispielhafte Strukturen kettenförmiger Kupfer(I)-Carboxylate: a) Kupfer(I)-acetat $[CuO_2CCH_3]$ [Petr2007]; b) Kupfer(I)-benzoat $[CuO_2CPh]$ [Cott2000]; c) Kupfer(I)-trifluoacetat $[CuO_2CCF_3]$. [Amma1974, Petr2007]	26
Abb. 1.9: Beispielverbindungen für Posphanstabilisierte Kupfer(I)-Carboxylate. [Lang2008]	28
Abb. 1.10: Strukturen von $(\eta^6-C_6H_6)(\eta^4-C_6H_8)Ru$ [Choi2002, Kim 2003] und $(\eta^6-C_6H_5CH_3)(\eta^4-C_8H_{12})Ru$. [Schn2005]	30
Abb. 1.11: Synthese von $(\eta^6-C_6H_6)(\eta^4-C_6H_8)Ru$. [Vitu1980]	31
Abb. 1.12: Neue Ru^0 -Komplexe mit offenkettigen Olefinen. [Mits2003]	34
Abb. 1.13: Struktur von $Ru_2(\mu-\eta-\eta^4-C_4(CF_3)_4)(CO)_6$. [Senz1993]	34
Abb. 2.1: Koordinationsmöglichkeiten für Carboxylate an Metallionen ($R =$ einbindiger, organischer Rest). [Deac1980]	44
Abb. 2.2: Korrigierte Strukturen für die Komplexe 14 (rechts) und 16 (links) mit monodentater Bindungsweise (oben) oder Koordination mit Stickstoffatom (unten).	45
Abb. 2.3: Molekularstruktur von 23 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).	52
Abb. 2.4: Prinzipielle Konformationsmöglichkeiten der Cyclopentadienyl-Ringe in Metallocen-Komplexen. 53	
Abb. 2.5: Molekularstruktur von 24 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).	55
Abb. 2.6: Molekularstruktur von 25 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).	55
Abb. 2.7: Betrachtung der Verzerrung von 25 entlang der $D1-Ru1-D2$ -Achse (ohne Si-gebundene Kohlenstoff- und C-gebundene Wasserstoffatome) ($D1 = C1-C5$; $D2 = C1a-C5a$).	56
Abb. 2.8: Ruthenocenoyl-Verbindungen dieses Kapitels 20, 21, 29 - 32 . [Raus1959, Wess1997]	57
Abb. 2.9: Molekularstruktur von 29 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).	65
Abb. 2.10: Wasserstoffbrückenbindungen (1D-Ketten) in Verbindung 29	66
Abb. 2.11: Molekularstruktur von 30 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).	68
Abb. 2.12: Molekularstruktur von 31 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).	68

Abb. 2.13: Wasserstoffbrücken-Bindungen in 31	69
Abb. 2.14: Molekularstruktur von 32 (Ball-and-Stick-Modell (POV-Ray); alle C-gebundenen Wasserstoffatome wurden entfernt).....	70
Abb. 2.15: Strukturen der Komplexe 26 und 27	72
Abb. 3.1: Schema des Knudsen-Messsystems nach Sidd2007.....	76
Abb. 3.2: Übersicht über die zur Bestimmung des Dampfdruckes in der Knudsen-Zelle vermessenen Ruthenium-Komplexe 19 - 23, 26, 27, 29 - 32 . [Künd2004, Smit2002, Raus1959, Erns1983, Schm1991, Wess1997].....	78
Abb. 3.3: Auftragung des Dampfdruckes p^{vap} über T der Komplexe 19, 21 - 23, 26, 27, 30 und 32 . [Cord1959, Funa2007].....	79
Abb. 3.4: Antoine-Diagramm mit den experimentell ermittelten Dampfdrücken der Ruthenocen-Verbindungen 19,21 - 23, 26, 27, 30 und 32 . [Cord1959, Funa2007].....	83
Abb. 4.1: Horizontale Heißwand-CVD-Anlage am Lehrstuhl für Anorganische Chemie, TU Chemnitz (vgl. auch Skizze Abb. 4.2).....	86
Abb. 4.2: Horizontaler Heißwandreaktor in der Anorganischen Chemie der TU Chemnitz.[Busc1999].....	88
Abb. 4.3: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung von $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (10) (Heizrate: $8 K min^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).....	90
Abb. 4.4: CVD-Versuch mit $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (10) (links: Cu-Abscheidung auf Wafern; rechts: abgeschiedenes $Cu(acac)_2$).	91
Abb. 4.5: REM-Oberflächenaufnahme einer mit $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (10) erzeugten Cu-Schicht ($T_{Ofen} = 250 °C$).	92
Abb. 4.6: EDX von $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (10) ($E_{Anregung} = 3 keV$, $T_{Ofen} = 250 °C$).	92
Abb. 4.7: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit $[(P(OMe)_3)_2Cu(acac)]$ (10) erzeugten Cu-Schicht ($T_{Ofen} = 250 °C$).	94
Abb. 4.8: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit Komplex $[(PEt_3)_3Cu(acac)]$ (11) (Heizrate: $8 K min^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).....	95
Abb. 4.9: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit $[(PEt_3)_3Cu(acac)]$ (11) erzeugten Cu-Schicht ($T_{Ofen} = 350 °C$), Abscheidedauer $t = 90 min$	96
Abb. 4.10: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit $[(PEt_3)_3Cu(acac)]$ (11) entstandenen Cu-Schicht ($T_{Ofen} = 350 °C$), Abscheidedauer $t = 100 min$	96
Abb. 4.11: Anregungsbirnen bei EDX-Analysen in Abhängigkeit von der Stärke der eingestrahlten Energie (am Beispiel einer $Cu/SiO_2/Si$ -Schicht bei $3 keV$ und $10 keV$).....	97
Abb. 4.12: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit $[(^nBu_3P)_2Cu(pico)]$ (14) (Heizrate: $8 K min^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).	98
Abb. 4.13: REM-Oberflächenaufnahmen einer mit $[(^nBu_3P)_2Cu(pico)]$ (14) erzeugten Cu-Partikel ($T_{Ofen} = 450 °C$).	99
Abb. 4.14: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit Bis- $(\eta^5-2,4-dimethylpentadienyl)$ -ruthenium (26) (Heizrate: $8 K min^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).	101
Abb. 4.15: Farbvergleich zwischen Ausgangssubstrat (TiN/Si) (oben), Substrat mit stärker werdender Ru-Schicht (Farbverlauf, Mitte) und komplett mit Bis- $(\eta^5-2,4-dimethylpentadienyl)$ -ruthenium (26) beschichtetes Substrat (unten).	102
Abb. 4.16: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit Bis- $(\eta^5-2,4-dimethylpentadienyl)$ -ruthenium (26) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 560 °C$).	102
Abb. 4.17: REM-Querschnittsaufnahme von einer mit Bis- $(\eta^5-2,4-dimethylpentadienyl)$ -ruthenium (26) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 560 °C$).	103
Abb. 4.18: XPS-Signale des Sauerstoffs vor und nach Sputterreinigung (links) und Verhältnisse verschiedener Oxide zueinander (rechts).	106
Abb. 4.19: XPS-Signale des Ruthenium vor und nach Sputterreinigung (links: $Ru(3p1)$; rechts: $Ru(3d)$)... ..	106

Abb. 4.20: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit Verbindung (η^5 - $C_5H_4COCH_3)_2Ru$ (21) (Heizrate: $8 K min^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).	107
Abb. 4.21: REM-Oberflächenaufnahme von mit (η^5 - $C_5H_4COCH_3)_2Ru$ (21) erzeugten Partikeln ($T_{Ofen} = 500 \text{ }^\circ C$).	108
Abb. 4.22: Thermogravimetrische (links) und differenzkalorimetrische (rechts) Messung mit Verbindung (η^5 - $C_5H_4SiMe_3)_2Ru$ (23) (Heizrate: $8 K min^{-1}$; N_2 -Atmosphäre).	109
Abb. 4.23: Thermogravimetrische Messung von (η^4 -1,3- C_6H_8)(η^6 - C_7H_8)Ru (28).	110
Abb. 4.24: REM-Querschnittsaufnahme einer mit (η^4 -1,3- C_6H_8)(η^6 - C_7H_8)Ru (28) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 450 \text{ }^\circ C$).	111
Abb. 4.25: REM-Oberflächenaufnahme einer mit (η^4 -1,3- C_6H_8)(η^6 - C_7H_8)Ru (28) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 450 \text{ }^\circ C$).	112
Abb. 4.26: REM-Oberflächenaufnahme einer mit (η^4 -1,3- C_6H_8)(η^6 - C_7H_8)Ru (28) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 350 \text{ }^\circ C$).	113
Abb. 4.27: REM-Querschnittsaufnahme einer mit (η^4 -1,3- C_6H_8)(η^6 - C_7H_8)Ru (28) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 350 \text{ }^\circ C$).	113
Abb. 4.28: XPS-Signale für Sauerstoff O(1s) und Ru(3p1) ausgehend von (η^4 -1,3- C_6H_8)(η^6 - C_7H_8)Ru (28) abgedeckten Schicht vor und nach Sputterreinigung.	115
Abb. 6.1: Schema des Knudsen-Messsystems nach Sidd2007.	137
Abb. 6.2: Auftragung des Dampfdruckes p^{vap} über T der Komplexe 19 , 21 - 23 , 26 , 27 , 30 und 32 . [Cord1959, Funa2007]	138
Abb. 6.3: REM-Oberflächenaufnahme von einer mit ($P(OMe)_3)_2Cu(acac)$ (10 , $T_{Ofen} = 250 \text{ }^\circ C$, links) und [$(PEt_3)_3Cu(acac)$] (11 , $T_{Ofen} = 350 \text{ }^\circ C$, rechts) erzeugten Cu-Schicht.	139
Abb. 6.4: Links: Farbvergleich zwischen Ausgangssubstrat (TiN/Si) (oben), Substrat mit stärker werdender Ru-Schicht (Farbverlauf, Mitte) und komplett mit 26 beschichtetes Substrat (unten); rechts: REM-Oberflächenaufnahme von einer 26 erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 560 \text{ }^\circ C$).	139
Abb. 6.5: REM-Oberflächenaufnahme einer mit (η^4 -1,3- C_6H_8)(η^6 - C_7H_8)Ru (28) erzeugten Schicht ($T_{Ofen} = 350 \text{ }^\circ C$).	140
Schema 1.1: Disproportionierungsreaktion von Kupfer(I)- β -Diketonat-Komplexen zu Cu^0 und Cu^{II} -Verbindungen. [Koda1994]	17
Schema 1.2: Synthese hochviskoser Kupfer(I)-carboxylate des Typs [$(P(OR')_3)_2Cu(O_2CR)$] mit $R =$ aliphatischer, perfluorierter Rest, $R' = Me, Et, ^tBu, Ph$. [Szly1999, Szly2003]	27
Schema 1.3: Zersetzungsmechanismen von $Ru_3(CO)_{12}$ ohne und mit Sauerstoff. [Desu1993]	30
Schema 1.4: Zersetzung der Liganden Benzol und 1,3-Cyclohexadien. [Schn2007]	32
Schema 1.5: Synthese von $Ru(C_6H_5CH_3)(C_8H_{12})$ (1,5-COD = 1,5-Cyclooctadien). [Vitu1980]	32
Schema 1.6: Zersetzung des Komplexes durch schrittweise Isomerisierung und Dehydrogenation von 1,5-CHD. [Duca1998]	33
Schema 1.7: Zersetzungsmechanismus von $Ru(CO)_4(C_2(CF_3)_2)$ im Beisein von H_2 . [Senz1993]	35
Schema 1.8: Darstellung von (η^5 - $C_5H_5)_2Ru$. [Künd2004]	36
Schema 1.9: Zersetzungsmechanismus von (η^5 - $C_5H_5)_2Ru$ im Beisein von O_2 (* = an Oberfläche adsorbierte Atome). [Kim2000]	37
Schema 2.1: Synthese der Kupfer(I)-Komplexe 10 - 17 ($n = 2,3$; $R = OMe, Et, ^nBu$; $X =$ organische Reste wie $acac$ (6), $impe$ (7), $pico$ (8) und $pyac$ (9)).	40
Schema 2.2: Darstellung von (η^5 - $C_5H_5)_2Ru$ (19)($Cp = C_5H_5$). [Künd2004]	48
Schema 2.3: Umsetzung von 18 und $C_5H_{(6-x)}(SiMe_3)_x$ ($x = 1, 2, 3$) zu 19 . [Wint1991]	50
Schema 2.4: Darstellung von 1,1',3-(η^5 - $C_5H_4SiMe_3$)(η^5 - $C_5H_3(SiMe_3)_2$)Ru (24) und 1,1',3,3'-(η^5 - $C_5H_3(SiMe_3)_2$) $_2$ Ru (25) ($n = 1$ oder 2).	54

<i>Schema 2.5: Darstellung von $1-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)\text{Ru}$ (20) und $1,1'-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2\text{Ru}$ (21)</i>	58
<i>Schema 2.6: Synthese der Komplexe 29 - 32 über Friedel-Crafts-Acylierung (Anhydrid: 29, 30: Glutarsäureanhydrid; 31, 32: Bernsteinsäureanhydrid)</i>	59
<i>Schema 2.7: Darstellung von 22 nach [Smit2002]</i>	71
<i>Schema 2.8: Synthese der Komplexe 26 und 27. [Erns1983]</i>	72
<i>Schema 6.1: Synthese der Kupfer(I)-Komplexe 10 - 17 ($n = 2,3$; $R = \text{OMe, Et, } ^n\text{Bu}$; $X = \text{organische Reste wie acac (6), impe (7), pico (8) und pyac (9)}$)</i>	135
<i>Reaktion 2.1: Synthese des Iminopentenons (H7) ausgehend von H6 nach [Litv2005]</i>	41
<i>Reaktion 2.2: Synthese von $1,1'-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ru}$ (23)</i>	50

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Vergleich der Abscheidetemperaturen von $[\text{Cu}(\text{hfac})_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, [Heme1965] $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ [Paul1991] und $[\text{Cu}(\text{impe})_2]$. [Clea1971]	15
Tab. 2.1: Übersicht über dargestellte Kupfer(I)-Komplexe 10 - 17	41
Tab. 2.2: NMR-Verschiebungen für das Methin-Proton (^1H -NMR) (10 - 13) und Lewis-Basen ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR) für der Phosphan-/Phosphit-Komplexe (10 - 17).....	46
Tab. 2.3: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel von 23	53
Tab. 2.4: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel von 24 und 25	56
Tab. 2.5: Resonzen signale aus ^1H -NMR-Experimenten der Verbindungen 29 - 32 (LM = Lösungsmittel).....	61
Tab. 2.6: Resonzen signale aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimenten der Verbindungen 29 - 32 (δ in ppm).....	63
Tab. 2.7: $\nu_{\text{CO}_2^-}$, $\nu_{\text{C-H}}$ - und $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingungen der Verbindungen 29 - 32 ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1} ; n. e. = nicht erkennbar).	64
Tab. 2.8: Vergleich der Schmelzpunkte der Verbindungen 29 - 32	64
Tab. 2.9: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel von 29 und 30	67
Tab. 2.10: Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel von 31 und 32	69
Tab. 3.1: Werte der Dampfdruckmessungen bei den Ruthenocen-Verbindungen 19,21 - 23, 26, 27, 30 und 32	81
Tab. 3.2: Experimentell ermittelte Konstanten A und B und ΔH_{Sub} aus Glg. 3.5 für Komplexe 19, 21 - 27, 30 und 32	83
Tab. 4.1: Element-Anteile nach Auswertung der EDX-Messung für eine mit Bis- $(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimethylpentadienyl})$ -ruthenium (26) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 560 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 keV; Gew.-% - Gewicht in %).....	103
Tab. 4.2: Element-Anteile nach Auswertung der XPS-Messung für eine mit Bis- $(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimethylpentadienyl})$ -ruthenium (26) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 560 \text{ }^\circ\text{C}$) vor und nach dem Reinigen der Oberfläche durch Ar-Sputtern (Gew.-% - Gewicht in %).....	105
Tab. 4.3: Element-Anteile nach Auswertung der EDX-Messung für eine mit $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}$ (28) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; E = 10 keV; Gew.-% - Gewicht in %).....	111
Tab. 4.4: Element-Anteile nach Auswertung der XPS -Messung für eine mit $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}$ (28) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; Gew.-% - Gewicht in %).....	112
Tab. 4.5: Element-Anteile nach Auswertung der EDX-Messung für eine mit $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}$ (28) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; E = 10 keV; Gew.-% - Gewicht in %).....	114
Tab. 4.6: Element-Anteile nach Auswertung der XPS-Messung für eine mit $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}$ (28) erzeugten Schicht ($T_{\text{Ofen}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; Gew.-% - Gewicht in %).....	114
Tab. 7.1: Übersicht über hergestellte und verwendete Verbindungen.	142

Gleichungsverzeichnis

Glg. 3.1: Berechnung des Massenverlustes einer Probe in der Knudsen-Kammer bei Gleichgewichtsbedingungen (Δm - Massenverlust der Probe; Δt - Zeitspanne; p^{vap} - Dampf- oder Sublimationsdruck; A - Fläche der Blende vor Knudsen-Kammer; R - universelle Gaskonstante; T - Temperatur; M - Molare Masse).....	76
Glg. 3.2: Berechnung des Massenverlustes einer Probe in der Knudsen-Kammer bei Gleichgewichtsbedingungen unter Einbeziehung des Clausing-Faktors K	76
Glg. 3.3: Clapeyron-Gleichung mit ΔV beim Übergang in die Gasphase (ΔH - Enthalpieänderung; ΔV - Volumenänderung).....	77
Glg. 3.4: Clapeyron-Gleichung unter Vernachlässigung der kondensierten Phase (ΔH_{Sub} - Sublimationsenthalpie).....	77
Glg. 3.5: Antoine-Gleichung (A , B - anpassbare Parameter).....	77
Glg. 4.1: Näherung zur Berechnung des Schichtwiderstandes R_{Schicht}	93
Glg. 4.2: Gleichung zur Berechnung des spezifischen Widerstandes einer Schicht ρ_{Schicht}	93

Veröffentlichungen

Vorträge

The 4th International Copper Interconnect Technology Symposium, Shanghai, VR China, 31.05.2007

“Copper(I) Precursors for CVD and Spin-Coating”

1. LUC-MitarbeiterInnen Workshop, Institut für Anorganische Chemie, TU Graz, Österreich, 27.09.2008

“Copper Complexes as Precursors for CVD Processes”

Manuskripte

Nina Roth, Alexander Jakob, Thomas Wächtler, Stefan E. Schulz, Thomas Geßner, and Heinrich Lang, *Surface & Coatings Technology*, **2007**, *201*, 9089-9094.

M. Aslam Siddiqi, Rehan A. Siddiqui, Burak Atakan, Nina Roth, Heinrich Lang, in Vorbereitung.

Poster

XVI. EURO CVD 2007, Den Haag, Niederlande, 16. – 21.09.2007

„Phosphane Copper(I) Complexes as CVD Precursors“

GerALD 2008, Halle/Salle, Deutschland, 22.09.-23.08.2008

„Silver, Copper and Ruthenium-Precursors for ALD and CVD – An Overview“

Danksagung

An dieser Stelle werden keine Glanzlichter der europäischen Literaturszene zu finden sein. Es geht um eine schriftliche Form der Anerkennung für alle, die direkt oder indirekt an meiner Promotion beteiligt waren; nicht um die Abarbeitung einer inhaltlichen Notwendigkeit. Die Dankbarkeit ist größer als es dieser kurze Text zeigen kann (vgl. Leitsatz).

Den ersten Platz in der Reihe, die folgen wird, nimmt Herr Prof. Dr. Heinrich Lang ein, der mich in seiner Arbeitsgruppe willkommen hieß und mir in den vergangenen fast drei Jahren mit Ratschlägen und Ideen, ebenso wie mit seinen Zweifeln zur Seite stand.

Willkommen hieß mich auch die Arbeitsgruppe „Anorganische Chemie“. In all der Zeit haben ihre Mitglieder, vor allem die männlichen, versucht, mich zu einem richtigen Sachsen zu machen. Es hat nicht geklappt. Aber sie sind nie verzweifelt und haben es immer wieder probiert. Glück auf und zum Wohl!

Mein Dank geht auch den DFG für die Bereitstellung der finanziellen Unterstützung und den gebotenen Möglichkeiten. Auch den Mitgliedern der „International Research Training Group“ GRK 1215 möchte ich danken für die schönen Pausen während der Vorlesungen und den immer angenehmen Frühlings-, Sommer- und Herbstschulen. Besonders zu erwähnen sind Ramona und Thomas, die alles organisiert und arrangiert haben.

Uwe muss gedankt werden, denn er war Teil der deutschen Expedition ins unbekannte China. Ohne ihn wäre das Vierteljahr weder halb so spannend, noch so lustig oder abwechslungsreich geworden.

Die nun folgende Aufzählung bedaure ich ein wenig, denn die Personen haben zum Teil mehr geleistet als nur Messungen für mich durchzuführen. Dennoch mache ich es kurz:

Für die Anfertigungen der Einkristallröntgenstruktur-Analysen danke ich Dr. Tobias Ruffer und Cand. Chem. Dieter Schaarschmidt.

Thomas Wächtler danke ich für die EDX- und Widerstandsmessungen, Monika Henker für die REM-Aufnahmen.

M. Aslam Siddiqi und Rehan A. Siddiqui danke ich für die durchgeführten Dampfdruck-Messungen.

Dr. Steffen Strehle, TU Dresden, danke ich für die XPS-Messungen.

Ute Stöß und Janine Fritsch danke ich für die angefertigten Elementaranalysen.

Jutta Ruder und Natalia Rüffer danke ich für deren Organisationstalent und ständige Bereitschaft in Papierdingen.

Meinen besonderen Freunden Holger, Sonja, Marcel, Katrin und Manja danke ich namentlich für die geleistete Aufbauarbeit, geduldiges Zuhören im Labor, zu Hause, am Telefon oder direkt, und die damit geleistete Ablenkung vom täglichen Handeln. Katrin, Holger, Manja, Roy und Thomas wird mein Dank für das komplette oder kapitelweise Lesen und Korrigieren meiner Arbeit ewiglich hinterherschleichen.

Ein extra Dankeschön geht an meine Laborkollegin Katrin, auch weil sie mich schon lange damit nervt. Sie wollte mich nicht haben und konnte mich nicht leiden, doch sie taute auf. Wie auch ich. Ich hätte mir keine schönere Arbeitsatmosphäre, gerade zum Schluss, vorstellen können.

Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich dafür, dass sie nie gänzlich den Glauben an mich und mein Tun verloren haben, oder es mich zumindest nie merken liessen.

Der größte Dank aber geht an meinen Mann Patrick, der mein Studium und das darauffolgende Wagnis fast von Anfang an miterlebt hat, auch wenn unsere Wege lange und immer wieder in unterschiedlichen Städten verliefen, deutschland- und weltweit. Er hat gelitten, wenn ich mal wieder meine Launen an ihm ausgelassen habe und dies zumeist stoisch ertragen.

Doch diese Zeit ist nun vorbei.

Danke an alle!

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name Nina Roth
Geburtsdatum/-ort 02.12.1981 in Haldensleben
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand verheiratet

AUSBILDUNG

09/92 - 08/96 Burg-Gymnasium in Oebisfelde
09/96 - 08/97 Freiherr-von-Stein-Gymnasium in Weferlingen
09/97 - 07/00 Landesschule Pforta in Schulpforte
07/00 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife, Landesschule Pforta, Schulpforte
10/00 - 09/02 Grundstudium der Chemie, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig
10/02 - 11/05 Hauptstudium der Chemie, Georg-August-Universität, Göttingen
02/05 - 11/05 Diplomarbeit, Institut für Anorganische Chemie, Prof. Dr. F. Meyer, Georg-August-Universität Göttingen
„Pyrazolliganden mit Iminophosphoran-Seitenarmen als neuartige Gerüste für Bimetall-Komplexe“
04/06 - 01/09 Promotion, Institut für Anorganische Chemie, Prof. Dr. H. Lang, Technische Universität Chemnitz
„Kupfer- und Ruthenium-Precursoren: Synthese, Charakterisierung und deren Verwendung zur Abscheidung metallischer Schichten nach dem CVD-Verfahren“

STIPENDIUM

04/06 - 12/08 Promotionsstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Chinese Ministry of Education

Internationales Graduiertenkolleg GRK 1215, "Materials and Concepts for Advanced Interconnects"

AUSLANDAUFENTHALT

05/07 - 08/07 Forschungsaufenthalt, Institut für Mikroelektronik, Prof. Dr. X.-P. Qu, Fudan-University, Shanghai, VR China

„Kooperation zur Abscheidung von Ruthenium-Verbindungen“