ⁿBu₃P-Silber(I)-β-Diketonate: Synthese, Gasphasenuntersuchungen und Verwendung als CVD-Precursoren

 $^{n}Bu_{3}P$ -Silver(I)- β -Diketonates: Synthesis, Gas Phase Studies, and their Use as CVD-Precursors

H. Schmidt^a, A. Jakob^a, T. Haase^c, K. Kohse-Höinghaus^c, S. E. Schulz^b, T. Wächtler^b, T. Gessner^b und H. Lang^{a,*}

Chemnitz, Technische Universität, ^a Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie und ^b Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Zentrum für Mikrotechnologien ^c Bielefeld, Universität, Physikalische Chemie I

^a Bieleield, Universität, Physikalische Chemie I

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 2005.

Professor Herbert W. Roesky zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract. The synthesis of the silver(I) salts [AgX] (3a, X = acetylacetonate, acac; 3b, X = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate, hfac; 3c, X = 1,3-diphenyl-1,3-propanedionate, dipa) by the reaction of [AgNO₃] (1) with H-X (2a, X = acac; 2b, X = hfac; 2c, X = dipa), or [Ag₂O] (4) with 2b is reported. The addition of ⁿBu₃P (5) to 3a - 3c in the ratios of 1:1 and 2:1, respectively, affords the phosphane silver(I) β -diketonates [(ⁿBu₃P)_mAgX] (m = 1: 6a, X = acac; 6b, X = hfac; 6c, X = dipa. m = 2: 7a, X = acac; 7b, X = hfac; 7c, X = dipa) in excellent yield.

1 Einleitung

Metallische Schichten gelangen z. B. in der Mikrosystemtechnik und der Halbleitertechnologie zu einer breiten Anwendung. In jüngster Zeit kommt ihnen eine außerordentliche Rolle zu, da sie nach ihrer Strukturierung, z. B. durch Photolithographie und nachfolgende Ätzprozesse als Leiterbahnen zur Kontaktierung und Verknüpfung von Bauelementestrukturen zur Verfügung stehen [1]. Für künftige Generationen hochintegrierter Schaltkreise erscheint neben Kupfer auch Silber als Leiterbahnmaterial vielversprechend [1].

Silber weist den geringsten spezifischen Widerstand unter den Metallen auf und ist, entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe, edel [2]. Als solches ist es weniger reaktiv als die anderen bisher verwendeten Metalle [3].

Neben klassischen Abscheideverfahren [4] eröffnet die Schichtabscheidung aus der Gasphase (CVD, CVD = Chemical Vapour Deposition) ein breites Feld an Anwendungen [5]. Im Silber-CVD-Verfahren werden in jüngster Zeit Silber(I)-Carboxylate der Form [AgO₂CR] und [L_nAgO₂CR] (R = einbindiger organischer Rest; n = 1, 2, 3; L = 2-

Institut für Chemie der Techn. Universität Straße der Nationen 62 D-09111 Chemnitz (Germany) E-Mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de The thermal behaviour (thermogravimetry) and gas phase properties (temperature-programmed mass spectrometry) of selected species are discussed.

Complex 7a can successfully be used in the deposition of silver on titanium nitride coated oxidized silicon wafers by the CVD process (CVD = Chemical Vapour Deposition). SEM studies show that homogeneous and continuous silver layers were obtained.

Keywords: Silver; β -Diketonate; Phosphane; Chemical vapour deposition; SEM

Elektronen Donor) als vielversprechende Precursoren eingesetzt [6]. Das thermische Verhalten dieser Verbindungen wurde untersucht. Temperaturprogrammierte und in-situ massenspektrometrische Untersuchungen haben erste Hinweise auf die Zersetzungsmechanismen in der Gasphase gegeben [7a, b, c]. Über die Verwendung Lewis-Basen-stabilisierter Silber(I)- β -Diketonato-Komplexe der Form [LAg(hfac)] (hfac = 1,1,1,5,5,5-*H*exa*f*luoroacetyl*ac*etonat; L = COD (Cyclooctadien) [8], VTES (Vinyltriethylsilan) [9], BTMSE (*trans*-Bis(trimethylsilyl)ethen) [10] bzw. MeC \equiv N [11]) als CVD-Precursoren wurde vereinzelt berichtet. Über deren Gasphasenverhalten ist jedoch nichts bekannt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Metallisierung von Silber(I)-Komplexen nach dem CVD-Verfahren sind wir daran interessiert, maßgeschneiderte Gruppe-11-Precursoren zu synthetisieren und diese zur Abscheidung von Metallfilmen einzusetzen.

Wir berichten hier über die Darstellung von Silber(I)- β -Diketonaten der Art [AgX] und [(ⁿBu₃P)_mAgX] (m = 1, 2; X = β -Diketonat) sowie über deren Verwendung als CVD-Precursoren. Das Gasphasenverhalten ausgewählter Spezies wird vorgestellt.

2 Resultate und Diskussion

Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Phosphan-Silber(I)- β -Diketonate [(ⁿBu₃P)_mAgX] (m = 1: **6a**, X = acac; **6b**, X = hfac; **6c**, X = dipa. m = 2: **7a**, X = acac;

^{*} Prof. Dr. H. Lang

Tabelle 1 Synthe	se von 3	B [13],	6	und	7.	
------------------	----------	----------------	---	-----	----	--

Verbdg.	m	R	Ausb. ^{a)} (%)
3a 3b 3c		CH ₃ CF ₃ Ph	73 98 73
6a 6b 62	1 1	CH ₃ CF ₃ Ph	93 98 100
7a 7b 7c	2 2 2	CH ₃ CF ₃ Ph	98 94 99

 $^{\rm a)}$ Bezogen auf eingesetztes 1 (Darstellung von $3a{-}3c)$ bzw. 3 (Darstellung von 6 und 7).

7b, X = hfac; **7c**, X = dipa. acac = Acetylacetonat; hfac = 1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat; dipa = 1,3-Diphenyl-1,3-propandionat) wurden die Silbersalze [AgX] (**3a**, X = acac; **3b**, X = hfac; **3c**, X = dipa) eingesetzt, die durch die Umsetzung von [AgNO₃] (**1**) mit H-X (**2a**, X = acac; **2b**, X = hfac; **2c**, X = dipa) bzw. [Ag₂O] (**4**) mit **2b** zugänglich sind (Schema 1) [13].



Schema 1

Bringt man 3a-3c mit ⁿBu₃P (5) im Verhältnis von 1:1 (Darstellung der Komplexe 6a-6c) bzw. 1:2 (Synthese von 7a-7c) in Diethylether oder Methylenchlorid bei 25 °C zur Reaktion, so erhält man die entsprechenden Mono- bzw. Di-Phosphan-Silber(I)- β -Diketonate 6 und 7 in ausgezeichneter Ausbeute (Tabelle 1, Reaktionsgleichung 1).



Die Silber(I)-Verbindungen 3, 6 und 7 lassen sich nach entsprechender Aufarbeitung als zitronengelbe bis orange Öle (6a, 6c, 7a und 7b) bzw. farblose (3a, 3b und 6b) oder hellgelbe (7c) Feststoffe isolieren, die mit Ausnahme von 3a und 3c in herkömmlichen polaren organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die Komplexe 3, 6 und 7 sind licht- und luftempfindlich und werden über einen längeren Zeitraum am besten im Dunkeln bei ca. 0 °C aufbewahrt. Beobachtet wurde, dass unter Lichteinwirkung bzw. Luftzutritt sich stets elementares Silber an den Schlenkwandungen abscheidet. Für 6 und 7 geht dies mit der Freisetzung von ⁿBu₃P einher. In Gegenwart von Luft kann die Oxidation von 5 zum entsprechenden Phosphanoxid erfolgen.

Vergleicht man die Stabilität der Komplexe 6 und 7 untereinander, so gilt, dass 7a-7c beständiger sind als 6a-6c, welches sich mit der Anzahl an koordinativ-gebundenen Phosphanen und damit mit der räumlichen Abschirmung und dem Elektronenhaushalt des Silber(I)-Ions in Einklang bringen läßt [14].

Die Komplexe **3b**, **6** und **7** wurden durch die Elementaranalyse sowie IR- und NMR-spektroskopisch (¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H}) charakterisiert. Zur weiteren Charakterisierung von **6a**-**6c** und **7a**-**7c** wurde die thermogravimetrische Analyse sowie die temperaturprogrammierte Massenspektrometrie eingesetzt. Auf Grund der Unlöslichkeit von **3a** und **3c** (vide supra) konnten von diesen Spezies nur die Elementaranalysewerte, Festpunkte und IR-Spektren ermittelt werden.

β-Diketonate [15a] koordinieren bevorzugt in der Diketo-[15b] oder in der Enol-Form [15c] über beide Sauerstoffatome an ein Übergangsmetallatom. Eine weitere Möglichkeit besteht in der unidentaten Bindung des β-Diketonats über das in Position 1 vorhandene Kohlenstoffatom [16a]. Eine η^2 -C,O-Bindungsweise ist ebenfalls denkbar [16b]. Die unterschiedlichen Bindungsmodi lassen sich aus der Differenz der Wellenzahlen der symmetrischen und asymmetrischen CO-Valenzschwingungen ablesen. Av-Werte kleiner 50 cm^{-1} belegen eine symmetrische, während Δv -Werte größer 50 cm⁻¹ auf eine asymmetrische η^2 -O,O-Koordination des β -Diketonat-Bausteins hindeuten [15a, 17]. In 3, 6 und 7 liegt diese Differenz bei Werten, die größer als 50 cm^{-1} sind, welches zeigt, daß in diesen Spezies das β-Diketonat in Lösung unsymmetrisch an das Silber(I)-Ion gebunden ist. Die entsprechenden v_{CO}-Schwingungen werden in Abhängigkeit der organischen Reste R im β-Diketonatofragment zwischen 1600-1665 cm⁻¹ (asymmetrische Schwingung) bzw. 1500-1535 cm⁻¹ (symmetrische Schwingung) gefunden (Experimenteller Teil). Weiter kennzeichnend für obige Komplexe ist das Auftreten von δ_{CH} - und $v_{C=C}$ -Banden in den für diese Bausteine typischen Bereichen (Experimenteller Teil).

Die koordinative Bindung des Phosphans **5** an ein Silberatom in **6** und **7** führt in den ${}^{31}P{}^{1}H{}$ -NMR-Spektren dieser Komplexe zu einer Verschiebung der Resonanzsignale nach tieferem Feld. Während das Signal für **5** bei -32.3 ppm erscheint, ist dieses in **6** bei ca. -2 ppm und in **7** bei ca. -9 ppm zu beobachten, welches im Einklang mit dem Wechsel von freien nach koordinativ gebundenen Phosphanen steht [18]. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungswerte von 6 und 7 lassen sich mit der ungleichen Zahl an ⁿBu₃P-Liganden und damit der voneinander differierenden Koordinationssphären am Zentralmetallatom Silber deuten [19].

Für Silber-Phosphan-Bindungen ist das Auftreten von zwei Dubletts, bedingt durch die beiden Silberisotope 107Ag und ¹⁰⁹Ag kennzeichnend [18, 19]. Dieses Kopplungsmuster läßt sich allerdings bei 298 K nur für 6a ausmachen. Alle anderen Komplexe zeigen bei dieser Temperatur ein breites Signal (Experimenteller Teil). Dieses deutet auf Austauschprozesse in den entsprechenden Molekülen hin und steht mit der Dissoziation/Assoziation der ⁿBu₃P-Liganden und der β-Diketonato-Bausteine in Einklang [19]. Übereinstimmende Beobachtungen wurden an ähnlich gebauten Systemen gemacht [6, 19]. Die exemplarisch an den Komplexen 6c und 7c durchgeführten Tieftemperaturstudien belegen dies: Während bei 298 K nur ein breites Signal (s. o.) gefunden wird, spaltet dieses bei 233 K (6c) bzw. 203 K (7c) in zwei Dubletts auf (6c: -1.9 ppm, ${}^{1}J^{107}Ag^{31}P = 694 \text{ Hz}$, ${}^{1}J^{109}Ag^{31}P = 801 \text{ Hz}; 7c: -9.0 \text{ ppm } {}^{1}J^{107}Ag^{31}P = 438 \text{ Hz},$ ${}^{1}J^{109}Ag^{31}P = 505$ Hz). Wie erwartet, liegen die Kopplungskonstanten des ³¹P-Kerns mit dem ¹⁰⁷Ag-Isotop bei kleineren Werten als diejenigen mit dem 109Ag-Isotop (Experimenteller Teil) [18].

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen die für die vorhandenen organischen Bausteine typischen Resonanzsignale und weisen keine Besonderheiten auf.

Repräsentativ in den ¹³C{¹H}-Spektren von **6** und **7** sind die Werte für die chemische Verschiebung der CH- und CO-Fragmente der β -Diketonate zwischen 85–99 ppm (CH) bzw. 184–191 ppm (CO). Dabei fällt auf, daß die entsprechenden Signale in **7** im Vergleich zu **6** geringfügig nach höherem Feld hin verschoben sind. Die Kohlenstoffatome der CCF₃-Einheiten in **6b** und **7b** findet man bei ca. 118 ppm (CF₃) bzw. 175 ppm (CCF₃) mit den für diese Bausteine typischen C-F-Kopplungskonstanten ¹J_{CF} = 290 Hz und ²J_{CF} = 32 Hz [12, 20].

Die Komplexe **3b**, **6a–6c** und **7a–7c** wurden, um erste Hinweise auf deren thermisches Verhalten zu erhalten, thermogravimetrisch untersucht. Die thermogravimetrischen Studien wurden unter Stickstoff in einem Temperaturbereich von 25–1000 °C mit einer Heizrate von 4 bzw. 5 °C min⁻¹ durchgeführt. Exemplarisch ist in Abbildung 1 das Thermogramm von **7b** gezeigt.

Gemeinsam für die oben aufgeführten Komplexe ist, daß sie vollständig zu elementarem Silber abgebaut werden. Das Silber(I)-Salz **3b** zerfällt in einer dreistufig verlaufenden Zersetzung beginnend bei einer Temperatur von 60 °C. Bei 300 °C ist diese beendet. Typisch für die entsprechenden Phosphan-Silber(I)- β -Diketonate **6a**-**6c** und **7a**-**7c** ist dagegen, daß sie unter den angewandten Bedingungen einen einstufigen Zerfall aufweisen (**6a**: 105-310 °C, **6b**: 160-350 °C, **6c**: 200-450 °C; **7a**: 100-300 °C, **7b**: 140-400 °C, **7c**: 140-400 °C). Die jeweiligen Massenverluste entsprechen den theoretischen Werten, welche für die



Abb. 1 Thermogramm von 7b (Trägerstrom: Stickstoff, Heizrate: $4 \,^{\circ}$ C min⁻¹).

Bildung von elementarem Silber stehen (Abb. 1). Mechanistische Untersuchungen zum thermisch induzierten Abbau von Silber(I)- β -Diketonaten stehen an.

Gefunden wurde zudem, dass sich Komplexe mit mehr Phosphanliganden am Silberatom bereits bei niedrigerer Temperatur zu zersetzen beginnen (Experimenteller Teil und s.o.). Ihre Langzeitstabilität bezüglich der Lagerung ist durch die höhere Phosphanligandenzahl jedoch erhöht. Ähnliche Beobachtungen wurden für Phosphan- bzw. Phosphit-stabilisierte Silber(I)-Carboxylate gemacht [14].

Um erste Kenntnisse über das thermische Verhalten der Komplexe 6 und 7 während des Verdampfungsprozesses und damit über eine generelle Eignung als Precursorsubstanz zu erhalten, wurden temperaturabhängige massenspektrometrische Untersuchungen an 7a und 7b durchgeführt. Die jeweilige Substanz wurde aus einem Tiegel verdampft, und deren Gaszusammensetzung direkt darüber untersucht. Die Verdampfungstemperatur wurde während der Messungen kontinuierlich von 20 auf 600 °C erhöht. Bei den Messungen können drei unterschiedliche Molekülfragmentgruppen detektiert werden, welche das gesamte Molekül repräsentieren. Die Gruppe i beinhaltet Fragmente, die mindestens ein Silberatom enthalten, die Gruppe ii Fragmente die dem Phosphan PⁿBu₃ zuzuordnen sind und die Gruppe iii weist Bruchstücke des jeweilig beteiligten β-Diketonato-Bausteins aus. Die Fragmentgruppen ii und iii können eindeutig durch Spektrenvergleich mit [AgX] (X =acac, hfac, dipa) identifiziert werden [7a]. Durch den Vergleich der temperaturabhängigen Intensitäten dieser Fragmentgruppen können Aussagen über die Flüchtigkeit und die Stabilität während der Verdampfung sowie über mögliche Zersetzungsmechanismen getroffen werden [7b].

Für den Silber(I)-Komplex **7a** können im Temperaturintervall des größten Ionenstromes zwischen 250 und 410 °C folgende Fragmentionen beobachtet werden:

 $\begin{array}{l} m/z &= 309 \ C_{12}H_{27}AgP^+ \ (4.62\ \%) \ (i), \ 202.19 \ C_{12}H_{27}P^+ \ (36.12\ \%) \\ (ii), \ 189.18 \ C_{11}H_{26}P^+ \ (9.24\ \%) \ (ii), \ 174.15 \ C_{10}H_{23}P^+ \ (7.30\ \%) \ (ii), \\ 173.15 \ C_{10}H_{22}P^+ \ (59.09\ \%) \ (ii), \ 160.14 \ C_{9}H_{21}P^+ \ (8.62) \ (ii), \ 147.13 \\ C_{8}H_{20}P^+ \ (7.96\ \%) \ (ii), \ 146.12 \ C_{8}H_{19}P^+ \ (23.60\ \%) \ (ii), \ 132.11 \\ C_{7}H_{17}P^+ \ (3.17\ \%) \ (ii), \ 131.10 \ C_{7}H_{16}P^+ \ (28.12\ \%) \ (ii), \ 118.09 \\ C_{6}H_{15}P^+ \ (34.51\ \%) \ (ii), \ 104.08 \ C_{5}H_{13}P^+ \ (41.76\ \%) \ (ii), \ 100.05 \\ C_{5}H_{8}O_{2}^+ \ (4.93\ \%) \ (iii), \ 89.05 \ C_{4}H_{10}P^+ \ (14.37\ \%) \ (ii), \ 85.03 \\ C_{4}H_{5}O_{2}^+ \ (7.98\ \%) \ (iii), \ 76.04 \ C_{4}H_{9}P^+ \ (100\ \%) \ (ii), \ 62.03 \ C_{2}H_{7}P^+ \end{array}$



Abb. 2 Temperaturabhängige Signalintensitäten für in den Massenspektren detektierte Fragmente von 7a (oben) und 7b (unten).

(63.06 %) (ii), 61.02 $C_2H_6P^+$ (28.73 %) (ii), 55.05 $C_4H_7^+$ (28.87 %) (ii), 43.99 CO_2^+ (2.55 %), 43.02 $C_2H_3O^+$ (19.54 %) (iii).

Das Intensitätsverhalten der Fragmentgruppen über den gesamten Messbereich zeigt ein auffälliges Verhalten: Die Phosphanfragmente der Fragmentgruppe ii und die β -Diketonatbruchstücke der Fragmentgruppe iii können im Temperaturbereich von 250 bis 340 °C nachgewiesen werden, während die silberhaltigen Fragment aus der Gruppe i erst bei höheren Temperaturen zwischen 340 bis 400 °C auftreten. Der Intensitätsverlauf ist stellvertretend für die Fragmente m/z = 309 (Fragmentgruppe i), 76 (Fragmentgruppe ii) und 85 (Fragmentgruppe iii) in Abbildung 2 wiedergegeben. Ersichtlich ist, dass bei 7a während des Verdampfungsprozesses eine thermische Instabilität auftritt, wobei erst ein Zersetzungsprodukt von 7a eine hinreichende Flüchtigkeit zu haben scheint. Die Abscheidung von Silber ausgehend von 7a ist damit möglich.

Für Substanz **7b** liegt das Temperaturintervall des größten Ionenstromes mit 90 – 290 °C bei tieferen Temperaturen als für **7a**. Folgende Fragmente werden gefunden: m/z = 511.28 C₂₄H₅₃PAg⁺ (0.51 %) (i), 472 C₁₆H₂₈AgF₆P⁺ (0.73 %) (i), 309 C₁₂H₂₇AgP⁺ (18.5 %) (i), 208.00 C₅H₂F₆O₂⁺ (1.34 %) (iii), 202.19 C₁₂H₂₇P⁺ (22.06 %) (ii), 174.15 C₁₀H₂₃P⁺ (4.86 %) (ii), 173.15 C₁₀H₂₂P⁺ (42.77 %) (ii), 160.14 C₉H₂₁P⁺ (5.97)



Abb. 3 REM-Aufnahmen der Waferoberfläche nach der Gasphasenabscheidung von Silber ausgehend von 7a.

(ii), 146.12 $C_8H_{19}P^+$ (15.83 %) (ii), 145.11 $C_8H_{18}P^+$ (5.24 %) (ii), 139.00 $C_4H_2F_3O_2^+$ (19.16 %) (iii), 131.10 $C_7H_{16}P^+$ (20.09 %) (ii), 118.09 $C_6H_{15}P^+$ (26.53 %) (ii), 117.08 $C_6H_{14}P^+$ (5.88 %) (ii), 104.08 $C_5H_{13}P^+$ (32.13 %) (ii), 89.05 $C_4H_{10}P^+$ (11.67 %) (ii), 76.04 $C_4H_9P^+$ (100 %) (ii), 69.00 CF_3^+ (39.52 %) (iii), 62.03 $C_2H_7P^+$ (55.37 %) (ii), 61.02 $C_2H_6P^+$ (24.72 %) (ii), 55.05 $C_4H_7^+$ (19.26 %) (ii).

In Abbildung 2 ist der temperaturabhängige Signalintensitätsverlauf für die Fragmentgruppen **i**–**iii** von 7**b** wiedergegeben (silberhaltiges Fragment: m/z = 309 (**i**), Phosphanfragment: m/z = 76 (**ii**), fluorierte β -Diketonatfragmente: m/z = 139 und m/z = 69 (**iii**)). Alle drei Fragmentgruppen zeigen einen sehr ähnlichen Intensitätsverlauf im Bereich von 80 bis 300 °C, was auf eine gute Verdampfung hindeutet. Der Komplex 7**b** verdampft, ohne dass eine Zerfallsreaktion stattfindet und sollte deshalb als Precursor gut geeignet sein. Das Auftreten von zwei Maximalwerten der Intensitäten ist vermutlich auf eine ungleichmäßige Erwärmung im Tiegel zurückzuführen.

Basierend auf den thermogravimetrischen und massenspektrometrischen Untersuchungen (vide supra) wurde der Komplex **7a** zur Abscheidung von Silber nach dem CVD-Verfahren eingesetzt. Die Abscheidungen wurden mit einem horizontal angeordneten Heißwandreaktor bei einer Reaktortemperatur von 200 °C durchgeführt (Verdampfungstemperatur: 150 °C). Als Substrat wurde ein mit Titannitridbeschichteter oxidierter Siliciumwafer verwendet. Als Trägergas kam Stickstoff zum Einsatz (Durchfluss 20 sccm, 4.6 x 10⁻² bar Gesamtdruck). Die nach der Gasphasenabscheidung erhaltenen Silberschichten zeigen metallischen Glanz, sind homogen und geschlossen. Die Charakterisierung der Schichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abbildung 3) vorgenommen. Die Partikelgröße beträgt ca. 50 nm.

3 Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas (N₂) (O₂-Entfernung: CuO-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen; H₂O-Entfernung: Molekularsieb 4 Å, Fa. Roth) in wasserfreien, frisch destillierten Lösungsmitteln (Toluol, Tetrahydrofuran, Diethylether, Petrolether: Natrium; Methylenchlorid: CaH₂) durchgeführt. Das zur Filtration verwendete Kieselgur wurde bei 25 °C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrometer (Typ Spectrum 1000) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 250) aufgenommen: ¹H-NMR (250.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3 \delta = 7.27$ relativ SiMe₄; ¹³C{¹H}-NMR (62.90 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3 \delta = 77.0$ relativ SiMe₄; ³¹P{¹H}-NMR (101.25 MHz), relativ 85 % ige H₃PO₄ mit P(OMe)₃ $\delta = 139.0$, Standard extern. Die Elementaranalysen wurden an einem C,H,N-Analysator der Fa. Foss Heraeus Vario EL an der Professur Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz bestimmt. Fluorhaltige Verbindungen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie derUniversität Heidelberg an einem C.H.N-Analysator der Fa. Heraeus vermessen. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) ermittelt. Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit dem Pyris TGA 6 System der Fa. Perkin Elmer unter Schutzgas (N₂) (N₂-Strom 20 L min⁻¹) und einer Heizrate von 4 bzw. 5 °C min⁻¹ aufgenommen (Auswertung der Thermogramme: Pyris-Software). Die temperaturabhängige Massenspektren wurden mit einem Autospec X Sektorfeldmassenspektrometer mit EBE Geometrie (Vacuum Generators, Manchester, UK) und Standardkonfiguration mit Elektronenstoßionisation aufgenommen. Die Substanzen wurden in Aceton gelöst (1:10 - 1:100) und in Aluminiumtiegeln eingeführt. Nach der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels im Vakuum ($10^{-5} - 10^{-6}$ mbar) wurde mit einer Rate von 20 °C min⁻¹ aufgeheizt. Die Temperaturmessung fand dabei an der Außenseite des Tiegels statt, dabei ist anzunehmen, dass die wirkliche Temperatur etwas geringer ist. Die Ionisation der Gasphase über dem Tiegel fand bei 70 eV statt. Die erzeugten Ionen wurden mit einer potentiellen Energie von 8 kV beschleunigt. Das CVD-Experiment wurde mit einem horizontalen Heißwandreaktor durchgeführt. Als Reaktorraum diente ein Quarzglasrohr (Durchmesser 40 mm), welches allseitig von einem Rohrofen beheizt wird. Die Regelung des Trägergasstromes (N2) erfolgt über einen MKS-Massendurchflußcontroller. Die REM-Aufnahmen wurden an einem Gerät des Typs SEM 515 der Fa. Phillips durchgeführt.

Die Verbindungen 1, 2, 4 und 5 wurden von Aldrich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Komplexe 3a - 3c wurden nach Refs. [11, 13] dargestellt.

3.1 Synthese von 6a

530 mg (2.6 mmol) **3a** werden in 40 mL Diethylether gelöst und mit 510 mg (2.5 mmol, 0.62 mL) **5** versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C filtriert man durch Kieselgur und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Es verbleibt ein rotbraunes Öl. Ausbeute: 950 mg (2.3 mmol, 93 % bezogen auf eingesetztes **3a**). Analyse: Ber. für C₁₇H₃₄AgO₂P (409.26): C, 49.89; H, 8.37. Gef.: C, 49.55; H, 8.42 %.

 $\begin{array}{ll} \label{eq:constraint} \textbf{IR} \ (\text{NaCl})/\text{cm}^{-1} \colon v_{\text{C}=\text{C}}, v_{\text{C}=\text{O}} \ 1602 \ (\text{vs}), \ 1507 \ (\text{vs}); \ \delta_{\text{CH}}, v_{\text{C}=\text{C}} \ 1456 \ (\text{vs}), \ \delta_{\text{CH}3} \\ 1401 \ (\text{vs}). \ ^{1}\textbf{H}\textbf{-}\textbf{NMR} \ \text{in} \ \text{CDCl}_3 \ [\delta] : \ 0.85 \ (t, \ ^{3}J_{\text{HH}} = 7 \ \text{Hz}, \ 9 \ \text{H}, \ \text{CH}_3/\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3), \\ 1.28 \ - \ 1.63 \ (\text{m}, \ 18 \ \text{H}, \ \textbf{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3/\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3), \ 1.86 \ (s, \ 6 \ \text{H}, \ \textbf{CH}_3/\text{acac}), \\ 5.15 \ \ (s, \ 1 \ \text{H}, \ \textbf{CH}_4\text{acac}). \ ^{13}\textbf{C}_1^{1}\textbf{H}_1^{1}\textbf{-}\textbf{NMR} \ \text{in} \ \ \text{CDCl}_3 \ \ [\delta] : \ 13.5 \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3), \ 24.1 \ (d, \ ^{3}J_{\text{CP}} = 14 \ \text{Hz}, \ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3), \ 25.3 \ (d, \ ^{3}J_{\text{CP}} = 20.6 \ \text{Hz}, \ \ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3), \ 27.6 \ \ (d, \ ^{1}J_{\text{CP}} = 4.3 \ \text{Hz}, \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3), \ 28.9 \ \ (\text{CH}_3/\text{acac}), \ 98.6 \ \ (\text{CH}/\text{acac}), \ 191.0 \ \ (\text{CO}/\text{acac}), \\ ^{31}\textbf{P}_1^{1}\textbf{H}, \textbf{NMR} \ \text{in} \ \ \text{CDCl}_3 \ \ [\delta]: \ -2.0 \ \ (d, \ ^{1}J_{\text{10}}\text{A}_8^{3}\text{I}^{1}\text{P} = 684 \ \text{Hz}, \ ^{1}J_{\text{10}}\text{A}_8^{31}\text{P} = \\ 784 \ \text{Hz}). \ \textbf{TGA} \ (5 \ \text{K/min}): \ \text{enstufig}; \ T_i = 105 \ ^{\circ}\text{C}, \ \ T_f = 310 \ ^{\circ}\text{C}, \ \ \text{Am} = 67.6 \ \%. \end{array}$

3.2 Synthese von 6b

Die Darstellung von **6b** erfolgt wie in Abschnitt 3.1. beschrieben. Es werden 790 mg (2.5 mmol) **3b** und 510 mg (2.5 mmol, 0.6 mL) **5** in 40 mL Diethylether zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen farblosen Feststoff, der sich nur bei tiefer Temperatur unzersetzt aufbewahren läßt. Bei 25 °C erfolgt unter Abscheidung von elementarem Silber innerhalb weniger Tage Zersetzung. Ausbeute: 1.27 g (2.5 mmol, 98 % bezogen auf eingesetztes **3b**). F.p. 29 °C; 221 °C (Zers.). Analyse: Ber. für $C_{17}H_{28}F_6A$ -gO₂P (517.21): C, 39.47; H, 5.46. Gef.: C, 40.42; H, 6.41 %.

IR (KBr)/cm⁻¹: v_{C=C}, v_{C=O} 1666 (vs), 1536 (vs); δ_{CH} , v_{C=C} 1467 (vs). ¹**H**-**NMR** in CDCl₃ [δ]: 0.93 (t, ³*J*_{HH} = 7 Hz, 9 H, CH₃/PⁿBu₃), 1.38 – 1.57 (m, 12 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.62 – 1.72 (m, 6 H, CH₂CH₂CH₂CH₂M₃), 5.84 (s, 1 H, CH/acac). ¹³C{¹**H**-**NMR** in CDCl₃ [δ]: 13.5 (CH₃/PⁿBu₃), 24.2 (d, ³*J*_{CP} = 14 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.2 (d, ²*J*_{CP} = 21 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂(Hz), 27.8 (d, ¹*J*_{CP} = 4 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 87.4 (CH/hac) 117.7 (q, ¹*J*_{CF} = 288 Hz, CF₃), 177.0 (q, ²*J*_{CF} = 32 Hz, CO). ³¹**P**{¹**H**}-**NMR** in CDCl₃ [δ]: -2.2 (b). **TGA** (5 K/min): T_i = 160 °C, T_f = 350 °C, Δm = 77.6 %.

3.3 Synthese von 6c

Die Darstellung von **6c** erfolgt analog der Synthese von **6a** (Abschnitt 3.1). Es werden 665 mg (2.1 mmol) **3c** mit 405 mg (2.0 mmol, 0.49 mL) **5** in 40 mL Diethylether bei 25 °C zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man ein dunkeloranges, viskoses Öl. Ausbeute: 1.06 g (2.0 mmol, 100 % bezogen auf eingesetztes **3c**). Analyse: Ber. für $C_{27}H_{38}AgO_2P$ (533.44): C, 60.79; H, 7.18. Gef.: C, 60.99; H, 7.50 %.

IR (NaCl)/cm⁻¹: $v_{C=C}$, $v_{C=Q}$ 1600 (vs), 1511 (vs); δ_{CH} , $v_{C=C}$ 1457 (vs). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.96 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 9 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.39 – 1.73 (m, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.51 (s, 1 H, CH/dipa), 7.38 – 7.40 (m, 6 H, Ph), 7.91 – 7.95 (m, 4 H, Ph). ¹³Cl¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.6 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.2 (d, ³J_{CP} = 14 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.5 (d, ²J_{CP} = 21 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.8 (d, ¹J_{CP} = 5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 83.6 (CH/dipa), 126.9 (Ph), 127.8 (Ph), 129.5 (Ph), 143.0 (ⁱC/Ph), 186.3 (CO). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃, 238 K [δ]: -1.9 (d, ¹J₁₀₇₁₀₆Ag³¹P = 705 Hz). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃, 233 K [δ]: -1.9 (d, ¹J₁₀₇₇₄₆Ag³¹P = 694 Hz, ¹J₁₀₆Ag³¹P = 801 Hz). TGA (4 K/min): T_i = 200 °C, T_f = 450 °C, Δ m = 77.5 %.

3.4 Synthese von 7a

Es werden 360 mg (1.8 mmol) **3a** in 40 mL Diethylether gelöst und mit 705 mg (3.6 mmol, 0.74 mL) **5** versetzt. Nach zu Abschnitt 3.1 entsprechender Aufarbeitung kann **7a** in Form eines hellgelben Öles isoliert werden. Ausbeute: 1.05 g (1.7 mmol, 98 % bezogen auf eingesetztes **3a**). Analyse: Ber. für $C_{29}H_{61}AgO_2P_2$ (611.61): C, 56.95; H, 10.05. Gef.: C, 56.53; H, 9.93 %.

3.5 Synthese von 7b

Die Darstellung und Aufarbeitung von **7b** erfolgt wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Es werden 630 mg (2.0 mmol) **3b** und 810 mg (4 mmol, 0.98 mL) **5** in 40 mL Diethylether zur Reaktion gebracht. Der Komplex **7b** fällt als hellgelbes Öl an. Ausbeute: 1.35 g (1.9 mmol, 94 % bezogen auf eingesetztes **3b**). Analyse: Ber. für $C_{29}H_{55}F_6AgO_2P_2$ (719.53): C, 48.41; H, 7.71. Gef.: C, 49.07; H, 8.03 %.

IR (NaCl)/cm⁻¹: $v_{C=C}$, $v_{C=O}$ 1665 (vs), 1526 (vs); δ_{CH} , $v_{C=C}$ 1467 (s). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.89 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.33 – 1.56 (m, 36 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.58 (s, 1 H, CH/hfac). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.6 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.4 (d, ³J_{CP} = 13 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.0 (d, ²J_{CP} = 14 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.4 (d,

¹ J_{CP} = 3 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 85.2 (CH/hfac), 118.0 (q, ¹ J_{CF} = 291 Hz, CF₃), 174.9 (q, ² J_{CF} = 31 Hz, CO). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -8.2 (b). TGA (4 K/min): T_i = 140 °C, T_f = 400 °C, Δm = 84.9 %.

3.6 Synthese von 7c

Die Darstellung und Aufarbeitung von 7c erfolgt wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Es werden 500 mg (1.5 mmol) 3c und 610 mg (3.0 mmol, 0.74 mL) 5 in 40 mL Diethylether zur Reaktion gebracht. Komplex 7c läßt sich als hellgelber Feststoff isolieren. Ausbeute: 1.09 mg (1.5 mmol, 99 % bezogen auf eingesetztes 3c). F.p. 28 °C. Analyse: Ber. für $C_{39}H_{65}AgO_2P_2$ (735.76): C, 63.66; H, 8.90; Gef.: C, 63.32; H, 9.34 %.

IR (NaCl)/cm⁻¹: $v_{C=C}$, $v_{C=O}$ 1601 (s), 1519 (s), δ_{CH} , $v_{C=C}$ 1465 (vs). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.87 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.28 – 1.61 (m, 36 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.27 (s, 1 H, CH/dipa), 7.3 – 7.33 (m, 6 H, Ph), 7.84 – 7.86 (m, 4 H, Ph). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.7 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.5 (d, ³J_{CP} = 13 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.5 (d, ²J_{CP} = 12 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.4 (d, ¹J_{CP} = 5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 92.0 (CH) 126.9 (Ph), 127.5 (Ph), 128.5 (Ph), 144.9 (ⁱC/Ph), 184.5 (CO). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃, 298 K [δ]: -9.6 (b). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃, 203 K [δ]: -9.6 (dd, ¹J¹⁰⁷Ag³¹P = 438 Hz, ¹J¹⁰⁹Ag³¹P = 505 Hz). TGA (4 K/min): T_i = 140 °C, T_f = 400 °C, Δ m = 82.1 %.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SPP-1119 für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] z. B. a) F. Malik, *Thin Solid Films* **1991**, 206, 70. b) T. Kwok, P. S. Ho, in *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials*, D. Gupta, P. S. Ho (Eds.), Noyes Publications, Park Ridge, N. J. **1988**, 369. c) S. Vaidya, A. K. Sinha, *Thin Solid Films* **1981**, 75, 253.
- [2] a) G. V. Samsonov (Ed.), Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements, IFI-Plenum, New York 1968. b) F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter De Gryter Verlag Berlin 1995, 1341.
- [3] R. Liu, C.-S. Pai, E. Martinez, Solid-State Electron. 1999, 43, 1003.
- [4] z. B.: a) D. A. Edwards, M. F. Mahon, K. C. Molloy, V. Ogrodnik, J. Mater. Chem. 2003, 13, 563. b) P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, Langmuir 2004, 20, 10260. c) X. H. Xu, C. L. Hussey, J. Electrochem. Soc. 1992, 139, 1295.
- [5] T. Kodas, M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim **1994** und dort zit. Lit.
- [6] a) E. Szlyk, P. Piszczek, I. Lakomska, A. Grodzicki, J. Szatowski, T. Blaszczyk, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 105. b) E. Szlyk, P. Piszczek, A. Grodzicki, M. Chaberski, A. Golinski, J. Szatkowski, T. Blaszczyk, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*, 111. c) D. A. Edwards, R. M. Haker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 134. d) S. Samoilenkov, M. Stefan, G. Wahl, S. Paramonov, N. Kuzmina, A. Kaul, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, *8*, 74. e) H. Schmidt, Y. Shen, M. Leschke, T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, H. Lang, J. Organo-

met. Chem. **2003**, *669*, 25. f) P. Piszczek, E. Szlyk, M. Chaberski, C. Taeschner, A. Leonhardt, W. Bala, K. Bartkiewicz, *Chem. Vap. Deposition* **2005**, *11*, 53.

- [7] a) NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, Director, "IR and Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, July 2001, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (http://web-book.nist.gov). b) T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, N. Bahlawane, P. Djiele, A. Jakob, H. Lang, *Chem. Vap. Deposition* 2005, *11*, 195. c) T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, B. Atakan, H. Schmidt, H. Lang, *Chem. Vap. Deposition* 2003, *9*, 144.
- [8] K. Chi, K. Chen, S. Peng, G. Lee, Organometallics 1996, 15, 2575.
- [9] a) M.-Y. Park, J.-H. Son, S.-W. Rhee, *Electrochemical and Solid State Lett.* **1998**, *1*, 32. b) H. Y. Yeon, Y. B. Park, S.-W. Rhee, *J. Mater. Sci.* **1997**, *8*, 189. c) A. Jain, J. Farkas, K. M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *62*, 2662.
- [10] E. T. Eisenbraun, A. Klaver, Z. Patel, G. Nuesca, A. E. Kaloyeros, J. Vac. Sci. Technol. 2001, B19, 116.
- [11] a) A. Itsuki, H. Uchida, M. Satou, K. Ogi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.* **1997**, *B121*, 116. b) Z. Yuan, N. H. Dryden, X. Li, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 303.
- [12] K.-M. Chi, Y.-H. Lu, Chem. Vap. Deposition 2001, 7, 117.
- [13] I. Wakeshima, H. Ohgi, I. Kijima, Synth. React. Metal-Organic Chem. 1993, 23, 1507.
- [14] a) E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 6386. b) R. J. Lancashire, In Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon: Oxford, UK, 1987, Vol. 5, Chapter 54.
- [15] a) A. R. Siedle, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J A. McCleverty (Eds.), *Pergamon Press* **1987**, *2*, 365. b) A. C. Jarvis, R. D. W. Kemmitt, D. R. Russel, P. A. Tucker, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 341. c) G. J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 456.
- [16] a) R. Mason, G. B. Robertson, P. J. Pauling, J. Chem. Soc. (A) 1969, 485. b) S. Okeya, Y. Nakamura, S. Kawaguchi, Inorg. Chem. 1980, 19, 1575.
- [17] z. B. a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic* and coordination compounds, 4. Aufl., John Wiley and Sons, U.S.A. **1986** und dort zit. Lit. b) R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur, in *Metal β-Diketonates and Allied Derivatives*, Academic, N. Y. **1978**. c) K. C. Joshi, V. N. Pathak, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 22, 37.
- [18] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, New York 1993, 9 ff.
- [19] Z. Yuan, N. D. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, Chem. Mater. 1995, 7, 1696.
- [20] L. Zanotto, F. Benetollo, M. Natali, G. Rossetto, P. Zanella, S. Kaciulis, A. Mezzi, *Chem. Vap. Deposition* 2004, 10, 207.