

Metallalkoxide als Precursoren für Metalloxide

Klaus Roland Lehmbacher

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Priv. -Doz. Dr. Peter Härter
2. Univ.-Prof. Johannes A. Lercher

Die Dissertation wurde am 1.6.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 14.7.2004 angenommen

Bleib still stehn und schau ...
vor deinen Augen breitet sich Unendlichkeit,
zu deinen Füßen lecken kleine Wellen sich
hinan
und legen Muscheln ab in farbenfrohem Kleid.

Du hebst sie auf, legst eine an dein Ohr
und lauscht hinein, ihr Rauschen zu
vernehmen,
schaust wieder übers Meer und dann empor
und legst sie still zurück, woher du sie
genommen.

*Carl Peter Fröhling, deutscher Germanist,
Philosoph und Aphoristiker*

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1998 bis April 2003 am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München

Mein besonderer Dank gilt meinen sehr verehrten Lehrern

Prof. Dr.Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann

und

Priv.-Doz. Dr. Peter Härter

Für ständiges Interesse, Vertrauen und wissenschaftliche Freiheit sowie für die Möglichkeiten, die sie mir beim Erstellen dieser Arbeit gewährt haben.

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W.A. Herrmann für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis herzlichst bedanken.

Herrn Dr. P. Härter danke ich für die vielen fruchttragenden Fachgespräche, die ich jederzeit mit ihm führen konnte. Seine Einführung in das Thema und herzliche Betreuung hat wesentlich zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen.

Ferner danke ich:

- Elementaranalysen: Dipl.Chem. Barth
- NMR-Spektroskopie: R. Kuci, G. Krutsch
- GC-Analyse: E. Mühl
- MS-Analyse: R. Dumitrescu
- TGA: Q. Li

Besonderen Dank gilt zudem Herrn Dr. E. Herdtweck für seine ausdauernden, teils äusserst schwierig anzufertigenden Röntgenstrukturanalysen.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern der Materialverwaltung und der Glasbläserei. Meinen Laborkollegen (insbesondere Q. Li und Jens Scheidel) danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, interessanten Diskussionen und ständige Hilfsbereitschaft. Insbesondere T. Leistner (Technische Universität Erlangen) möchte ich für die gute Kooperation, die diese Arbeit interdisziplinär ermöglichte, danken.

Bei Frau Dipl.Phys. I. Grötsch, Frau R. Schuhbauer-Gerl, Frau M. Huber und Frau R. Kaufmann möchte ich mich für die Hilfe bei allen bürokratischen Fragen bedanken.

Ich danke FOROB und der DFG für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Eltern

Abkürzungsverzeichnis

DRAM	Dynamic Random Access Memory
MOCVD	Metallorganische Chemical Vapor Deposition
β -dik	RCOCHCOR'
Tetraglyme	Tetraethylenglykoldimethylether
MEEA	2-[2-Methoxy-Ethoxy]Ethoxyessigsäure
THD	Tetramethylheptandion
F-dikH (hfachH)	R = R' = CF ₃ hexafluoroacetylaceton
FodH	R = C ₃ H ₇ , R' = tBu-1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyloctan-4,6-dion
hfa	1,1,1,5,5,5 Hexafluoracetylacetonat
THF	Tetrahydrofuran
tris-fod	1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro 7,7 – Dimethyl-4,6-octandion
i-Pr	Isopropyl
i-Bu	Isobutyl
Hfaethyldeki	F ₃ CCOCH ₂ C(CF) ₃ (NHC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OEt
PEB	Pentaethylenglycol-Ethyl-Butyl-Ether
THME-H ₃	1,1,1-Tris(Hydroxymethyl)Ethan
THMP-H ₃	1,1,1-Tris(Hydroxymethyl)Propan
Dpm	Dipivaloylmethan
MA	Methylacrylat
EAA	Ethylacetoacetat
Dmae	Dimethylaminoethanol
Am	Amyl
mpd	2-Methyl-2,4-Pentandiolat
mdop	(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ COOCH ₃
mpd	2-Methyl-Pentan-2,4-Diolat
PMDTA	N,N,N',N',N''-Pentamethylethylentriamin
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethan-1,2-Diamin
Bipy	2,2'-Bipyridin

1. Einleitung.....	1
1.1. Problemstellung und Ziel.....	4
2. Schichttypen.....	5
3. Herstellung von Schichten und Anforderungen an Precursoren.....	6
3.1. Chemische Dampfabscheidung (CVD)	9
3.1.1. Grundlagen der CVD	9
3.1.1.1. Der CVD Prozess	9
3.1.2. Nukleation, Keimbildung und Schichtwachstum in der CVD.....	12
3.1.3. Thermische CVD	13
3.1.4. Plasma-CVD	14
3.1.5. Photo-CVD	14
3.2. Metallorganische Dampfphasenabscheidung MOCVD	17
4. Allgemeines über verwendete Precursoren.....	20
4.1. Potentielle Precursoren	22
5. Precursoren für Oxidschichten.....	23
5.1. Substanzklassen.....	23
5.1.1. Carboxylate	23
5.1.2. Metall β -Diketonate.....	24
5.1.2.1. Barium β -Diketonat-Addukte	27
5.1.2.2. Modifizierte Diketonate des Bariums	28
5.1.2.3. Barium β -Diketonat-Derivate mit Aminoalkoholen	33
5.1.2.4. β -Diketonat-Derivate des Aluminiums und verwandte Derivate.....	36
5.1.2.5. Physikalisch-chemische und strukturelle Eigenschaften der β -.....	38
Diketonate des Aluminiums.....	38
5.1.3. Homometallische Metallalkoxide.....	39
5.1.3.1. Reaktivität der Metallalkoxide.....	39
5.1.3.2. Strukturelle Aspekte	40
5.1.3.3. Physikalische Eigenschaften (Flüchtigkeit, Löslichkeit) der.....	40
Metallalkoxide	40
5.1.3.4. Synthese	41
5.1.3.4.1. Synthesemöglichkeit am Beispiel von $Al(OR)_3$	42

5.1.3.4.2. Physikalisch-chemische und spektroskopische Eigenschaften der Aluminiumalkoxide.....	46
5.1.3.4.3. Ageing Phänomen	48
5.1.3.5. Alkoxyalkoxide.....	50
5.1.3.6. Aminoalkoxide	53
5.1.3.6.1. Barium mit Liganden des Aminoethanol-Typs	53
5.1.3.6.2. Physikalische Daten von potentiellen Barium- und Erdalkaliprecursoren.....	56
5.1.3.7. Diolate	58
5.1.3.8. Sonstige Titan- und Tantalprecursoren	59
5.2. Alkoholyse-Reaktionen: Modifikation durch Alkohole and Polyole.....	63
5.3. Hydrolyse	65
5.3.1. Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden	67
5.3.2. Kontrolle der Hydrolyseraten	69
5.4. Thermische Kondensationsreaktionen.....	70
5.4.1. Thermisches Verhalten.....	71
5.4.2. Thermische Stabilität von Aluminiumalkoxiden.....	74
6. Anforderungen an die Precursoren.....	76
6.1. Chemische Strategien	76
6.2. Ligandenkonzept	78
6.2.1. Ziel der Ligandensynthese.....	78
6.2.2. Fluorierte Liganden.....	81
6.2.3 Donorfunktionalisierte Alkoxoliganden.....	81
6.2.4. Kombination des sterischen Anspruchs und Donorfunktionalisierung	82
7. Ligandensynthese: Donorfunktionalisierte Alkoxo-Liganden.....	84
7.1. Synthese der Etheralkohole	87
7.2. Synthese der Aminoalkohole	89
8. Synthese neuer Titan-und Tantalprecursoren.....	92
8.1. Eigene Ergebnisse.....	92
8.2. Hydrolyse-Experimente.....	99

8.3. Zersetzungsexperimente mit Titan-und Tantalprecursoren	101
8.4. Zusammenfassung der Zersetzungsexperimente	106
8.5. Thermisches Verhalten der Titan- und Tantalprecursoren bei TGA- Experimenten.....	106
9. Aktuelle Forschung über Titan-und Tantalprecursoren.....	109
10. Aluminiumalkoxide.....	112
10.1. Eigene Aluminiumprecursor-Ergebnisse	112
10.1.1. Synthese von (Mono-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)(Bis-.....	112
Isopropanolato)-Aluminium (14)	112
10.1.2. Strukturdiskussion von (Mono-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)....	113
(Bis-Isopropanolato)-Aluminium (14).....	113
10.1.3. Synthese von (Bis-1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol)(Mono-.....	116
Isopropanolato)-Aluminium (15)	116
10.1.4. Strukturdiskussion von (Bis-1-Diethylamino-2-Methyl-2-.....	118
Propanol)(Mono- Isopropanolato)-Aluminium (15).....	118
10.2. Physikalische Daten neuer literaturbekannter Aluminiumalkoxide	120
11. Barium - Alkoxide.....	124
11.1. Eigens hergestellte Barium-Alkoxide	124
11.2. Strukturbestimmung des Barium-Aminodialkoxids 18	128
12. Aktuelle Barium-Precursorchemie.....	131
12.1. β-Ketoesterate des Bariums	131
12.2. CAP Liganden	133
13. Ausblick für spätere Arbeiten.....	137
14. Zusammenfassung.....	138
15. Experimenteller Teil.....	148
15.1 Allgemeine Techniken und Methoden	148
15.2. Arbeitsvorschriften.....	150
16. Literatur.....	159

1. Einleitung

Als dünne Schichten werden gewöhnlich Schichten bezeichnet, deren Dicke in der Größenordnung von einem bis einigen μm oder darunter liegt. Dünne Schichten haben u.a. folgende technische Anwendungen:

- optische Beschichtungen zur Reflexionsverminderung
- elektrische Isolierschichten in Halbleiterbauelementen (oxidische Schichten)
- Haftvermittler (z. B. Chrom)
- zur Verspiegelung von Oberflächen (Aluminium, Silber, Gold)
- Schichten zur Härtung organischer Oberflächen (bei Brillengläsern aus Plastik)
- zur Härtung von Werkzeugen (z. B. Schichten aus Mikro-Diamanten)
- magnetische Beschichtungen (Disketten, Festplatten)
- schmutzabweisende Schichten (Nachbildung der Oberflächenstruktur bestimmter Pflanzen)
- semipermeable Membranen u.a. in der Medizintechnik

Viele Oxidkeramiken mit Perowskitstruktur weisen das interessante Phänomen der Ferroelektrizität auf, die sich durch eine spontane Polarisierung des Materials äußert und mit Hilfe eines externen elektrischen Feldes umkehrbar ist. In den letzten Jahrzehnten wurden eine Vielzahl neuer Ferroelektrika entdeckt, die besonders als dünne Schichten interessant sind und sich in ihren physikalischen Eigenschaften sehr stark von gesinterten Bulkkeramiken unterscheiden können.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - und $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - Hochtemperatur-Supraleiter spielen als Basismaterial für planare Mikrowellenfilter in zukünftigen Mobilfunksystemen eine große Rolle.

Dünne ferroelektrische $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ - Filme werden für abstimmbare Kondensatoren und planare Mikrowellenvaraktoren mit potentiellen Anwendungen im Richtfunk entwickelt.

Halbleiter auf der Basis von ZnO und seinen Mischkristallen werden für die UV-

Optoelektronik optimiert. Anwendungen sind transparente Kontakte (z.B. für Solarzellen), UV-Photodetektoren und UV-Emitter (LED, Laser).

Wegen ihren breiten Anwendungsmöglichkeiten sind Metalloxide der Gruppe 5, besonders Nb_2O_5 und Ta_2O_5 , interessant. Tantaloxid, Ta_2O_5 , ist besonders wegen seiner höchsten Dielektrizitätskonstante unter den Metalloxiden zu erwähnen. Es ist vielversprechend bei Anwendungen als dielektrische Materialien in high-density DRAMs, integrierten optischen Vorrichtungen, Dünnschicht-Kondensatoren, large-scale ICs, elektrolumineszente Vorrichtungen [1] und Feststoff-Ionensensoren [2]. In jüngster Zeit haben sich durch eine Verbesserung der Dielektrizitätskonstante und Kristallisationstemperatur von Ta_2O_5 durch Zusatz einer geringen Menge verschiedener Metalloxide vielversprechende Perspektiven eröffnet [3].

Man erhält dünne Schichten über zwei Hauptprozesse, nämlich der Chemical Vapor Deposition (CVD) und dem Sol-Gel-Prozess.

Der Begriff „Chemical Vapor Deposition“ (Chemische Gasphasenabscheidung) kann definiert werden als ein Prozess, bei dem chemische Reaktionen in der Gasphase bei beliebigen Drücken unter Strahlungs- oder Wärmeenergiezufuhr ablaufen. Dabei werden wirtschaftlich nutzbare Feststoffe sowie flüchtige Nebenprodukte gebildet [4]. Ende des 18. Jahrhunderts wurde die Gasphasenabscheidung in der elektrischen Lampenindustrie angewandt. Ein Patent von Sawyer und Mann (1880) [5] beinhaltet eine Gasphasenabscheidung zum Schutz empfindlicher Kohlenstofffilamente. Von Aylsworth (1896) [6a] und de Lodyguine (1897) [6b] wurde die Metallabscheidung zur Stabilitätsverbesserung von Lampenfilamenten bearbeitet.

Erwähnenswert ist auch die Darstellung von reinem Nickel aus Nickeltetracarbonyl nach dem Mond-Verfahren (1890) [7]. Zu dieser Zeit fanden auch die ersten Abscheidungen von Silicium durch Reduktion von SiCl_4 mit Wasserstoff statt [8]. Dieses Material wurde besonders durch den Einsatz in Fotozellen und Gleichrichtern kurz nach dem 2. Weltkrieg interessant.

Die Anforderungen der Halbleitertechnik und der Mikroelektronik trieben in den letzten 50 Jahren die Entwicklung der Gasphasenabscheidung zur Darstellung hochreiner Metalle, elektronischer Materialien sowie verschiedener Halbleiterschichten an. Hochtemperaturbeständige und hochfeste Materialien geringer Dichte werden für die Luft- und Raumfahrt benötigt, was eine intensive Erforschung der Keramiken und Verbundwerkstoffe nach sich zog. Dabei kommen

v.a. CVD-Prozesse, insbesondere die Abscheidung temperaturbeständiger Gleit- und Diffusionsschutzschichten auf unterschiedlichen Fasermaterialien, zum Einsatz.

In den letzten 15 Jahren wurde verstärkt nach besseren Beschichtungsmethoden (z. B. Plasma-, Laser-CVD) und neuen Schichtsystemen gesucht. Ausserdem werden Teilreaktionen und Mechanismen der jeweiligen CVD-Prozesse näher analysiert. Ziel ist, die Steuerung der Gasphasenabscheidungen zu verbessern, um so die Schichtzusammensetzung, -homogenität und kontinuierliche Prozeßführung zu optimieren.

1.1. Problemstellung und Ziel

Das Ziel einer Optimierung des CVD-Prozesses setzt auch apparative Veränderungen voraus. Beispielsweise werden in anwendungsnahen Reaktoren grosse Zuführungsleitungssysteme verwendet. Dies erfordert Precursoren, die leicht handhabbar, d.h. z.B. hydrolysebeständig, sind. Neuerdings kommen Techniken zum Einsatz, die keine Gasleitungen brauchen: Manche Precursoren (vor allem schwer verdampfbare) werden direkt in den Reaktorraum injiziert („Sprayverfahren“). Diese Injektionsmethode arbeitet idealerweise lösungsmittelfrei, so dass in diesem Spezialfall keine besondere Anforderung an die Löslichkeit des Precursors gestellt werden muss.

Typische Anforderungen an neuartige Precursoren sind demnach:

- Verbesserte Hydrolysebeständigkeit
- Erhöhte Flüchtigkeit
- Einbau von Sollbruchstellen für einen übersichtlichen Abbau des Precursors
- Einfache und kostensparende Synthese

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Angebot an bekannten Precursoren für TiO_2 -, BaO - und Al_2O_3 - Schichten um neuartige Metallkomplexe zu erweitern, die den oben genannten modernen Anforderungen besonders gut angepasst sind. Hierzu gehört zunächst die Entwicklung eines Ligandensystems, das sich an die Gegebenheiten des jeweiligen Metalls bzw. des jeweiligen CVD-Prozesses anpassen lässt.

So ergibt sich für Ti- und Ta-Precursoren vor allem die Aufgabe einer besseren Anpassung bezüglich der Hydrolysestabilität. Bei Ba- und Sr-Precursoren steht insbesondere die Flüchtigkeit, d.h. eine Verringerung der Nuklearität, im Vordergrund. Was Al-Precursoren betrifft, so ist die Produktpalette an geeigneten Precursoren noch schmal. Sie zeigen im Einsatz ausserdem teilweise eine ausgeprägte Tendenz zur Alterung, was chemisch wiederum eine Frage der Nuklearität darstellt.

Für alle Synthesearbeiten gilt die Forderung nach Komplexen mit möglichst niedrigem Schmelzpunkt, um so auch neuesten Fördertechniken gerecht zu werden.

2. Schichttypen

Die in der Technik verwendeten Schichten gehören im Allgemeinen einem der nachfolgenden Schichttypen an:

- Metalloxide
- Metalle
- Elementnitride
- Organische Polymere

Oxide des Titan, Barium, Strontium, Aluminium, Tantal und Niob finden insbesondere in der Elektrotechnik verbreitete Anwendung.

Ein besonders attraktiver Schichttyp stellt Ba,Sr-Titanat (BST: BaSrTiO_3) oder Ba,Sr-Zirkonat (BaSrZrO_3) dar, da hier je nach Schichtzusammensetzung Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon = 100$ möglich sind [9, 10].

Metallhaltige Polymerschichten stellen in der Elektronik einen ausserordentlich interessanten Schichttyp dar, denn neben Anwendungen in der Optik und Sensortechnik lässt sich die elektrische Leitfähigkeit durch den Metallgehalt einstellen, was zu Isolatorschichten aber auch Schichten mit metallischer Leitfähigkeit führt [11].

Ebenfalls ein grosses Anwendungsgebiet sind Metallschichten. Sie sollen den Einflüssen von Korrosion und Temperatur standhalten. Besonders in der Luft- und Raumfahrttechnik kommen sie z.B. als Druckkammer-Beschichtungen für Triebwerke zum Einsatz. Verwendung finden Metalle Wolfram, Molybdän, Rhenium, Tantal und Niob. Aber auch die Platingruppen-Metalle werden für diesen Einsatz oft verwendet. So ist besonders das inerte Metall Iridium bis jetzt nur als Metallschicht in reiner Form zu erhalten.

Nitridschichten sind v.a. von den Gruppe 13 - Metallen bekannt. Nitride wie AlN , GaN und InN und ihre ternären Mischkristalle AlGaN oder InGaN sind als neuartige Halbleitermaterialien vor allem für die Optoelektronik, Hochtemperaturbauteile und als Sensormaterialien wichtig.

3. Herstellung von Schichten und Anforderungen an Precursoren

Zur Erzeugung einer Schicht auf einem Trägermaterial gibt es verschiedene physikalische und chemische Verfahren. Es sollen hier CVD-Prozesse und das Sol-Gel-Verfahren vergleichend diskutiert werden. Beide Verfahren basieren auf dem Einsatz geeigneter Ausgangsmoleküle (Precursoren). Sie kommen z.B. für Oxide in beiden Fällen Metallalkoxide, β -Diketonate oder Metallcarboxylate zum Einsatz.

Als Basis für die chemischen Verfahren fungieren geeignete Moleküle (Precursoren), von denen für Oxide solche Moleküle mit Metall-Sauerstoff-Bindungen besonders geeignet erscheinen. Häufig zum Einsatz kommen dabei Metallalkoxide $M(OR)_n$ oder Oxoalkoxide $MO(OR)_n$ (R = gesättigte oder ungesättigte organische Gruppe, Alkyl oder Aryl), β -Diketonate $M(\beta\text{-dik})_n$ und Metallcarboxylate $M(O_2CR)_n$.

Die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Sol-Gel-Prozess und der MOCVD-Technik zeigt Tabelle 1:

<i>Sol-Gel-Verfahren</i>	<i>MOCVD-Prozess</i>
- Nasses Verfahren	- Trockenes Verfahren
- Flüchtigkeit des Precursors nicht notwendig	- Flüchtigkeit des Precursors ist ein entscheidendes Kriterium
- Hydrolysestabilität des Precursors hat kaum Vorrang	- Hydrolysestabilität der Precursoren äusserst wichtig
- Apparativer Aufwand gering	- Vakuumapparatur notwendig
- Raumtemperatur	- Hohe Temperaturen bis 600°C
- Löslichkeit des Precursors ist entscheidend	- Löslichkeit des Precursors nur bedingt entscheidend

Tabelle 1: Unterschiede zwischen dem Sol-Gel-Prozess und der MOCVD-Technik

Offensichtlich sind die Parameter, die beim CVD-Prozess einzuhalten sind, vielfältiger als beim Sol-Gel-Verfahren. Allerdings sind die meisten Schichten, die in der Elektrotechnik Anwendung finden, nur über den CVD-Prozess zugänglich.

MOCVD Precursoren, die als wohldefinierte, reine, nicht-toxische Verbindungen erhalten werden können, sollten auch Flüchtigkeit und einen ausreichenden Dampfdruck und Massentransport bei einer angemessenen Temperatur (<200°C) und Dampfdruck haben. Ausserdem sollte die Dampfphase während des Verdampfungsprozesses eine stabile Zusammensetzung haben, um eine Abscheidung mit Homogenität in Zusammensetzung, Mikrostruktur und Eigenschaften zu erreichen. Sie sollten auch thermische Stabilität während einer längeren Heizphase im Vakuum zeigen, sie sollten bei niedrigen Temperaturen pyrolysierbar sein und während der Pyrolyse keine stabilen Zwischenprodukte bilden. In Bezug auf den Sol-Gel-Prozess sind möglicherweise spezielle chemische Funktionalitäten wie Donor-Acceptor oder polymerisierbare Reste für spezielle Eigenschaften wie z.B. für NLO (non linear optics) notwendig. Multikomponenten-Oxide wie z.B. Elektrokeramiken können ausgehend von einem Gemisch der Precursoren oder von Molekülen, in welchen zwei verschiedene Metalle chemisch assoziiert in einem "single source" Precursor vorliegen, erhalten werden. Die Stöchiometrie zwischen den Metallen muss genau entsprechend des gewünschten Schichtmaterials eingehalten werden [12, 13].

Die Kontrolle der Hydrolyse, der Oberflächeneigenschaften wie z.B. Hydrophobizität, der Mikrostruktur (Porosität, Homogenität) des Endmaterials sind andere gewünschte Ziele.

Die Anforderungen an die Precursoren, die sich aufgrund der möglichen Prozesse ergeben, sind vielfältig:

Hohe Reinheit, hohe Ausbeute und selektive Synthese, einfache Handhabbarkeit und Aufbewahrung sowie Nicht-Toxizität sind wichtige Eigenschaften. Geeignete physikalische Eigenschaften sind Löslichkeit – im Allgemeinen in nicht-wässrigen Medien - für Sol-Gel Anwendungen, Flüchtigkeit und daher Flüssigkeiten oder Feststoffe mit niedrigem Schmelzpunkt für konventionelle MOCVD. Bezüglich der Transformation in die Materialien sind hohe keramische Ausbeuten und kontrollierte Umwandlung erwünscht.

Massgeschneiderte Liganden, die den Precursor Abbau kontrollieren und so den Rückstand von Verunreinigungen (hauptsächlich Kohlenstoff) verhindern können, spielen also eine grosse Rolle für Schichten hoher Qualität. Abschliessend ist es bei Gemischt-Metall-Abscheidung günstiger, Precursoren ähnlicher Flüchtigkeit zu wählen.

3.1. Chemische Dampfabcheidung (CVD)

3.1.1. Grundlagen der CVD

3.1.1.1. Der CVD Prozess

Die Chemische Dampfabcheidung ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem in der Gasphase transportierte molekulare Komponenten durch chemische Reaktionen an Oberflächen zu fest haftenden Beschichtungen umgewandelt werden. Dadurch unterscheidet sich die Chemische Dampfabcheidung von physikalischen Beschichtungsverfahren (Physical Vapour Deposition, PVD) wie thermischem Bedampfen oder Sputtern (Kathodenerstäubung). Diese anderen Methoden gehen meist direkt von den chemischen Elementen aus. Die CVD-Technik jedoch braucht spezielle chemische Verbindungen, die als molekulare Lieferanten (Vorläufermolekül, engl. Precursor) der Komponenten, welche schliesslich die Schicht bilden, dient.

Um die CVD praktisch durchführen zu können, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Der Precursor muß flüchtig und bis zur Verdampfertemperatur thermostabil und für die Oberflächenreaktionen dagegen thermolabil sein. Das Substrat muß vorbehandelt sein, d.h. entfettet, sowie im Plasma gesputtert sein, dadurch werden auch an Reaktorwänden anhaftende Verunreinigungen wie adsorbiertes Wasser entfernt. Dies verringert den Einbau von Verunreinigungen, wie z.B. Sauerstoff in die Schicht.

Der Precursor wird als reaktives, gasförmiges Molekül in den Gasraum über eine Oberfläche geleitet. Zunächst werden Kristallisationskeime und später ein Film ausgebildet. Die Nebenprodukte und überschüssiger Precursor im Gasstrom werden anschliessend entfernt.

Der Vorgang, der zur Zersetzung des Precursors und zur Abscheidung der Schicht führt, lässt sich in verschiedene Schritte unterteilen (Abb.1):

1. Massentransport des organometallischen Precursors in den Reaktor zum Abscheidungsort. Der Precursor muss hinreichend flüchtig sein und während des Transports thermostabil sein, so daß ein gleichmäßiger und konstanter Zustrom des Precursors in die Gasphase möglich ist.
2. Gasphasenreaktionen: Es können durch Bildung einer reaktiven Precursorverbindung sehr reine Schichten generiert werden. Jedoch steigt aber durch ungewollte Reaktionen auch oft der Grad an Verunreinigungen.
3. Massentransport des Intermediats zum Substrat
4. Adsorption auf der Substratoberfläche
5. Oberflächenreaktionen: Liganden können freigesetzt werden.
6. Oberflächendiffusion der Metallatome an die Stelle der Keimbildung; die Diffusion wird beeinflußt vom Fluß der Moleküle zum Substrat, der Substrattemperatur, der Struktur des Substrats, den Geschwindigkeiten möglicher Oberflächenreaktionen sowie dem Reaktortyp.
7. Schichtwachstum auf der Oberfläche
8. Desorption von Nebenprodukten
Für die Reinheit der Schicht sind auch die Eliminierung und die Desorption von Nebenprodukten wichtig. Beeinflusst werden diese Schritte durch Wechselwirkungen des Liganden mit dem Substrat und möglichen weiteren Oberflächenreaktionen.
9. Abtransport der Nebenprodukte aus dem Reaktor: Dieser Vorgang hängt vom Druck bei der Abscheidung, Anwesenheit von reaktiven Trägergasen, wie Wasserstoff und dem Reaktortyp ab. Häufig wird Wasserstoff wegen Oberflächen-katalysierten Reaktionen zum Abtransport von organischen Liganden eingesetzt.

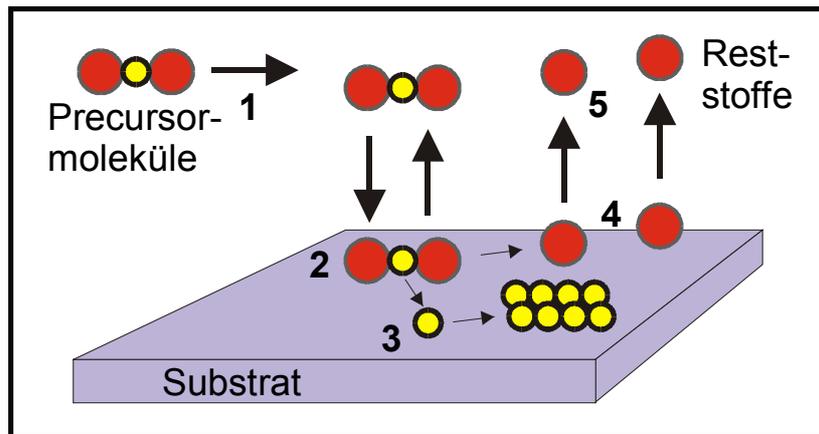


Abb.1. MOCVD Prozess mit den vereinfachten Schritten: 1. Antransport, 2. Adsorption, 3. Zersetzung und Schichtbildung, 4. Desorption der Reststoffe, 5. Abtransport

Auf diese Weise erhält man bei der CVD aus einer binären Verbindung (zum Beispiel einem flüchtigen Carbonyl) einen Metallfilm. Entstehendes Kohlenmonoxid als Nebenprodukt wird im Vakuum entfernt. In der aktuellen CVD werden vor allem Halogenide, β -Diketonatderivate und Hydride zur Erzeugung der Metallfilme genutzt. Allerdings sind diese Verbindungsklassen nicht auf alle Metalle übertragbar. Die jeweiligen Precursoren müssen unzersetzt in die Gasphase transportierbar sein, um relativ saubere Filme zu ergeben. Ein weiteres Problem sind die hohen Temperaturen, die häufig nötig sind, um die Precursoren auf Oberflächen zu zersetzen und so die Schicht zu erzeugen. Verunreinigungen sind besonders bei den Halogeniden sehr störend, da eine spätere Entfernung aus dem Film kaum möglich ist. Um dies zu vermeiden und um die CVD auf ein breiteres Materialspektrum auszuweiten wurde aus der CVD die MOCVD entwickelt. Sie ist auf alle Metalle und sogar auf binäre Materialien anwendbar, und man kann durch die chemischen Eigenschaften der jeweils verwendeten metallorganischen Verbindungen diese genau auf die Abscheidungsbedingungen und -anforderungen abstimmen. So können die Abscheidungstemperaturen durch den Einsatz dieser kinetisch meist labilen Verbindungen deutlich gesenkt werden, so daß auch verhältnismäßig empfindliche Substrate beschichtet werden können.

3.1.2. Nukleation, Keimbildung und Schichtwachstum in der CVD

Die Physisorption (Schritt 2) des gasförmigen Precursors auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats ist der erste Teilschritt einer CVD. Eine Abscheidung setzt voraus, dass der Zerfall des Precursors unter Abspaltung der Liganden (Schritt 3) gegenüber der Desorption von der Oberfläche (Schritt 4) favorisiert ist (Abb. 1). Bei einer Metallabscheidung durch CVD sind Metallatome vorhanden, die auf der Oberfläche frei beweglich sind. Falls mehrere dieser Atome aufeinandertreffen, werden Nukleationskeime ausgebildet. Auf diesen Keimen kann die Schicht wachsen. Über diesen können auch Gasphasenreaktionen stattfinden.

Die Oberflächenreaktionen sind u.a. von folgenden Faktoren abhängig:

- Eigenschaften des eingesetzten Precursors
- Oberfläche
- Temperatur

Der CVD-Prozess wird weniger durch Gleichgewichte zwischen den einzelnen Schritten als durch die Kinetik der verschiedenen Reaktionen und den im Reaktor auftretenden Transportschritten kontrolliert. Auf die Abscheidungsrate haben alle Teilschritte entscheidenden Einfluss. Auf einem bereits geschlossenem Film kommt es zu erneuten Wachstumsreaktionen.

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten haben deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten:

Anlieferung und Zerfall des Precursors auf der Oberfläche ist schneller als die Desorption der Nebenprodukte -----> Inkorporation von Fremdatomen in die Schicht

Beweglichkeit der auf der Oberfläche adsorbierten Atome gegenüber Anlieferung und Zerfall des Precursors auf der Oberfläche langsam -----> amorphe Schicht

3.1.3. Thermische CVD

Die Aktivierung der Mehrzahl industriell angewandter CVD-Prozesse erfolgt momentan thermisch. Die Art der Zuführung der thermischen Energie hängt dabei von unterschiedlichen Faktoren ab. Man unterscheidet Verfahren im Heiß- und Verfahren im Kaltwandreaktor [14]. Bei Letzterem wird vorzugsweise nur das Substrat beheizt. Dies kann bei leitfähigen Stoffen durch direkte Widerstandsheizung bzw. durch Erhitzen des Substrates mittels Mikrowellen (kein MW-Plasma) erfolgen. Sowohl leitende als auch nichtleitende Substrate lassen sich durch Bestrahlung mit IR-Licht hoher Intensität oder durch Laserbestrahlung (Laser-CVD) erhitzen.

Die Laser-CVD erlaubt eine punktuelle Beschichtung, so daß nur sehr geringe Mengen des Precursors benötigt werden. Die Abscheidung hat praktisch keinen Einfluß auf die Precursorkonzentration im Reaktor, so daß in einem geschlossenen System beschichtet werden kann, wodurch eine Regelung von Gasströmen überflüssig wird.

Allgemein besitzen Kaltwandverfahren den Vorteil, daß die Abscheidung nur auf dem Substrat und nicht an den Reaktorwänden stattfindet. Allerdings ist eine präzise Kontrolle der Temperatur schwierig, so daß reproduzierbare Beschichtungen nur unter transportkontrollierten Bedingungen möglich sind. Gleichmäßigere Schichten erreicht man bei kinetisch kontrollierter Prozeßführung. Diese setzt eine genaue Temperaturkontrolle voraus, was z. Z. noch ein Heißwandverfahren erfordert. Einen Nachteil der Abscheidung im Heißwandreaktor stellt die Beschichtung der Reaktorwände dar, was vor allem bei kontinuierlichen Verfahren eine Technologie zum Reinigen der Reaktoren notwendig macht.

In der Summe der Eigenschaften kann eine thermische Aktivierung der Reaktanten in Heißwandssystemen für diverse Abscheideprozesse von Vorteil gegenüber Kaltwandverfahren sein, insbesondere wenn homogene, geschlossene Schichten gefordert sind. Bei vielen möglichen Beschichtungen würden die hohen Temperaturen, die zur vollständigen Transportkontrolle bzw. die etwas tieferen Temperaturen, die zur kinetischen Kontrolle des Prozesses notwendig sind, zur thermischen Beschädigung oder Zerstörung des Substrates führen, z. B. bei der Beschichtung von Glasfasern mit SiC bzw. C [15], von Kunststoffen und Naturfasern.

Eine Lösung dieses Problems können die im Folgenden kurz erläuterten CVD-Methoden darstellen.

3.1.4. Plasma-CVD

Zur Aktivierung der chemischen Reaktion wird bei der PACVD (plasma assisted, plasma-enhanced CVD) die energetische Anregung, Dissoziation und Ionisierung innerhalb von Gasentladungsplasmen genutzt. Dadurch können die Substrattemperaturen selbst bei der Abscheidung hochtemperaturbeständiger Schichten wie z. B. Si_3N_4 , SiC , BN , TiC auf 600°C und weniger abgesenkt werden. Die Erzeugung der Plasmen kann mit unterschiedlichen Quellen erfolgen, zum Beispiel durch Glimmentladung, durch Nieder- bzw. Hochfrequenz-Wechselspannung oder durch Mikrowellen. Eine Plasmenerzeugung durch Mikrowellen besitzt den Vorteil einer elektrodenlosen Anordnung des Entladungsgebietes. Als nachteilig erweist sich der Einbau von chemisch nicht umgesetzten Edukten bzw. von Zwischenprodukten in die Schicht, was bevorzugt bei tieferen Temperaturen auftritt. Das heißt, zur Abscheidung homogener Schichten ist auch bei der PACVD eine Mindesttemperatur des Substrates einzuhalten. Obwohl die thermische Beanspruchung des Substrates um einige hundert Kelvin niedriger ist als bei der konventionellen CVD (thermisch), können auf Grund der hochenergetischen Neutralteilchen bzw. Ionen des Plasmas, welche auf die Oberfläche treffen, Schäden am Substrat bzw. der bereits abgeschiedenen Schicht entstehen (Sputtern, Implantation). Im Vergleich zur thermischen CVD, die sowohl bei vermindertem, als auch bei Normaldruck ablaufen kann, setzt die Plasmaaktivierung Drucke im Bereich von 10^{-3} – 10^3 Pa voraus. Diese liegen allerdings um Größenordnungen über denen reiner PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition, 10^{-3} – 10 Pa) [16].

3.1.5. Photo-CVD

Bei der photounterstützten CVD werden gasförmige oder adsorbierte Spezies durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung aktiviert [17]. Da hauptsächlich einfache anorganische oder organische Moleküle als Precursoren zum Einsatz

kommen, muß die eingesetzte Strahlung im Bereich der elektronischen Übergänge dieser Moleküle liegen, das heißt im UV-Bereich. Bei Verwendung von Substanzen,

die neben σ - auch π -Bindungen enthalten, erweitert sich das Spektrum des einsetzbaren Lichtes auf den sichtbaren Bereich.

Die Photo-CVD zeichnet sich gegenüber der Thermischen CVD vor allem durch ihre entschieden tieferen Substrattemperaturen und gegenüber der Plasma-CVD durch eine geringere Beeinträchtigung der Substrate bzw. der abgeschiedenen Schichten aus. Geringere Abscheideraten und Einschränkungen bei der Precursorauswahl stellen die wesentlichen Nachteile der Photo-CVD im Vergleich zu den vorangegangenen Methoden dar, so daß sich zur Zeit ihre Anwendung fast ausschließlich auf den akademischen Bereich beschränkt.

Tabelle 2 fasst die Vor- und Nachteile der beschriebenen CVD-Verfahren zusammen.

	Thermische CVD	Plasma CVD	Photo CVD
Substrattemperatur	Hoch	Gering	Gering
Substratbelastung	Hoch	Mittel	Gering
Druckbereich	Vakuum – Normaldruck	Vakuum	Vakuum
Technischer Aufwand	Gering	Hoch	Hoch
Precursorauswahl	Gross	Gross	Gering
Schichtqualität	Sehr gut	Mittel	Schlecht
Relative Kosten	Gering	Hoch	Sehr hoch

Tabelle 2: CVD-Verfahren

3.2. Metallorganische Dampfphasenabscheidung MOCVD

Die konventionelle CVD wurde im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte von der MOCVD abgelöst (Tabelle 3.) [18].

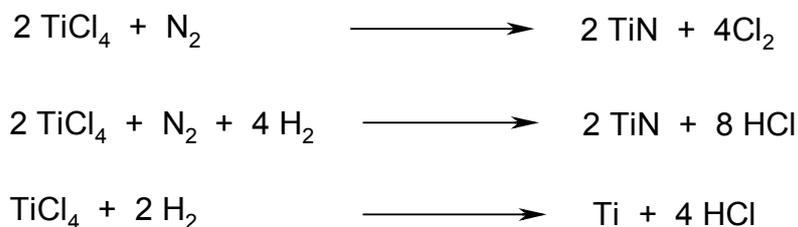
<i>Konventionelle CVD</i>	<i>MOCVD</i>
Als Precursor dienen binäre Elementhalogenide und -hydride (AlCl_3 , TiCl_4 , NH_3 , CH_4); Eingeschränkte Variationsmöglichkeit	Als Precursor dienen „maßgeschneiderte“ Organometallverbindungen; große strukturelle und stoffliche Vielfalt
Kinetisch inerte Precursoren, hohe Aktivierungsenergien	Kinetisch labile Precursoren, niedrige Aktivierungsenergien, Soll-Bruchstellen im Molekül, Möglichkeit zur β -H-Eliminierung
Hohe Prozeßtemperaturen ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$); nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht; Beschränkt auf thermodynamisch stabile Phasen	Substratschonende Prozeßbedingungen ($25\text{ bis }600^\circ\text{C}$); fern vom thermodynamischen Gleichgewicht; Abscheidung thermodynamisch metastabiler (neuer) Phasen möglich
Etablierte Prozesstechnik	Neuartige Prozesstechnik
Auf Mehrkomponentenstrategie beschränkt	Einkomponentenstrategie möglich
Selektive Beschichtung nur selten möglich	Selektive Beschichtung grundsätzlich möglich

Tabelle 3: Konventionelle CVD und MOCVD im Vergleich

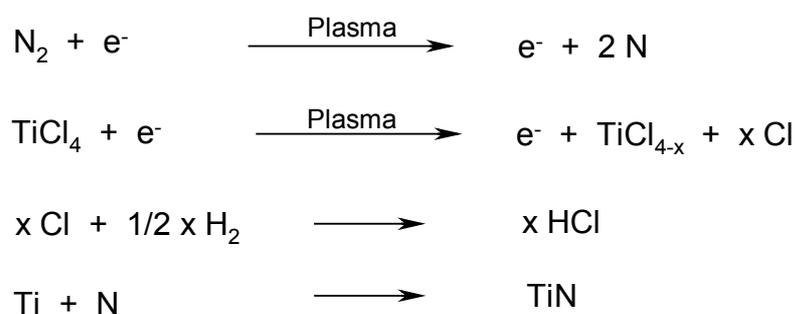
Ein gutes Beispiel für die klassische CVD stellt die Abscheidung von TiN dar [19]. Ein bekanntes Ausgangsmaterial für viele Arten von Titanabscheidungen aus der Gasphase ist Titan-tetrachlorid. Für den technischen Einsatz ist der zu anderen Übergangsmetallhalogeniden niedrige Siedepunkt von 136,4 °C bestens geeignet (die Siedepunkte der übrigen Übergangsmetallhalogenide reicht von 152°C bei VCl_4 bis 276°C bei WCl_5). Man verwendet das Chlorid wegen seines günstigen Preises und weil es einen hohen Dampfdruck aufweist. Gerade wegen seiner Anwendungsvielfalt, wie z.B. in der Mikroelektronik-Industrie (Verwendung von TiN als Diffusionsbarriere), ist Titan-tetrachlorid zudem in sehr hohen Reinheiten im Handel erhältlich. Nachteilig wirken sich bei jeglichen Umsetzungen die durch den Chloranteil korrosiven Nebenprodukte aus. Die hohe Reaktionstendenz mit Sauerstoff zieht ebenfalls negative Effekte mit sich: Die immer in Precursoren vorkommenden typischen Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Wasser führen zu vielfältigen meist weislichen Titanoxiden und unstöchiometrischen Titanoxiden mit variierenden Chlorgehalt.

Folgende Übersicht (Schema 1) zeigt die unter plasmachemischen Bedingungen ablaufenden Reaktionen:

Reduktionsreaktionen:



Plasma- und Nebenreaktionen:



Schema 1: Plasmachemische Reaktionen

„Maßgeschneiderte“ Single-Source-Precursoren müssen allerdings besondere Eigenschaften haben, um im CVD-Prozeß eingesetzt werden zu können [20a]:

- · Gute Flüchtigkeit ($> 10^{-1}$ Torr bei 100 °C)
- · Gute thermische Stabilität während des Verdampfens und des Transports in die Gasphase
- · Saubere Zersetzung bei der Pyrolyse, ohne die aufwachsende Schicht zu verunreinigen
- · Hohe Reinheit
- · Geringe Toxizität, nicht pyrophor, nicht korrosiv
- · Kontrollierbare Verdampfbarkeit, daher eher flüssig oder niedrigschmelzend als fest oder gasförmig
- · Stabil über einen längeren Zeitraum während der Aufbewahrung
- · Leichte Darstellbarkeit in guter Ausbeute und Qualität

4. Allgemeines über verwendete Precursoren

Kommerziell verwendete Precursoren werden sowohl für Sol-Gel-Techniken als auch für MOCVD-Prozesse eingesetzt. Metallalkoxide sind die vielseitigsten Precursoren und kommen für beide Verfahren in Frage. β -Diketonate haben ihren Anwendungsschwerpunkt eindeutig als CVD-Precursor. Metallcarboxylate kommen dagegen fast ausschliesslich nur beim wet-Prozess zum Einsatz. Wie bereits schon erwähnt, gibt es aber deutliche Einschränkungen, was die Verfügbarkeit von Precursoren betrifft. Der Precursormarkt ist meist auf sehr einfache Alkoxide beschränkt. Oft wird auch mit β -Diketonaten gearbeitet, obwohl man nicht weiss, ob entsprechende Alkoxide vorteilhafter sind. So verwendet man beispielsweise bei Titan- und Tantalalkoxiden meist Precursoren, die nur sehr einfache Alkohole (Methanol, Ethanol und Isopropanol) als Liganden besitzen. Die einzigen Precursoren, die z.Z. als Barium- oder Strontium-Precursoren in Frage kommen, sind einfache β -Diketonat-Komplexe. Im Bereich der Aluminiumprecursoren ist der Markt derzeit auf einfache Alkylderivate des Aluminiums limitiert. Diese Einschränkungen sind eindeutig auch eine Preisfrage: Einfache Alkoxide und Diketonate sind daher sehr häufig bei den jeweiligen Herstellern zu finden.

Die folgende Tabelle (Tabelle 4.) zeigt wichtige Precursoren, die im Handel verfügbar sind [20b].

Element	Ligand	Komplex	Flüchtigkeit
Barium	THD	$\text{Ba}(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$	239°C / 0,1 Torr
Kupfer	THD	$\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$	159°C / 0,9 Torr
Hafnium	t-Butoxid	$\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	90°C / 8,5 Torr
Magnesium	THD	$\text{Mg}(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$	160°C / 0,1 Torr
Niob	Ethoxid,	$\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	133°C / 0,1 Torr
	Ethoxid dmae	$\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{OC}_4\text{H}_{10}\text{N})$	115-120°C / 0,5 Torr
Strontium	(THD)THD-H Addukt	$[\text{Sr}(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2]_3(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{20})$	180-210°C / 10^{-3} Torr
Tantal	Ethoxid,	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$,	120°C / 0,1 Torr
	Ethoxid dmae,	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{OC}_4\text{H}_{10}\text{N})$,	108°C / 0,75 Torr
	Ethoxid THD,	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})$,	160-170°C / 0,1 Torr
	Methoxid THD,	$\text{Ta}(\text{OCH}_3)_4(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})$,	155°C / 0,1 Torr
	i-Propoxid THD,	$\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})$	180°C / 0,2 Torr
	Diethylamido-t-Butylimid	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ta}=\text{Nbu}^{\dagger}$	90°C / 0,1 Torr
Strontium / Tantal	Ethoxid,	$\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$,	176°C / 0,1 Torr
	Ethoxid dmae,	$\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5(\text{OC}_4\text{H}_{10}\text{N})]_2$	207°C / 0,1 Torr
	i-Propoxid	$\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_6]_2$	90-100°C / 0,2 Torr
Titan	i-Propoxid,	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$,	35°C / 0,1 Torr
	i-Propoxid THD,	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})_2$,	123°C / 0,1 Torr
	i-Propoxid dmae,	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OC}_4\text{H}_{10}\text{N})_2$,	---
	Ethoxid dmae	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_4\text{H}_{10}\text{N})_2$,	---
	t-Butoxid, Dimethylamid,	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{NC}_2\text{H}_6)_4$,	34 bzw. 23°C / 0,1 Torr
	Diethylamid	$\text{Ti}(\text{NC}_8\text{H}_{10})_4$	68°C / 0,1 Torr
Zirkon	t-Butoxid,	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$,	31°C / 0,1 Torr
	THD,	$\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})_4$,	180°C / 0,1 Torr
	tris-Isopropoxid THD	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})$	250°C / 0,1 Torr (Subl.)

Tabelle 4. Käufliche Precursoren

4.1. Potentielle Precursoren

Obwohl eine Reihe einfacher Precursoren eingesetzt werden, gibt es eine Vielzahl an potentiellen, noch nicht verwendeten Precursoren, die bisher für die MOCVD-Anwendung nur im Versuchsmasstab untersucht werden. Dies sind bei Titan- und Tantalprecursoren neuartige homoleptische Alkoxide, die einerseits Alkoxyliganden und andererseits aminofunktionalisierte Liganden tragen. In der Bariumchemie werden oft die sperrigen Gruppen der β -Diketonate modifiziert, jedoch ist 1992 auch ein – wahrscheinlich monomeres – Bariumalkoxid dargestellt worden. Neuartige potentielle Aluminiumprecursoren sind fast ausschliesslich Alkyl-Alkoxid-Gemische, da sie meist ausgehend von Alkylderivaten und selten direkt über Aluminiummetall erhalten werden.

5. Precursoren für Oxidschichten

Wie in der Einleitung skizziert, werden in der vorliegenden Arbeit neuartige Precursoren für TiO_2 , BaO und Al_2O_3 entwickelt. Daher beschränkt sich der nachfolgende Literaturüberblick auf diese Elementkombinationen.

5.1. Substanzklassen

5.1.1. Carboxylate

Carboxylate sind im Allgemeinen nicht flüchtig (obwohl Flüchtigkeit beobachtet wurde bei sperrigen R-Gruppen wie z.B. Tertiärbutyl für Bismut). Daher finden sie nur beim Sol-Gel-Prozess Anwendung.

Acetate $\text{M}(\text{O}_2\text{CMe})_n$ sind kommerziell oft als Hydrate (Li, Pb, La, etc.) erhältlich. Sie können ihr Kristallwasser durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder mit 2-Methoxy-Ethanol verlieren. Diese Carboxylate sind im Allgemeinen unlöslich in organischen Lösungsmitteln aufgrund der Tendenz dieser Liganden, als verbrückender oder chelatisierend-verbrückender Ligand zu fungieren. Dies führt zu Oligomeren oder Strukturen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_n]_m$ (m steht für den Grad der Assoziation oder molekularer Komplexität oder Nuklearität).

Die folgende Abbildung (Abb.2) zeigt die verschiedenen Koordinationsmodi des Carboxylat-Liganden.

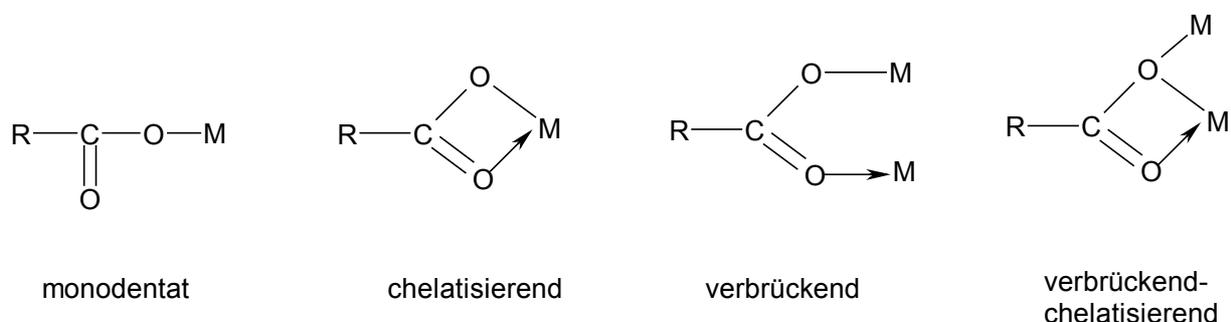


Abbildung 2: Verschiedene Koordinationsmodi des Carboxylat-Liganden

Möglicherweise können die Metallcarboxylate in Anwesenheit von Metallalkoxiden gelöst werden. 2-Ethylhexanoate $M(O_2CCH_2Et^nBu)_n$ sind die Carboxylate mit der kleinsten Anzahl an Kohlenstoffatomen, die in organischen Medien für die meisten Elemente löslich sind. Eine grosse Anzahl von Carboxylat-Derivaten sind für Aluminium verfügbar. Das Format $Al(O_2CH)_3(H_2O)$ und Carboxylat-Alumoxane $[Al(O)_x(OH)_y(O_2CR)_z]_m$ können aus billigen Vorstufen wie Gibbsit oder Boehmit erhalten werden [21a, 22].

Carbonsäure-Austauschreaktionen gaben im Fall des Formats Derivate mit massgeschneiderten Löslichkeitseigenschaften und polymerisierbaren Gruppen. Flüssige Carboxylate [23] wurden ebenfalls für eine grosse Anzahl von Metallen (Al, Mg, Ba, Ca, Y) durch Reaktion von MEEA mit Acetaten, Hydroxiden oder Carbonaten erhalten.

5.1.2. Metall β -Diketonate

Metall β -Diketonate sind für nahezu alle Elemente, einschliesslich Bismut [24], beschrieben worden und sie können in wässrigen oder nicht-wässrigen Medien synthetisiert werden. Die Delokalisierung der Elektronen über den Ring führt im Allgemeinen zu einer guten thermischen Stabilität und ebenso zu starken Absorptionen im Nahen-UV-Bereich (250-300nm). Diese Eigenschaft in UV-Spektren machen Metall β -Diketonate für photochemische Abscheidungen interessant [25, 26]. Metall β -Diketonate sind oft flüchtiger als Alkoxide, da ihre molekulare Komplexität gewöhnlich geringer ist. Denn β -Diketonat-Liganden zeigen einen bidentaten Charakter und die Tendenz, mehr als chelatisierendes als verbrückendes Agens zu fungieren. Sievers et.al. [27] hat die Flüchtigkeit für viele Metall β -Diketonate aufgezeichnet und thermogravimetrisch analysiert.

Bei Metall β -Diketonaten steigt die Flüchtigkeit im Allgemeinen mit einer Abnahme des Ionenradius des Metalls an. Bei den Erdalkali-Metallen ist Barium deshalb das am schwierigsten als zu verdampfende β -Diketonat, während das Calciumderivat

das flüchtigste unter den drei Metallen Barium, Calcium und Strontium ist. Im Gegensatz dazu sind die schwersten Selten-Erd- β -Diketonate am flüchtigsten.

Metall- β -Diketonate $[M(RCOCHCOR')_n]_m$ [21b] werden in den Materialwissenschaften meistens wegen ihrer relativ hohen Flüchtigkeit eingesetzt. Die meisten β -Diketonate sind monomer ($m = 1$ aufgrund eines chelatisierenden Verhaltens des Liganden). Aber es wird Assoziation ($m > 1$) besonders bei den zweiwertigen, grossen Metallionen wie den Erdalkalimetallen (Ca, Sr, Ba) beobachtet. Die Flüchtigkeit wird gewährleistet zum Einen durch die Sperrigkeit der Gruppen R und R' und zum Anderen durch die Art des Metalls, welches den Assoziationsgrad m mit bestimmt. β -Diketonate können sehr leicht Addukte $M(\beta\text{-dik})_nL_x$ mit neutralen Molekülen L (meist mit Stickstoff- oder Sauerstoff-Donorgruppen wie beispielsweise Wasser, Alkohole, Ether, Amine) bilden. Solche Addukte wirken einer Assoziation entgegen, sind aber keine Garantie für eine Stabilisierung des mononuklearen Zustandes in der Gasphase [28].

Homoleptische Metall β -Diketonate $[M(OCRCHCOR')_n]_m$ ($n = 1-4$) sind im Allgemeinen wenig löslich. Sie können aber durch eine geeignete Wahl der Reste R, R' löslich gemacht werden.

Im Gegensatz zu einer M-OR Bindung ist die M-O-Bindung in den β -Diketonaten nur wenig labil. Massgeschneiderte Ligandensysteme erreicht man also meist über die R- oder R'-Gruppen. Sterisch anspruchsvolle Substituenten (R, R' = tBu) und fluorierte Alkylreste haben einen verbessernden Effekt auf die Flüchtigkeit, während Arylgruppen diese vermindern. Folgende Reihe zeigt die fluorierten Spezies als am flüchtigsten:



[F-dikH: R = R' = CF₃ Hexafluoroacetylaceton (hfach) oder R = C₃H₇, R' = tBu-1,1,1,2,2,3,3-Heptafluoro-7,7-dimethyloctan-4,6-dion (fodH, siehe Abb.3)].

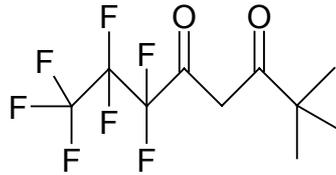


Abbildung. 3: ^tBu-1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyloctan-4,6-dion

Die Tetramethylheptandion-Derivate sind in der Praxis besonders bei schweren Elementen sowie Lanthaniden, Übergangs- oder Erdalkali-Metallen vertreten. Thermische Stabilität über eine lange Periode kann einen entscheidenden Faktor für den Erfolg eines MOCVD Precursor darstellen, denn Zersetzungsreaktionen in der Gasphase werden häufig durch Verunreinigungen induziert. Diese werden zu einem wesentlichen Problem, wenn hohe Temperaturen für einen ausreichenden Massentransport notwendig sind, wie dies z.B. bei den nur wenig flüchtigen Barium- β -Diketonaten der Fall ist [29].

In diesen letzten Fällen wurde zufriedenstellende Flüchtigkeit nur mit fluorierten β -Diketonat-Komplexen beobachtet. Die Verbindungen $[\text{Ba}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})]_m$ und $[\text{Ba}(\text{hfa})_2(\text{tetraglyme})]$ haben einen niedrigen Sublimationspunkt.

Allerdings haben solche fluorierten Liganden grosse Nachteile: V.a. besitzen die erzeugten Bariumoxidschichten noch Verunreinigungen durch Ba-Fluorid-Bildung, was zu verringerten Halbleitereigenschaften führt [30, 31].

Verglichen mit den Alkoxiden bilden β -Diketonat-Liganden keine isolierbaren Gemischt-Metall-Spezies. Allerdings wurden heteronukleare $\text{CaBa}(\text{THD})_3^+$ Fragmente durch Massenspektrometrie bei Mischungen von Calcium- und Barium-Derivaten gefunden. Flüchtige fluorierte Derivate $(\text{CsLn}(\text{hfac})_4)$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}$) sind bekannt; ihre Stabilität lässt sich möglicherweise durch Cs-F-Wechselwirkungen erklären.

Die grosse Auswahl an OR- und β -Diketonat-Liganden sollte eine genaue Kontrolle der Flüchtigkeit, Stabilität und Absorptionsspektren der Gemischt-Metall- β -Diketonatoalkoxide ermöglichen.

5.1.2.1. Barium β -Diketonat-Addukte

In der Tat werden Metall β -Diketonate, besonders von grossen oxophilen Elementen, oft als Addukte mit Alkohol oder Wasser wie beispielsweise $\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{MeOH})_3$ [32], $[\text{Ca}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, $[\text{Ba}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ [33] und $[\text{Y}(\text{THD})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$ erhalten. Wenn die Verbindungen Wasser – freiwillig oder unfreiwillig – in der Koordinationssphäre haben, muss dies während der MOCVD berücksichtigt werden. Unter Umständen favorisiert es die Bildung von Oxo- oder Hydroxo-Aggregaten besonders für oxophile grosse Elemente und/oder für Acetylacetonat-Derivate; $\text{Ba}(\text{OH})(\text{THD})_9(\text{H}_2\text{O})_3$ [34] und $\text{M}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{acac})_{10}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Nd}$) weisen dieses Verhalten auf. Die Absättigung der Metall Koordinationssphäre erfordert eine genaue Betrachtung der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden. Die Grösse des Bariums und so seine Tendenz Aggregate zu bilden, d.h. hohe Koordinationszahlen zu erreichen, verursacht die geringe Flüchtigkeit der Barium- β -Diketonate. Die Fähigkeit Addukte zu bilden wurde bei $[\text{Ba}(\text{THD})_2]_m$ und $[\text{Ba}(\text{hfa})_2]_m$ beobachtet und verschiedene potentielle Liganden wie z.B. THDH, THF oder Amine (NH_3 , Et_3N , etc.) wurden dem Trägergas zugemischt, um Transport und Stabilität zu verbessern.

Die Liganden können tatsächlich die Nuklearität des Precursors in festem Zustand kontrollieren. Cyclische oder offene Polyether-Ba(hfac)₂-Addukte wurden beobachtet, was durch Einhüllung des Metalls zu einer beträchtlichen Flüchtigkeitssteigerung bei Ba(hfac)₂ führte: $[\text{Ba}(\text{hfac})_2]_m$ ist unter 205°C (10⁻⁵ mm Hg) nicht flüchtig, während Ba(hfac)₂ (tetraglyme) und $[\text{Ba}(\text{hfac})_2](18\text{-CRW-6})$ (18-CRW-6 = 1,4,7,10,13,16 – hexaoxacyclo-octadekan) höhere Flüchtigkeit zeigen (Abb.4).

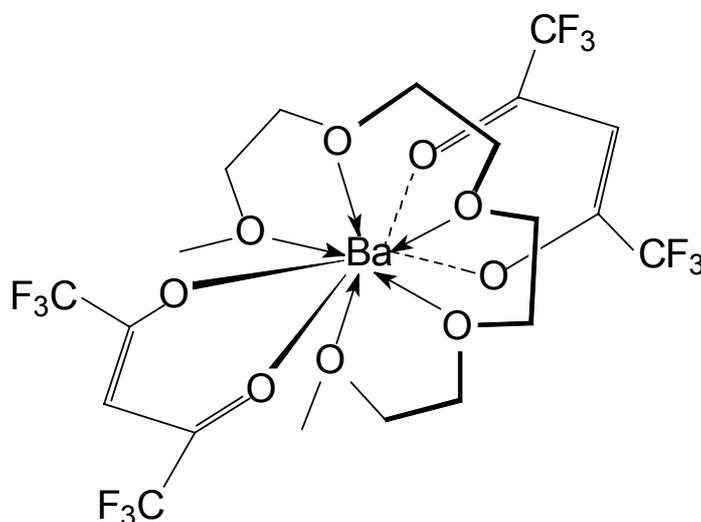


Abbildung 4: $\text{Ba}(\text{hfa})_2 \cdot \text{Tetraglyme}$ (Sublimation: 150°C / 0,2 Torr)

Auch stabile Amin-Addukte konnten isoliert werden: $[\text{Ba}(\text{THD})_2]_{3,4}$ kann in die monomere Spezies $\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{TMEDA})_2$ durch Verwendung eines bidentaten Liganden wie N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) umgewandelt werden. Jedoch muss die Stabilität dieser Verbindungen gegenüber Umlagerungsreaktionen in der Dampfphase für MOCVD Anwendungen berücksichtigt werden. Solche Umlagerungsreaktionen treten bei $\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{TMEDA})_2$ und $[\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{NH}_3)_2]_2$ auf. Diese Dissoziationsreaktionen können teilweise durch Zumischung des Addukt-Liganden im Trägergas umgangen werden. Intramolekulare Stabilisierung sollte für optimale CVD-Kriterien vorteilhafter als intermolekulare Stabilisierung sein. Von funktionalisierten β -Diketonaten basierend auf Alkoxyalkyl-substituierten β -Diketonen wurde berichtet [35].

5.1.2.2. Modifizierte Diketonate des Bariums

Die üblichen Precursoren $\{\text{Ba}(\text{THD})_2 \cdot 2\text{NH}_3\}_2$ (THD = 2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionat) oder $\{\text{Ba}(\text{THD})_2 \cdot 2\text{Tetraglyme}\}_2$ (Abb. 5) sind über längere Zeit nicht bei den für die CVD benötigten Temperaturen stabil [36].

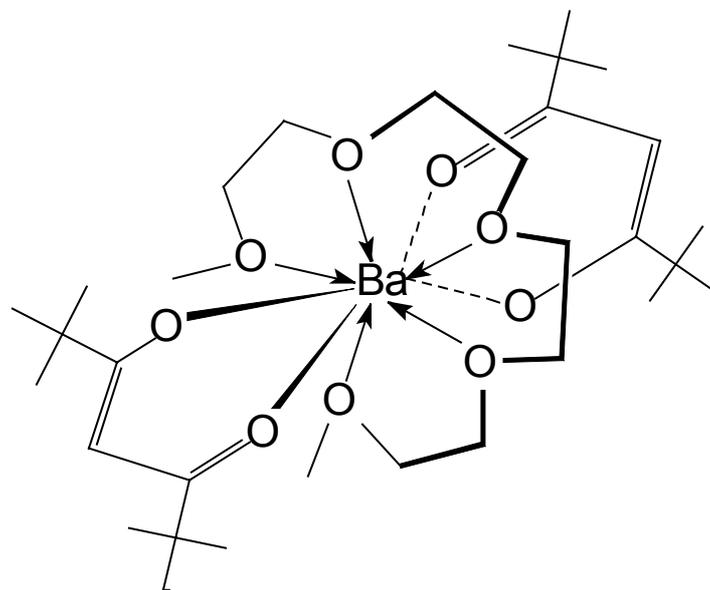
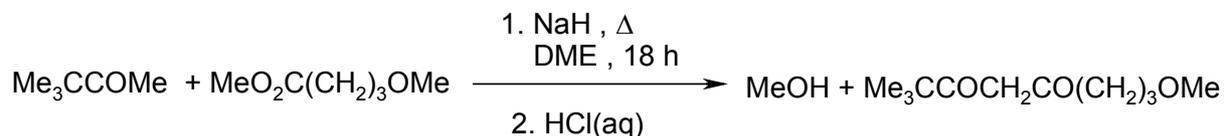


Abbildung 5: $\text{Ba}(\text{THD})_2 \cdot \text{Tetraglyme}$

Eine weitere Möglichkeit, Barium-Alkoxide zu stabilisieren, um höhere Dampfdrücke zu erreichen, ist die intramolekulare Stabilisierung von Barium-bis- β -Diketonaten.

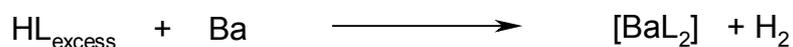
Die neue Klasse von alkoxyalkyl-substituierten- β -Diketonen ist eine sinnvolle Ergänzung des Konzepts der intramolekularen Stabilisierung [37]. Bekannt sind veränderte β -Diketonate: Über eine Claisen-Kondensation kann am Diketon-Liganden ein etherischer „scorpion tail“ eingeführt werden (Gleichung 1).



2,2 Dimethyl-8 Methoxy Octan 3,5 Dion

Gleichung 1

Diese neuartigen Liganden wurden mit metallischem Barium in einer Redox-Reaktion umgesetzt (Gleichung 2):



Gleichung 2

Es entsteht ein Diketonat, das in Benzol als Monomer vorliegt [37]. Es ist das erste Bariumdiketonat, welches bei Raumtemperatur flüssig ist. Molecular modelling Untersuchungen weisen auf ein nur sechsfach koordiniertes Bariumzentrum hin.

Die bisher genannten Bariumderivate besitzen nur begrenzte Flüchtigkeit oder ihre Flüchtigkeit wurde nicht näher charakterisiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Polyether-Seitenkette eine geringe Tendenz hat an dasselbe Metall zu binden. (Abb. 6)

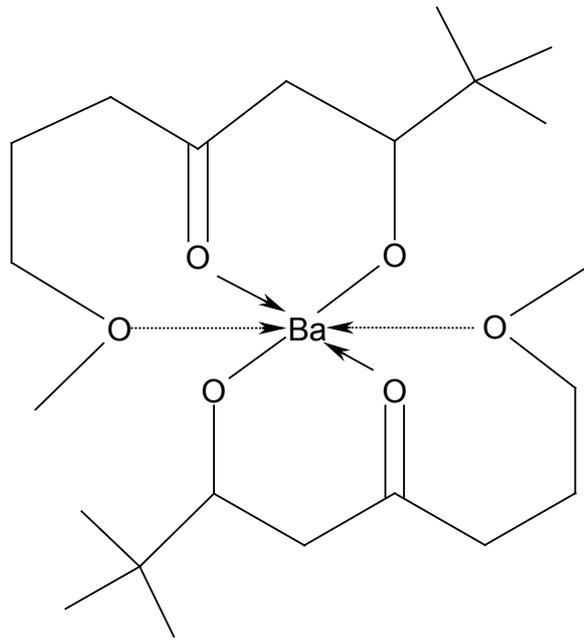


Abbildung 6: Barium- β -Diketonat mit Polyether-Seitenkette

Auch die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste reduzierte nicht die Oligomerisierung. Die Flüchtigkeitseigenschaften wurden nicht verbessert.

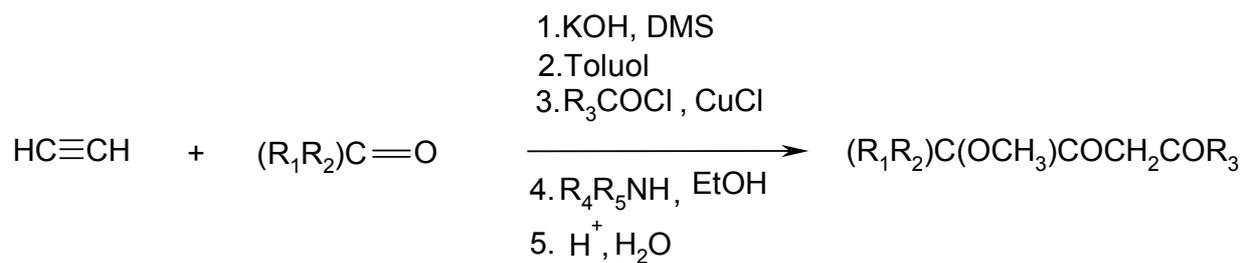
Für andere Anwendungen wie z.B. die direkte Injektionsmethode, wobei der Precursor in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird [38], spielt die Flüchtigkeit der Substanz eine untergeordnete Rolle. Hier sind die Löslichkeitseigenschaften der Substanz und die Langzeit-Stabilität in Lösung die entscheidenden Faktoren. So soll die Einführung polarer Endsubstituenten in das Diketonat-Gerüst beispielsweise die Löslichkeitseigenschaften besonders in polaren Medien wie Diglyme erhöhen.

Bereits 1996 wurden zusätzlich Versuche unternommen, höhere thermische Stabilität durch folgende Massnahmen zu erreichen:

1. Einführung von Bulk-Substituenten in α -Position
2. Zusatz von Donor Molekülen wie TMEDA, Glyme, Phenantrolin oder Kronenether

Hauptproblem ist der grosse Ionenradius und die hohe Koordinationszahl des Bariums, was zu oligomeren Komplexen führt. Diese Verbindungen haben eine niedrigere Flüchtigkeit und thermische Stabilität als die monomeren Derivate.

Die Einführung von Substituenten, deren Volumen grösser ist als das von tert.-Butyl-Gruppen, in ein β -Diketon über die Claisen-Methode verursacht grosse Schwierigkeiten. Daher wurde von Igumenov eine Synthese-Route (Gleichung 3) über ein Alkin entwickelt [39].



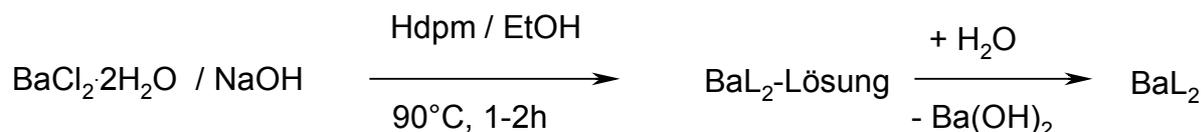
Gleichung 3

Tabelle 5 zeigt die möglichen Verbindungen in Abhängigkeit der organischen Reste R_1 und R_2 .

$R_1COCH_2COR_2$				
R_1	R_2	ν (C-O-C)	ν (OCH ₃)	(°C)/p(Torr)
$C(CH_3)_3-$	$-C(CH_3)_3$	----	----	----
$(CH_3)_2C-$ OMe	$-C(CH_3)_3$	1130, 1080	2840	71-73/3
$(CH_3)_2C-$ OMe	$-CH(CH_3)_2$	1120, 1080	2780	116/20
$n-C_4H_9-$	$-C(CH_3)_3$	----	----	86/6
$(CH_3)_2CHCH_2-$ CH ₃ OMe	$-CH(CH_3)_2$	1125, 1080	2835	122/5
$(CH_3)_2CH-$ CH ₃ OMe	$-CH(CH_3)_2$	1125, 1080	2830	124/13
$n-C_6H_{13}-$ CH ₃ OMe	$-C(CH_3)_3$	1130, 1085, 1150	2830	133/3
$n-C_6H_{13}-$ CH ₃ OMe	$-C(CH_3)(n-C_4H_9)$	1130, 1095, 1150	2830	149/3

Tabelle 5: Verschiedene Reste der von Igumenov hergestellten Diketone

Die entsprechenden Komplexe wurden durch Umsatz von BaCl_2 in einer äquivalenten Menge NaOH mit dem β -Diketon durchgeführt (Schema 2).

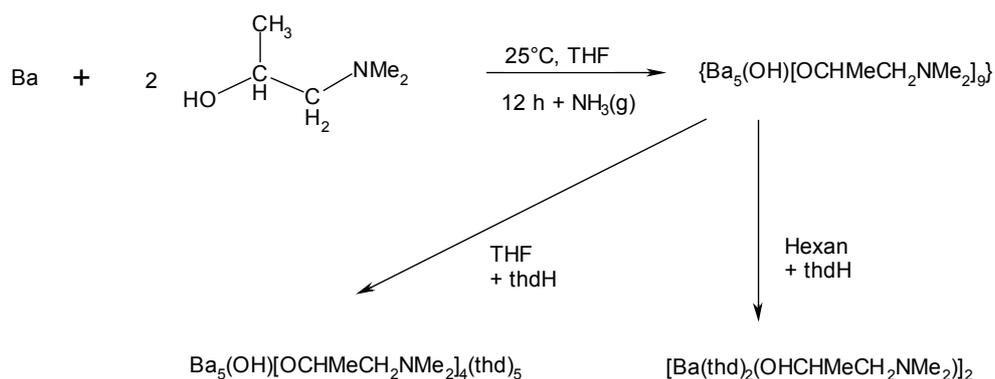


Schema 2: Synthese der Bariumdiketonate (Igumenov)

Es zeigte sich, dass sich die thermische Stabilität der Komplexe durch die Einführung der Methoxy-Gruppe erhöhen lässt. Unabhängig von der Vielzahl der möglichen Substituenten erhielt man in der Gasphase di- und trimolekulare Spezies.

5.1.2.3. Barium β -Diketonat-Derivate mit Aminoalkoholen

Die Reaktion zwischen dem Bariumderivat, das man durch Umsatz von Barium-Chips mit 1-Dimethylamino-2-Propanol erhält, und 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-Heptandion (THDH) in einer 1:1 Stöchiometrie führt in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, THF oder Hexan, zu den β -Diketonatalkoxid-Derivaten $\text{Ba}_5(\text{OH})[\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2]_4(\text{THD})_5$ und $[\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{OHCHMeCH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (Schema 3).



Schema 3: Synthese von Bariumdiketonat-Derivaten mit Aminoalkoholen

In THF entsteht das pentanukleare Hydroxoaggregat $\text{Ba}_5(\mu_4\text{-OH})(\mu_3,\eta^2\text{-OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_4(\mu,\eta^2\text{-THD})_4(\eta^2\text{-THD})$ (siehe Abb.7) mit einer quadratisch planar pyramidalen Anordnung der Metallionen. Die intramolekulare Koordination der Aminofunktionen führt zu hohen Koordinationszahlen [40].

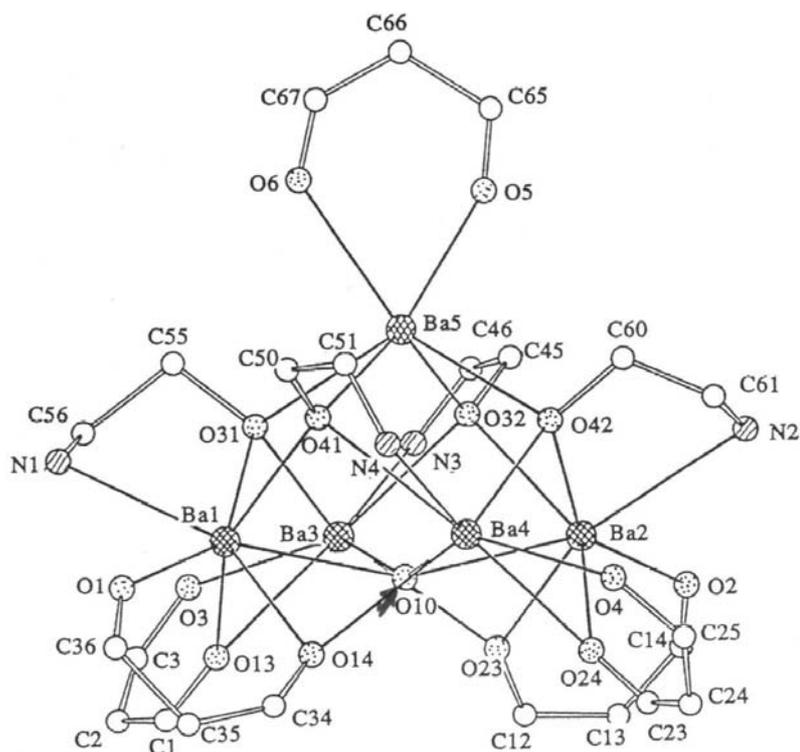


Abbildung 7: Struktur von $\text{Ba}_5(\mu_4\text{-OH})(\mu_3,\eta^2\text{-OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_4(\mu,\eta^2\text{-THD})_4(\eta^2\text{-THD})$

Bezüglich der Flüchtigkeit und des thermischen Verhaltens der Verbindungen lässt sich Folgendes aussagen: Ihr thermisches Verhalten wurde durch TGA bis zu 1000°C untersucht. Die TGA-Daten von $[\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{OHCHMeCH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (Abb. 8) zeigen einen Gewichtsverlust bei 150°C , was auf eine Eliminierung des Aminoalkohols zurückzuführen ist. Bei 168°C schmilzt diese Verbindung und verdampft anschliessend. Die Verdampfung verläuft vollständig unter reduziertem Druck (5 Torr), während einiger Rückstand ($\sim 12\%$) zurückgelassen wird, wenn die Messungen unter Normaldruck in Stickstoff vorgenommen werden.

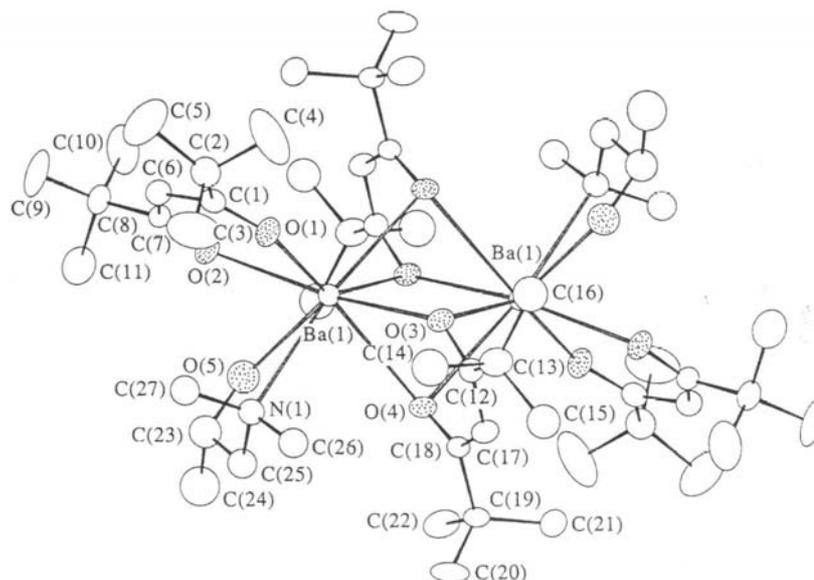


Abb. 8: Struktur von $[\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{OHCHMeCH}_2\text{NMe}_2)]_2$

In den Massenspektren zeigt die Verbindung $[\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{OHCHMeCH}_2\text{NMe}_2)]_2$ den Basispeak m/z 823 des Ions $\text{Ba}_2(\text{THD})_3$ und lässt so auf die Anwesenheit einer dimeren und Amino-ligandfreien Spezies in der Dampfphase schließen. In der Tat sublimiert dieser Komplex bei $170\text{--}200^\circ\text{C}$ (10^{-3} mm Hg), wobei $[\text{Ba}(\text{THD})_2]_m$ entsteht. Dagegen zeigt der Komplex $\text{Ba}_5(\text{OH})[\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2]_4(\text{THD})_5$ höhere Stabilität als bisher berichtete pentanukleare Bariumaggregate und ist ebenfalls flüchtig, obwohl die Bedingungen (Sublimationspunkt bei $260^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3}$ mm Hg, 450°C für die Umwandlung in das Oxid notwendig) zu extrem für seine Anwendung im MOCVD-Reaktor sind.

Nun gibt es ja, wie bereits ausgeführt, Lewis-Base Addukte von $\text{Ba}(\text{THD})_2$, die das Diketonat monomerisieren können. Eine Dissoziation oder eine Eliminierung des monodentaten oder chelatisierenden O- oder N-Donors beobachtet man im Allgemeinen in der Dampfphase. Jedoch ist andererseits auch die Erniedrigung des Schmelzpunktes in den $[\text{Ba}(\text{THD})_2]_m\text{L}_n$ -Addukten erwünscht. Obwohl der Schmelzpunkt von zahlreichen Faktoren, wie beispielsweise der Packung, abhängt, sollte die Spezies mit der kleinsten Nuklearität den kleinsten Schmelzpunkt aufweisen, was auch beobachtet wird. Ein ähnlicher Trend wurde auch bei den $\text{Ln}(\text{THD})_3(\text{Tetraglyme})$ -Addukten beobachtet. Obwohl die Dissoziation des Komplexes $[\text{Ba}(\text{THD})_2(\text{OHCHMeCH}_2\text{NMe}_2)]_2$ in der Dampfphase einen Zuwachs der

Flüchtigkeit ausschliesst, ergibt die Komplexierung eine bessere Luftstabilität und so eine einfachere Handhabbarkeit.

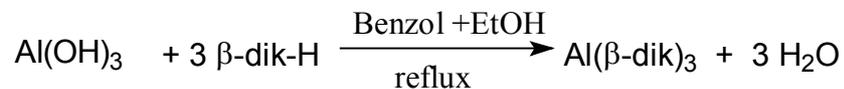
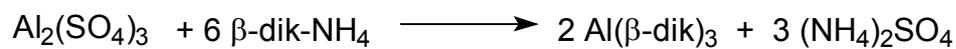
Die Bildung des Alkoxodiketonats $\text{Ba}_5(\text{OH})[\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2]_4(\text{THD})_5$ illustriert die hohe Stabilität pentanuklearer Cluster, da sie ja das Kriterium der hohen Koordinationszahlen am Barium erfüllen. Die Isolation der beiden Verbindungen, β -Diketonatoalkoxid-Cluster unterschiedlicher Nuklearität, zeigt die Vorteile der Reaktionen zwischen Erdalkalimetallen und β -Diketonaten.

5.1.2.4. β -Diketonat-Derivate des Aluminiums und verwandte Derivate

Obwohl es bei den β -Diketonaten andere Bindungsarten, so z.B. kohlenstoffgebunden (mit Elementen wie Schwefel, Quecksilber, Gold etc.) und sowohl kohlenstoff- als auch sauerstoffgebunden (mit Metallen wie Platin oder Palladium) gibt, war die Chemie der Aluminium β -Diketonate bis 1960 auf nur einfache Sauerstoff-chelatisierte tris-Derivate beschränkt. Die Reaktion von Aluminiumalkoxiden mit β -Diketonen und β -Ketoestern, welche zu der Bildung von mono-, bis- und tris-Derivaten, $\text{Al}(\text{OR})_{3-n}(\beta\text{-dik})_n$ ($n = 1-3$) führt, haben nicht nur die ersten einfachen Routen für ihre Synthese, sondern neuerdings auch die Charakterisierung der Koordinationschemie des Aluminiums durch physikalisch-chemische Techniken eingeleitet [41]. Jedoch muss festgestellt werden, dass -sogar bei den Sauerstoff-Derivaten- kein Beispiel, in dem die β -Diketonat- Einheit monodentat weder neutral koordinierend noch als Brückenligand auftritt, gefunden werden kann.

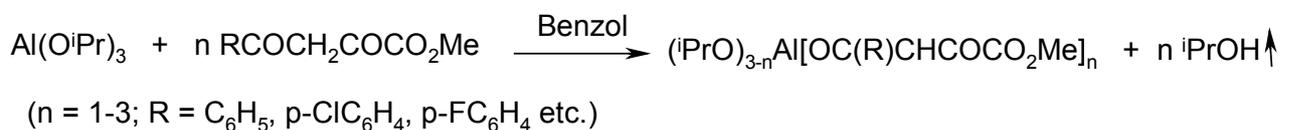
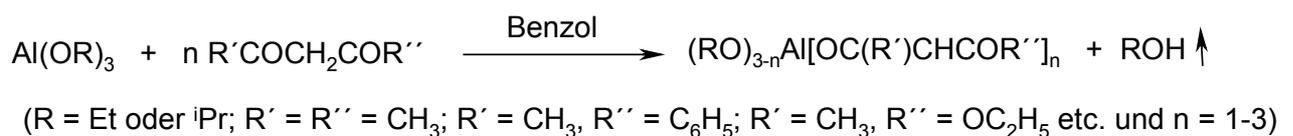
Aluminium-tris- β -Diketonate wurden zum ersten Mal in der Zeit 1901-1902 synthetisiert. Eine erste Röntgenstrukturanalyse von Aluminium-tris-Acetylacetonat gelang 1926 Sarkar [42].

Die folgenden Methoden wurden für β -Diketonat-Derivate des Aluminiums angewandt (Gleichungen 4-6):



Gleichungen 4-6

Gemischte Alkoxy- β -Diketonate wurden in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen durch die Reaktion von Aluminiummethoxid oder Aluminiumisopropoxid mit verschiedenen β -Diketonen und β -Ketoestern dargestellt (Gleichungen 7-8).



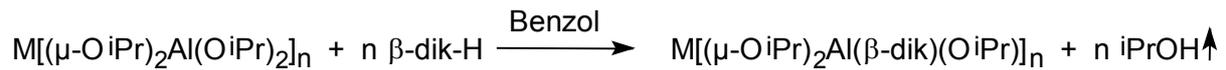
Gleichungen 7-8

Die entsprechenden tert-Butoxid-Derivate wurden durch folgende Alkoholaustauschreaktionen [53] gewonnen (Gleichung 9):



Gleichung 9

β -Diketonat- und β -Ketoester-Derivate einiger aluminiumhaltiger bimetallischer Alkoxide wurden ebenfalls nach der unten dargestellten Route synthetisiert (Gleichung 10-11).



$n = 2$, $M = \text{Be}$, Zn , Cd , [43,44] Mg , Ca , Sr , Ba , [45], Mn^{II} , Fe^{II} , [46, 47] Co^{II} , [48] Ni , [49] Cu [50] Sn^{II} , [51] etc.; $n = 3$, $M = \text{Al}$, Ga , In [46], Cr^{II} [53].

Gleichung 10-11

Das Auftreten einer initialen Substitution nur der terminalen Isopropoxygruppen wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Studien und durch Verdampfung der unausgetauschten Substituenten belegt.

Wenn obige Reaktionen zu einer Substitution von drei Isopropoxygruppen durch β -Diketonatgruppen am Aluminium ausgedehnt werden, werden tris- β -Diketonate gebildet [54, 55] (Gleichung 12):



Gleichung 12

5.1.2.5. Physikalisch-chemische und strukturelle Eigenschaften der β -Diketonate des Aluminiums

Die tris- β -Diketonat- sowie die β -Ketoester-Derivate des Aluminiums sind gewöhnlich Feststoffe, die hydrolysestabil und nichtflüchtig sind. Auch im Fall des Aluminiums vergrößert sich die Flüchtigkeit der β -Diketonate mit einer Substitution des Wasserstoffs durch Fluor im Liganden. Springer [56] beobachtete, dass Aluminium tris-fod eine höhere Flüchtigkeit als das entsprechende tris-Acetylacetonat oder tris-THD und nur eine etwas geringere Flüchtigkeit als tris-Trifluoroacetylacetonat hat [57]. Gemischte Alkoxy- β -Diketonate sind vergleichsweise flüchtiger als die entsprechenden tris-Analoga. Eine vergleichende thermogravimetrische Untersuchung von β -Diketonaten des Aluminiums, Galliums und Indiums hat gezeigt,

dass die Aluminium- β -Diketonate am flüchtigsten sind. Die Einführung einer Arylgruppe wie z.B. Phenyl oder Furyl senkt die Flüchtigkeit der Metallchelate [58].

Die Aluminium tris- β -Diketonate sind monomer [57, 59, 60] und haben eine oktaedrische Geometrie. Die gemischten β -Diketonat-Komplexe wie beispielsweise $\text{Al}(\beta\text{-dik})_n(\beta\text{-dik}')_n$ sind ebenfalls optisch aktiv. Der Einfluss der Temperatur auf die optische Aktivität wurde mit NMR-Experimenten untersucht. Die Koaleszenztemperaturen und die Geschwindigkeitskonstanten für die optische Inversion einiger gemischten β -Diketonat-Komplexe des Aluminiums wurden diskutiert [61,62]. Detaillierte Untersuchungen bezüglich des Mechanismus dieser Inversionsreaktionen wurden unternommen.

Die unsymmetrischen tris- β -Diketon-Chelate des Aluminiums wiesen eine cis- und trans-geometrische Isomerie auf, wie sie bei vielen anderen trivalenten Metallchelaten beobachtet wird [63-66].

5.1.3. Homometallische Metallalkoxide

5.1.3.1. Reaktivität der Metallalkoxide

Metallalkoxide $\text{M}(\text{OR})_n$ reagieren leicht mit den Protonen vieler Moleküle. Das erlaubt einfache chemische Modifikation und so das Einstellen der Eigenschaften durch organische Hydroxyverbindungen wie beispielsweise Alkohole, Silanole R_3SiOH , Glycole $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren, etc. [67]. So sind die Additive beim Sol-Gel-Prozess chemische Modifikatoren und können die Eigenschaften der Spezies beeinflussen. Der modifizierende Ligand sollte einen niedrigeren pK_a -Wert haben als der des in dem Prozess eliminierten Alkohols. Die Komplexierung der Metallalkoxide durch neutrale Liganden L ist aufgrund der niedrigen Stabilität der $\text{M}(\text{OR})_n\text{L}_x$ Addukte begrenzt. Lewis Basen mit harten O- oder N-Donor-Gruppen sind für die Koordination erforderlich. Einer der besten Liganden ist der Ausgangsligand selbst, der Solvate $\text{M}(\text{OR})_n(\text{ROH})_x$ bildet. Solche Solvate gibt es von den Isopropoxiden vierwertiger Metalle (Zr, Hf, Sn, Ce); ihre Stabilität wird durch Wasserstoffbindungen unterstützt [67].

5.1.3.2. Strukturelle Aspekte

Die elektronegativen Alkoxidgruppen bewirken, dass die Metallatome einem nukleophilen Angriff stark ausgesetzt sind. Metallalkoxide $M(OR)_n$ sind wesentlich in höherem Masse hydrolysierbar als ihre Silicium-Analogen [68]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das Metall einen grösseren elektrophilen Charakter (grössere Lewis-Acidität) und eine stereolabilere Koordinationssphäre hat. Verschiedene Strategien wurden vorangetrieben, um die Hydrolysegeschwindigkeit herabzusetzen.

5.1.3.3. Physikalische Eigenschaften (Flüchtigkeit, Löslichkeit) der Metallalkoxide

Im Allgemeinen sind Metallalkoxide thermodynamisch stabil, aber der Umgang mit ihnen erfordert mehr Vorsicht (Schutzgas, trockene Lösungsmittel) als mit β -Diketonaten.

Die Löslichkeit und die Flüchtigkeit der Alkoxide hängen vom Grad der Assoziation m ab und können durch eine geeignete Wahl von R und speziell seinen sterischen Ansprüchen beeinflusst werden. Die Löslichkeit und die Flüchtigkeit ändern sich normalerweise in der Reihe $OtBu > OiPr > OEt > OMe$ für klassische Alkoxogruppen. Eine angemessene Löslichkeit kann in den meisten Fällen (Hauptgruppen und d^0 -Übergangsmetall-Alkoxide) durch Isopropoxid Derivate erreicht werden, während für die Flüchtigkeit tert-butoxid oder grössere Alkoxogruppen wie Heptyloxid ($R = CMeEtPr$) benötigt werden. Einfache nicht funktionalisierte Alkoxidgruppen können keine ausreichende Löslichkeit bei den d^n Übergangsmetall-Alkoxiden wie z.B. bei Kupfer(II), Kobalt(II), Nickel(II) und Zink(II) erreichen [69-71]. Funktionalisierte Alkohole wie z.B. Aminoalkohole ($OC_2H_4NMe_2$ etc.), 2-Methoxyethanol [72] und/oder sperrige Liganden (Trialkylsiloxo Gruppen R_3SiO [73] und 2,4,6-tri(tert-butyl)phenoxid) [74] ermöglichen im Allgemeinen eine gute Löslichkeit und sorgen in manchen Fällen für eine ausreichende Flüchtigkeit. Beispielsweise kann der sterisch anspruchsvolle Siloxid-Ligand $OSi(Bu)_3$ die dinukleare Barium-Spezies $Ba_2[OSi(tBu)_3]_4$ (THF), welches eine interessante Flüchtigkeit (Sublimation $80^\circ C/1 Torr$) besitzt, stabilisieren.

Mehrzählige Aminoalkoxide (z.B. $OC_2H_4NMe_2$) scheinen für das Flüchtigkeitskriterium mehr geeignet zu sein als Alkoxyalkohole [70, 71]. Ebenfalls

können fluorierte OR Gruppen (am meisten werden $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ eingesetzt) die Flüchtigkeit der Alkoxide erhöhen.

Neben Löslichkeit und Flüchtigkeit ist auch die einfache chemische Modifizierbarkeit der Metallalkoxide durch Austauschreaktionen erwünscht, welche zu heteroleptischen Komplexen $\text{M}(\text{OR})_{n-x}\text{Z}_x$ ($\text{Z}=\beta\text{-dik, OR}', \text{NR}_2, \text{OAc, etc.}$) mit einer grossen Verschiedenheit funktioneller Gruppen, v.a. solche mit Hydroxyl-Funktionen, führen. Diese Reaktionen eignen sich dazu, die Precursoren den spezifischem Einsatzgebiet anzupassen und „molecular engineering“ zu erlauben [75, 76]. Der grundsätzliche Vorteil solcher Modifikationen sind die bessere Stabilisierung von Metallalkoxiden für eine bessere Handhabbarkeit in Lösung (Lagerung) und bessere Kontrolle der Hydrolyse-Raten. Ausserdem wird ein geeigneteres Fließverhalten durch den Zusatz verschiedener Additive, die oft funktionelle oder polyfunktionelle Alkohole oder Carbonsäuren sind, erzielt.

5.1.3.4. Synthese

Metallalkoxide $\text{M}(\text{OR})_n$ mit gewöhnlichen OR-Liganden sind kommerziell für eine grosse Anzahl von Metallen verfügbar. Sie können durch Substitutionsreaktionen massgeschneidert werden. Meist werden sie ausgehend von Metallchloriden erhalten. Wenn die Substitution nicht vollständig verläuft, werden Halogenoalkoxide $\text{M}(\text{OR})_{n-x}\text{Cl}_x$ erhalten [67]. Anodische Oxidation des Metalls sorgt für eine Eintopfreaktion und einem einfachen scale-up der Synthese von Alkoxiden vieler Metalle [77].

Reaktionen zwischen Oxiden oder Hydroxiden und Dialkylcarbonaten [78a], Polyolen oder Aminoalkoholen [78b] können ebenfalls effektive Routen zu Metallalkoxiden einiger Elemente sein ($\text{M} = \text{Ti, Si}$).

Die Flüchtigkeit der Metallalkoxide oder ihre Löslichkeit erlauben eine Reinigung entweder durch Destillation, Sublimation oder durch Kristallisation. Halogenoalkoxide sind meist weniger löslich, weniger flüchtig und weniger feuchtigkeitsempfindlich als die homoleptischen Alkoxide (mit nur einer Art von Ligand gebunden zum Metall wie bei $\text{M}(\text{OR})_n$).

5.1.3.4.1. Synthesemöglichkeit am Beispiel von Al(OR)_3

Allgemeines

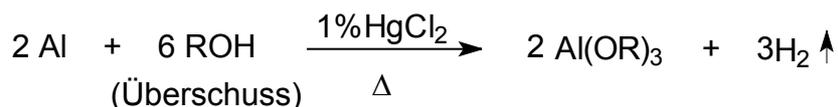
Die Polarisierung der $\text{Al}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}-\text{C}$ Bindung ist durch den + I induktiven Effekt der Alkylgruppe in Alkoxidderivaten verringert. Die Donorwirkung einsamer Elektronenpaare der Alkoxygruppe(n) oder anderen Alkoxidmolekül(en), was auch zu der Bildung von assoziierten/polymeren Alkoxidspezies führt oder eines geeignet positionierten Sauerstoffatoms in einem chelatisierenden β -Diketonatliganden verringern ausserdem die Polarisierbarkeit der Al–O Bindungen.

Die elektronendefizitäre Eigenschaft des Aluminiums beschreibt nicht nur die Bildung von dimeren Aluminiumchlorid, sondern auch von dimeren Trialkylen, $[\text{Al(R)}_3]_2$, genau. Die ausserordentliche Stabilität des ersten Homologen, $[\text{Al(CH}_3)_3]_2$, in der folgenden Reihe illustriert klar den Grösseneffekt (sterischen Faktor) des Aluminiums neben seines elektronendefizitären Charakters. Die Alkoxide, β -Diketonate (und auch Carboxylate) des Aluminiums zeigen eine der besten Beispiele für Verbindungen, bei denen das Wechselspiel und genaue Balance von elektronischen und sterischen Effekten – Schlüsselfaktoren bei allen Spezies – eine grosse Rolle spielt, auf.

Aluminiumalkoxide können mit einer der nachfolgenden Methoden erhalten werden:

a.) Reaktion des Aluminiummetalls mit einem Alkohol

Trotz seines schwach elektropositiven Charakters kann die Reaktion des Aluminiums mit Alkoholen unter Verwendung geeigneter Katalysatoren wie Iod und/oder Quecksilber(II)-Chlorid oder auch SnCl_4 durchgeführt werden [79] (Gleichung 13).



Gleichung 13

Die Eigenschaften der Alkylgruppe beeinflusst die Reaktion erheblich: Die Reaktivität des Aluminiums wird bei Einsatz von langkettigen oder sterisch anspruchsvollen Alkoholen signifikant herabgesetzt. Wegen ihrer Flüchtigkeit können die Produkte bequem durch Destillation oder Sublimation bei niedrigem Druck aus der Reaktionsmischung entfernt werden.

Im Gegensatz dazu reagieren Phenole auch ohne Einsatz von Katalysatoren.

b.) Reaktion von Aluminiumchlorid mit einem Alkohol in Anwesenheit von Ammoniak

Im Vergleich zu der einfachen Syntheseroute von Aluminiumalkoxiden mit Aluminium selbst, wurde die Darstellung von Metallakoxiden aus wasserfreien Metallchloriden bisher –bis auf einem Bericht von Teischer [80]– nicht favorisiert (Gleichung 14).



Gleichung 14

Die Reaktionen von Aluminiumchlorid mit Alkoholen scheint nicht ohne Einsatz einer Base vollständig zu verlaufen. Beispielsweise berichtet Funk [81] von der Bildung des Produkts $\text{AlCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot 2\text{AlCl}_3 \cdot 10(\text{EtOH})$ bei der Reaktion von AlCl_3 mit Ethanol. Mehrotra [82] wiederholte dieselbe Reaktion in benzolischer Lösung und isolierte das Produkt $\text{Al}_3\text{Cl}_7(\text{OEt})_2 \cdot 2\text{EtOH}$, das nach Erhitzen unter vermindertem Druck in die Verbindung $\text{Al}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})_4 \cdot 3\text{EtOH}$ umgewandelt wird.

Wie auch bei der Reaktion mit dem Metall sind Phenole auch beim Umsatz mit Aluminiumchlorid reaktiver.

c.) Alkoholysereaktionen von Aluminiumalkoxiden

In Bezug auf die allgemeinen Eigenschaften der meisten Hauptgruppen- und frühen Übergangsmetall-Alkoxide, reagieren Aluminiumalkoxide in einfachen Alkoholysereaktionen (Gleichung 15).



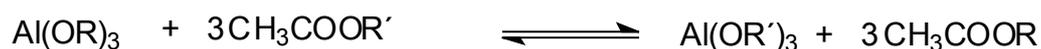
Gleichung 15

Diese Alkoholysereaktionen können für die Darstellung höherer Alkoxide aus den niedrigeren Analogen wie Ethoxid oder Isopropoxid genutzt werden. Die Reaktion kann zu vollständigen Austausch führen, wenn man den niedriger siedenden Alkohol mit Benzol azeotropisch entfernt. Unter diesen Bedingungen können die Reaktionen in jedem gewünschten stöchiometrischen Verhältnis durchgeführt werden, wodurch man zu den gemischten Alkoxiden des Typs $\text{Al}(\text{OR}')_x(\text{OR})_{3-x}$ gelangt.

Die Alkoholysereaktionen sind sehr einfach, aber sie sind abhängig von sterischen Faktoren; deshalb erhält man mit sterisch anspruchsvollen Alkoholen oft nur gemischte Produkte wie beispielsweise $\text{Al}_2(\text{OEt})(\text{OBu}^t)_5$. Die Reaktionen der Aluminiumalkoxide mit sterisch anspruchsvollen Phenolen fanden wenig Beachtung. Es ist nur in neueren Arbeiten von der Bildung von $\text{Al}(\text{OBu}^t)(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}^t_{2-2,6})_2$ auf diese Methode bekannt geworden.

d.) Veresterungsreaktionen mit Aluminiumalkoxiden

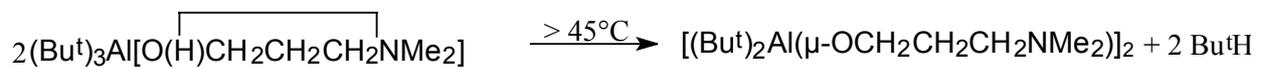
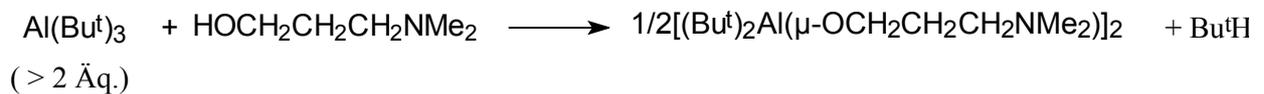
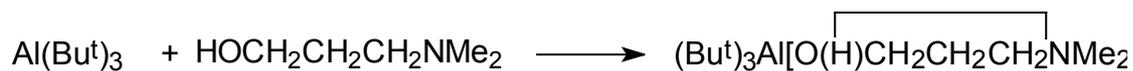
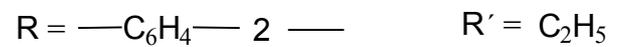
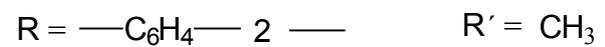
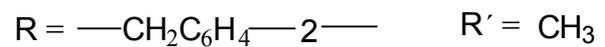
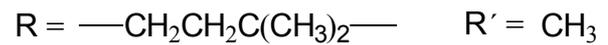
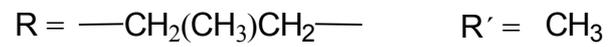
Baker [83] beobachtete, dass die Reaktion von Aluminiumisopropoxid und höheren Alkylacetaten gemäß Gleichung 16 durch Abdestillation des niedriger siedenden Isopropylacetats vorangetrieben werden kann.



Gleichung 16

e.) Reaktionen von Trialkylaluminium mit Alkoholen oder Phenolen

Trialkylaluminium-Verbindungen, AlR_3 , können leicht in Substitutionsreaktionen mit Alkoholen [84] oder Phenolen [85] umgesetzt werden. Die dabei entstehenden Produkte können durch $\text{Al}(\text{R})_{3-n}(\text{OR}')_n$ und $\text{Al}(\text{R})_{3-n}(\text{OAr})_n$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$ etc., $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{etc.}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ etc., $n = 1-3$) beschrieben werden [86, 87]. Die Gleichungen 17-20 beschreiben diese Reaktionen.



Gleichungen 17-20

5.1.3.4.2. Physikalisch-chemische und spektroskopische Eigenschaften der Aluminiumalkoxide

Mit Beachtung der Elektronegativitätswerte von Aluminium (1,5) und Sauerstoff (3,5) wird für die Al-O-Bindung nach Paulings Formel 50% ionischer Charakter erwartet. Jedoch zeigen sehr viele Aluminiumalkoxide deutliches kovalentes Verhalten in ihren Löslichkeitseigenschaften in organischen Lösungsmitteln und in ihrer Flüchtigkeit bei verminderten Druck. Aus den bereits genannten Gründen ist die Polarisierung der Al-O-Bindung herabgesetzt. Auch die Bildung von Alkoxybrücken beweist dies. Die reduzierte Elektrophilie des zentralen Aluminiumatoms sowohl durch den +I Effekt der Alkylgruppen als auch den sterischen Anspruch von verzweigten Alkoholen setzt den Polymerisationsgrad herab und erhöht die Flüchtigkeit der Alkoxide (Tab. 6).

$[\text{Al}(\text{OR})_3]_n$	Physikalischer Zustand	Sp. ($T_{5.0}$)	$\Delta H_{\text{verdampf.}}$ kcal mol ⁻¹	$\Delta S_{\text{verdampf.}}$ cal deg ⁻¹ mol ⁻¹	n
$\text{Al}(\text{OEt})_3$	Weisser Feststoff	184.5 (189.0)	23.9 (20.2)	52.2 (43.7)	4,1
$\text{Al}(\text{OPr})_3$	Farblose Flüssigkeit	232.5 (222.7)	27.5 (22.3)	54.5 (45.0)	4.0
$\text{Al}(\text{OBu})_3$	Farblose Flüssigkeit	270 (259.6)	29.9 (24.9)	55.0 (46.7)	3.9
$\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$	Weisser Feststoff	124 (139.1)	19.4 (21.10)	48.9 (51.2)	3.0
$\text{Al}(\text{OBu}^t)_3$	Farbloser Feststoff	172.0 (167.3)	21.6 (19.5)	48.5 (44.3)	2.4

$[\text{Al}(\text{OR})_3]$	Sp. (°C/mm)
$\text{Al}(\text{OEt})_3$	162/1.3
$\text{Al}(\text{OPr})_3$	106/1.5
$\text{Al}(\text{OBu})_3$	205/1.0
$\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$	242/0.7
$\text{Al}(\text{OBu}^t)_3$	134/0.25

Tabelle 6: Physikalische Eigenschaften klassischer Aluminiumalkoxide

Es ist schwierig, einen vergleichenden Einfluss der sterischen und elektronischen Effekte zu diskutieren. Aber ein Ansatz ist die Synthese aller acht isomeren Amyloxide des Aluminiums (Tabelle 7).

R in $[M(OR)_x]_n$	Al(OR) ₃		Ti(OR) ₄		Zr(OR) ₄	
	Sp. (°C/mm)	n	Sp. (°C/mm)	n	Sp. (°C/mm)	n
CH ₃ (CH ₂) ₄	255/1.0	4.0	175/0.8	1.4	256/0.01	---
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂	195/0.1	4.0	148/0.1	1.2	247/0.1	3.3
(CH ₃)(C ₂ H ₅)CHCH ₂	200/0.6	4.1	154/0.5	1.1	238/0.1	3.7
(CH ₃) ₃ CCH ₂	180/0.8	2.07	105/0.05	1.3	188/0.2	2.4
(C ₂ H ₅) ₂ CH	165/1.0	2.08	112/0.05	1.0	178/0.5	2.0
(CH ₃)(C ₃ H ₇ ⁿ)CH	162/0.5	2.06	135/1.0	1.0	175/0.05	2.0

Tabelle 7: Flüchtigkeit und Kondensationsgrad (n) von Metallamyloxiden

Von diesen ist das Neopentyloxid von speziellem Interesse. Es ist gut bekannt, dass die Neopentylgruppe den induktiven Effekt einer primären Amylgruppe verhindern kann; aber sterische Faktoren sind ähnlich zu den sekundären Amylgruppen wegen der Nähe einer tert. Butyl-Gruppe zu dem primären CH₂-Kohlenstoffatom. Die Eigenschaften (Flüchtigkeit und auch Polymerisationsgrad) des Neopentyloxids sind fast identisch mit denen der zwei anderen sekundären Amyloxide (Dimere) und deutlich unterschiedlich zu den anderen drei primären Amyloxiden (Tetramere) (Tabelle 7).

Es sei hier angemerkt, dass es nicht gelang, einfaches tris-tert.-Amyloxid Al(OAm^t)₃, zu synthetisieren. Die direkte Umsetzung mit Aluminiummetall war unmöglich und die Alkoholyse von Aluminiummethoxid oder Aluminiumisopropoxid mit dem tertiären Amylalkohol führte nur zu gemischten dimeren Alkoxiden $[Al(OR)(OAm^t)]_2$ (R = Et, ⁱPr) [88]. Es wurde vorgeschlagen, das tris-tert.-Amyloxide des Aluminiums über die Umsetzung des Alkohols mit Trialkylaluminiumverbindungen zu erhalten, da hier ein dritter Angriff des Amylalkohols einfacher sein sollte.

5.1.3.4.3. Ageing Phänomen

Die widersprüchlichen Berichte über den Polymersiationsgrad von Aluminiumisopropoxid (es werden Grad 2 bis 10 genannt), konnte durch Beobachtungen von Mehrotra durch das Auffinden eines Ageing-Phänomens bereinigt werden. Es wurde gezeigt, dass Aluminiumisopropoxid bis zu hohen Temperaturen dimer ist, während frischdestilliertes, tiefgekühltes, flüssiges Aluminiumisopropoxid als Trimer vorliegt. Diese trimere Form kristallisiert in wenigen Tagen zu einer tetrameren Spezies $[\text{Al}(\text{OPri})_3]_4$, die sehr stabil ist und nur nach einigen Monaten weiter polymerisiert (Abb.9). Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen auch Penta-, Hexa- und sogar Heptamere unter den trimeren und tetrameren Spezies.

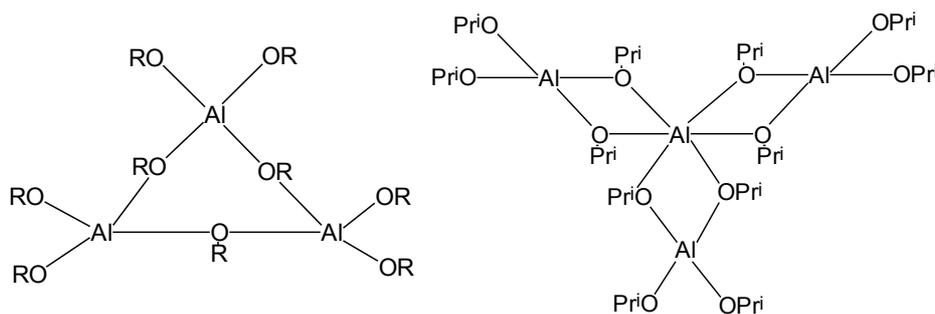


Abbildung 9: Trimere und tetramere Spezies von $\text{Al}(\text{OPri})_3$

Dagegen weist Aluminium-tert.butoxid eine dimere Struktur (Abb. 10) in vielen Lösungsmitteln auf:

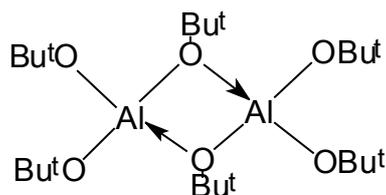


Abbildung 10: Struktur von Aluminium-tert.butoxid

Bei der Reaktion von Aluminium-ethoxid oder -isopropoxid mit tert.-Butanol können 2 mol der Ethoxy- bzw. Isopropoxygruppen leicht ausgetauscht werden. Das Produkt ist $\text{Al}_2(\text{OR})(\text{O}^t\text{Bu})_5$, R = Et oder ^iPr .

Allerdings ist der letzte Schritt dieser Austauschreaktion sehr langsam. Daher wird eine unsymmetrische Struktur $\text{Al}_2(\text{OR})_2(\text{O}^t\text{Bu})_4$, die von einem mol tert-Butanol auf folgende Art und Weise (Abb. 11) auf der sterisch weniger gehinderten Seite angegriffen wird, postuliert:

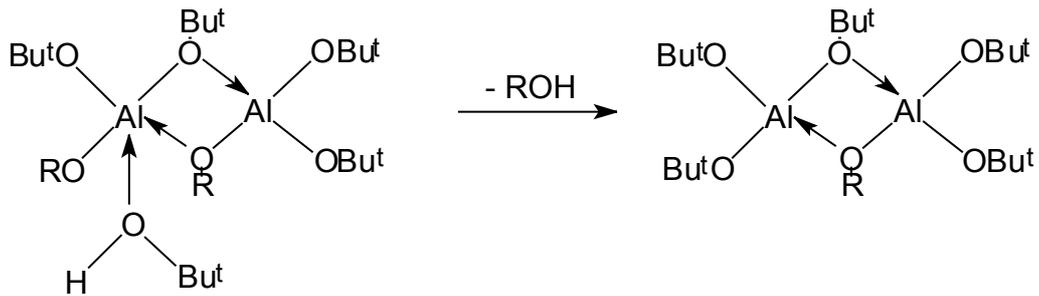
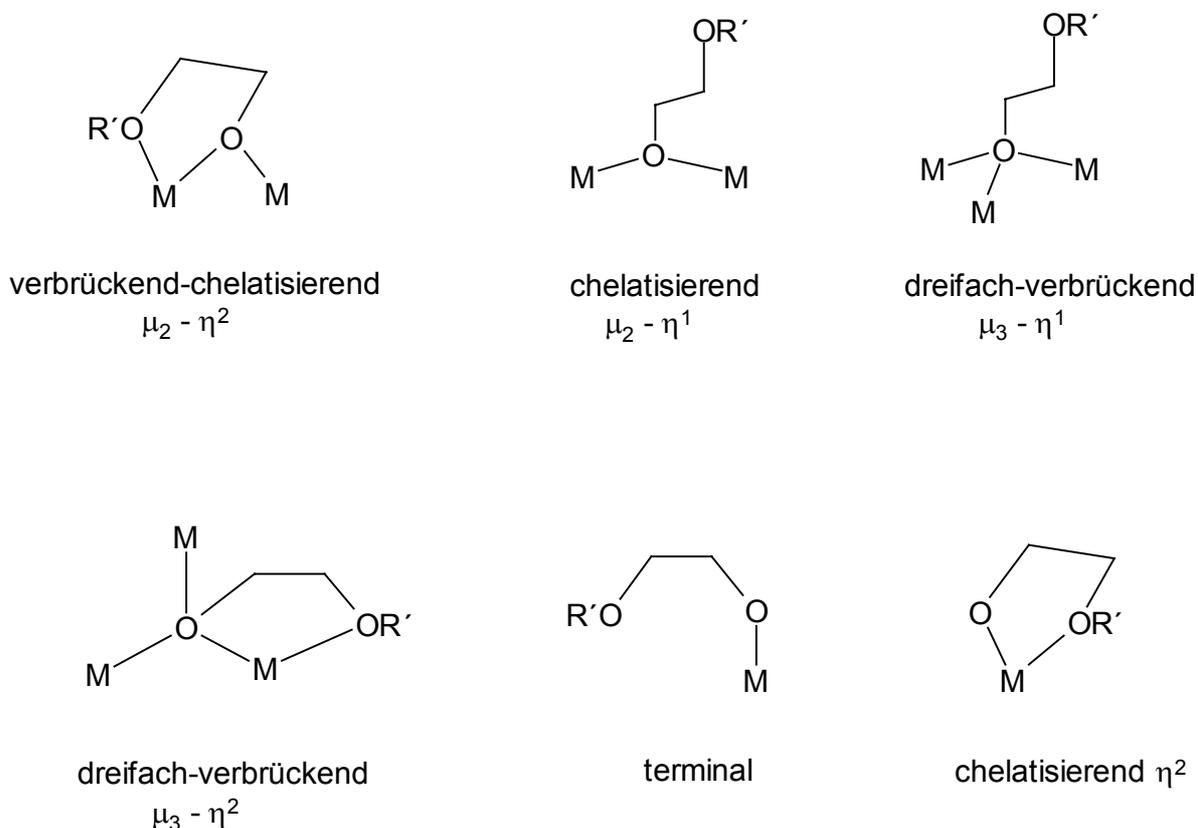


Abbildung 11: Austauschreaktionen am Aluminium-tert.butoxid

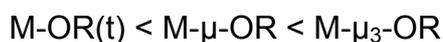
5.1.3.5. Alkoxyalkoxide

2-Methoxyethoxid ist das funktionalisierte Alkoxid, für das die meisten Röntgenstrukturen existieren. Es weist verschiedene Koordinationsarten auf (Schema 4):



Schema 4: Koordinationsarten von 2-Methoxyethoxid

Die Synthese und die Röntgenstrukturanalyse einiger 2-Methoxyethoxide haben die Tendenz der $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$ -Gruppe als verbrückend-chelatisierender Ligand zu wirken (begünstigt hohe Nuklearität), gezeigt. Ein Beispiel für ein solch grosses Oligomer ist $[\text{Lu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})(\mu_3, \eta^2\text{-OR})_3(\mu, \eta^2\text{-OR})_3(\mu, \eta^1\text{-OR})(\eta^1\text{-OR})_4]$ [89]. Der verbrückende Ligandenmodus μ_n, η^2 oder μ_n, η^1 ($n = 2, 3$) ist gegenüber der einfachen Chelatisierung η^2 begünstigt, was die Stabilisierung von closo-Aggregaten zur Folge hat. Die Röntgenstrukturdaten, die für verschiedene Verbindungen dieses Typs gefunden wurden, zeigen folgende Reihe der Bindungslängen:



Die koordinative Metall-Ether Bindung erwies sich erwartungsgemäss als Längste. Im Allgemeinen bleibt ein Drittel der Etherfunktionen – möglicherweise aus sterischen Gründen – nicht chelatisiert [13].

Obwohl der 2-Methoxyethoxy-Ligand zu löslichen Komplexen führt, ist höhere topologische Kontrolle von Nöten: Die Tendenz des $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OR}$ -Liganden verbrückend zu wirken, kann durch sterische Hinderung an der Lewis-Basen-Seite kontrolliert werden, d.h. durch sterisch anspruchsvolle Gruppen R. Beispielsweise ist das Yttrium-Methoxyethoxid $[\text{Y}(\mu, \eta^2\text{-OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2(\mu, \eta^1\text{-OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_{10}$ ein Dekamer, während das entsprechende Isopropoxyethoxid dimer ist. Um die Oligomerisierungstendenz zu erniedrigen, kann auch die Anzahl der potentiellen O-Donor-Gruppen, nämlich Etherfunktionen, erhöht werden. Die monomeren flüssigen Verbindungen $\text{Ba}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{Me}]_2$ ($n = 2, 3$) sind ein Beispiel.

Die Bildung von grossen (aber im allgemeinen sehr gut löslichen) Oligomeren wie z.B. $[\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_n]_m$ ($m = 9$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}$; $m = 10$, $\text{M} = \text{Y}$) oder sogar endlosen Polymeren [$\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Pb}(\text{II}), \text{Bi}(\text{III})$] [90-92] verhindert die Flüchtigkeit. Die Löslichkeit der endlosen Polymere kann über längere Kohlenwasserstoffketten ($\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OBu}$) vermittelt werden.

Intramolekulare Stabilisierung kann über Oligoether-Alkohole als Liganden erreicht werden [93]. Diese „clam shell“ Oligoether Struktur ist in Abbildung 12 dargestellt. Aufgrund von Molekulargewichtsmessungen erwies sich diese Verbindung als Monomer. Man erhält diese Art von Verbindungen ebenfalls über eine Redox-Reaktion durch direkten Umsatz des Liganden mit Barium-Metall. Sie sind flüssig bei Raumtemperatur und sehr gut löslich in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln.

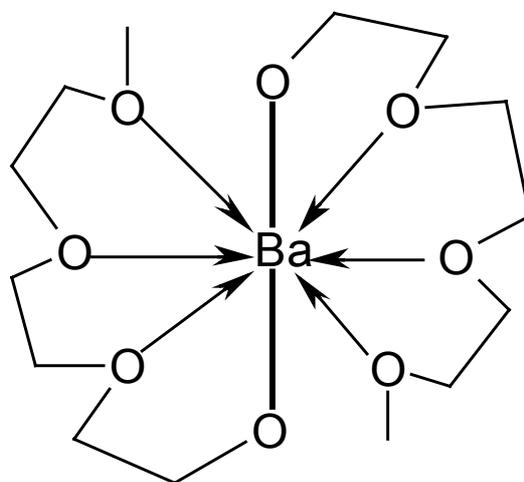


Abbildung 12: Struktur von $\text{Ba}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{Me}]_2$

Das Koordinationsverhalten der 2-Methoxyethoxide zeigt, dass sie sich als „Netzwerk-Bildner“ verhalten und damit für die Stabilisierung homogener Gele geeignet sind. Flexible polyhydroxilierte Liganden wie Ethylenglykol können sich ebenfalls als vernetzende Reagenzien verhalten. Polyalkohole wie z.B. Triethanolamin begünstigen die Bildung von Alkoxiden niedrigerer Nuklearität, aber sie können als Netzwerk-Bildner durch intermolekulare Wasserstoffbindungen über die OH-Funktionen fungieren wie z.B. in $[\text{Cu}(\mu\text{-teaH}_2)]_4 \cdot 3\text{teaH}_3$ [13].

Die Labilität der Metall-Alkoxo-Bindung zeigt sich auch durch die leichte Bildung von Gemischt-Metall Spezies $\text{MM}'(\text{OR})_{n+n'}$, die oft durch einfaches Mischen von Metallalkoxiden („doppelte“ Alkoxide) oder zwischen Metallalkoxiden und Carboxylaten, β -Diketonaten, etc. auftreten [94]. Solche Derivate sorgen für eine Homogenität auf molekularer Stufe und könnten so sogar die Homogenität des End-Multikomponenten-Materials positiv beeinflussen. Auch könnten unübersichtliche Hydrolysen damit verhindert werden. Jedoch sind nur sehr wenige Gemischt-Metall-Alkoxide bekannt. Die Bildung heterometallischer Alkoxide als ein Ergebnis von Lewis Säure-Base-Reaktionen kann oftmals genutzt werden um Depolymerisation oder bessere Löslichkeit von polymeren Alkoxiden zu erreichen. Allerdings sind solche Reaktionen auch oft schwieriger als erwartet und müssen in Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Obwohl heterometallische β -Diketonatoalkoxide durch Reaktionen zwischen $[\text{M}(\text{OR})_n]_m$ und $[\text{M}'(\beta\text{-dik})_{n'}]_{m'}$ [95-97] erhalten wurden, können solche Reaktionen in manchen Fällen auch nur homometallische Derivate $\text{M}(\text{OR})_{n-x}(\beta\text{-dik})_x$ aufgrund von Umverteilungs-Phänomenen zugänglich machen. So wurden Reaktionen zwischen Alkoxiden und β -Diketonatoalkoxiden als Route zu heterometallischen Spezies genutzt. Daten zur Reaktivität der Gemischt-Metall Spezies sind selten gegeben. Ihre Reaktivität hängt hauptsächlich von der Labilität der M-OR Bindung ab. Homo- oder heteroleptische Gemischt-Metall-Alkoxide können im MOCVD-Prozess genutzt werden, wenn die Voraussetzungen Flüchtigkeit und Stabilität gegeben sind. Von flüchtigen heterometallischen Alkoxiden wie $[\text{Ln}(\text{Al}(\text{OiPr})_4)_3]$ [Ln = Y, La, Ce etc.] wird von Bradley berichtet [97].

Dass diese Verbindungen bei der MOCVD bisher zum Einsatz kamen, ist jedoch nicht bekannt.

5.1.3.6. Aminoalkoxide

Primäre und sekundäre Aminoalkoxide des Typs $\text{HOCHRCH}_2\text{NMe}_2$ bilden im Vergleich zu 2-Methoxyethoxid Komplexe niedrigerer Nuklearität und zeigten sich auch als flüchtiger [98].

5.1.3.6.1. Barium mit Liganden des Aminoethanol-Typs

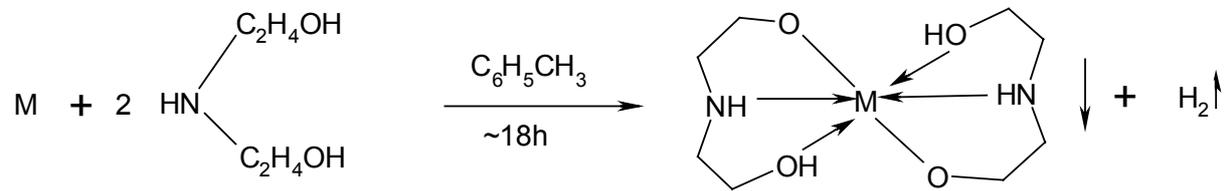
Erst seit 1994 werden Liganden des Aminoethanol-Typs für die Synthese von Barium-Precursoren eingesetzt.

Obwohl von einer Vielzahl homo- und heterobimetallischer Aminotriethanolat-Komplexen berichtet wurde, sind die korrespondierenden Aminodiethanolate immer noch selten [99].

Die Aminodiethanolat-Gruppe als chelatisierender Ligand besitzt folgende potentielle Vorteile:

- Kontrolle der Reaktivität der Metallalkoxide
- Reduzierung der Nuklearität der oligomeren Metallalkoxide
- Höhere Zähigkeit der Liganden
- Verbesserung der Flüchtigkeit und Löslichkeit der erhaltenen Derivate

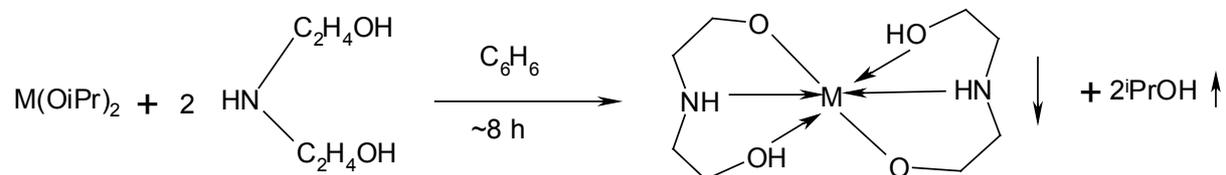
Im Hinblick auf die Bedeutung von Barium als Baustein von halbleitenden Gemischt-Metall-Oxid-Systemen war die Synthese eines heterobimetallischen Aminodiethanols sehr wichtig: Durch Reaktionen eines Erdalkalimetalls mit Diethanolamin in 1:2 molaren Verhältnis in Toluol unter Rückfluss werden unlösliche Derivate nach Gleichung 21 erhalten.



M = Mg, Ca, Sr, Ba

Gleichung 21

Die Synthese der Mg- und Ca-Derivate erfordert bei dieser Route eine geringe Menge (~1ml) Isopropanol und HgCl₂ als Katalysator. Alternativ lassen sich diese unlöslichen Derivate auch wie folgt darstellen (Gleichung 22):

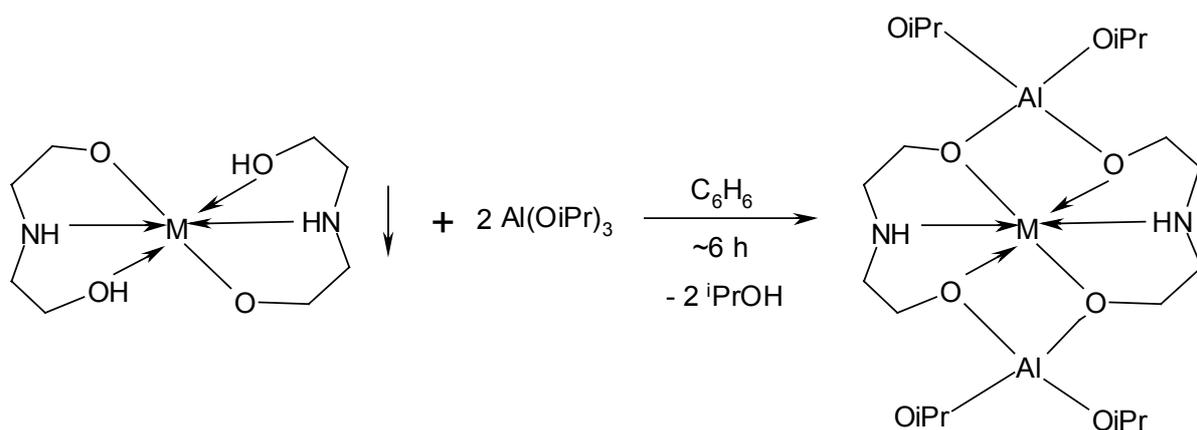


M = Mg, Ca, Sr, Ba

Gleichung 22

Die Unlöslichkeit dieser Produkte in nicht polaren organischen Medien zeigt ihren polymeren Charakter, der wahrscheinlich durch die Assoziation durch Aminodiethanolat-Brücken induziert wird. Ein weiterer Grund könnten Wasserstoffbrückenbindungen sein, durch die der Aminoligand verbunden wird.

Interessanterweise führen die Reaktionen der unlöslichen Derivate mit Aluminiumisopropylat in 1:2 molaren Verhältnis zu löslichen heterobimetallischen Isopropoxid-Diethanolaminat Derivaten und 2 mol Isopropanol, das quantitativ mit Benzol azeotropisch abdestilliert wird (Gleichung 23).

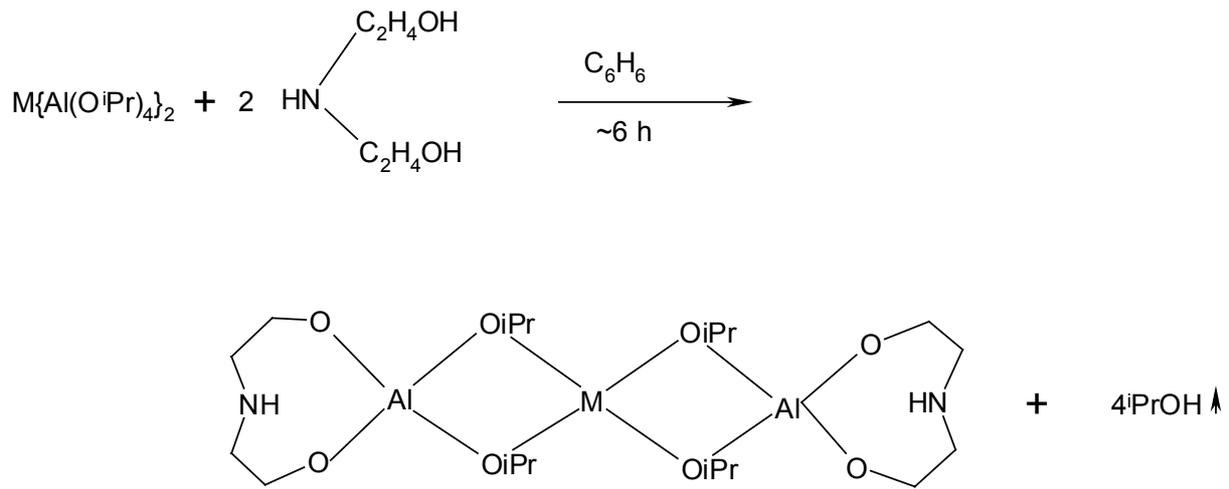


M = Mg, Ca, Sr, Ba

Gleichung 23

In diesen heterometallischen Komplexen sind Wasserstoffbrückenbindungen nicht möglich. Daher sind sie Monomere und als solche gut löslich.

Die Reaktionen von $M\{Al(OiPr)_4\}$ Derivaten mit Diethanolamin im molaren Verhältnis 1:2 führen zu einem Produkt der vermutlichen Struktur $M\{Al(OiPr)_2\}[(OC_2H_4)_2NH]_2$ (Gleichung 24).



M = Mg, Ca, Sr, Ba

Gleichung 24

Alle diese farblosen homo- und heteroleptischen Diethanolaminat Derivate sind feuchtigkeitsempfindlich. Beim Erhitzen zersetzen sich die homometallischen Verbindungen (Gleichung) bei 280°C, die bimetallischen Verbindungen scheinen stabiler zu sein, aber zersetzen sich bei ca. 350°C ohne zu schmelzen. Die Strukturen wurden aufgrund NMR-spektroskopischer Daten (1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -NMR) und Infrarotspektroskopie vorgeschlagen. Es liegen jedoch keine Röntgenstrukturen von ihnen vor.

5.1.3.6.2. Physikalische Daten von potentiellen Barium- und Erdalkaliprecursoren

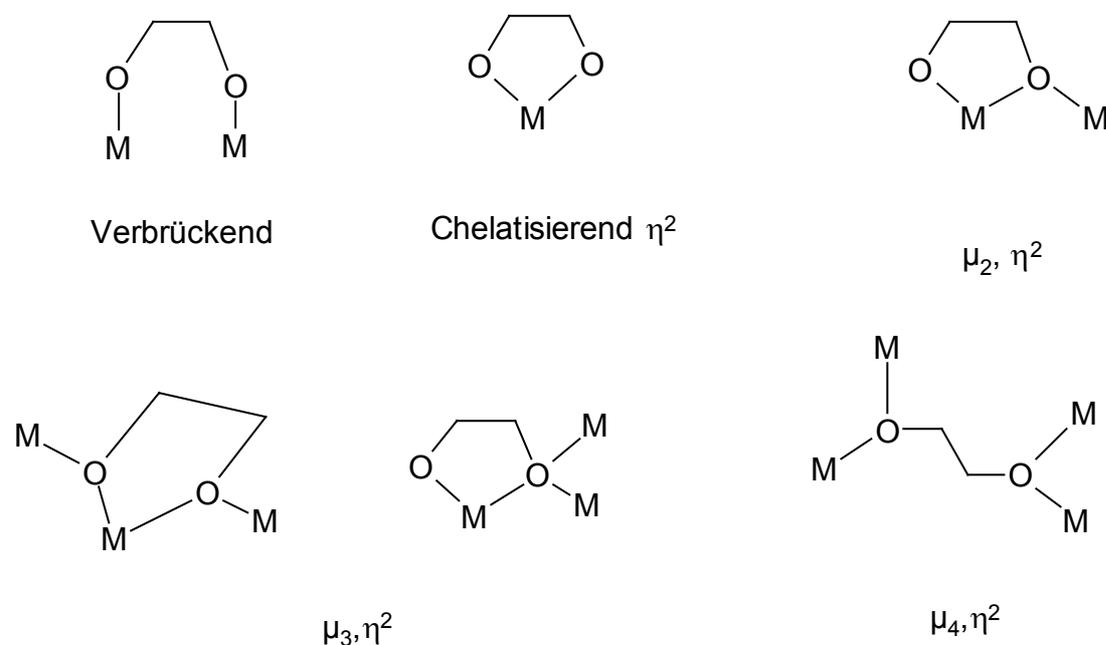
Die meisten Erdalkalimetall-Precursoren zeigen nur bedingt gute Flüchtigkeit. Oft lassen sie sich sogar sublimieren. Ausreichende Flüchtigkeit zeigen eigentlich nur fluorierte Bariumdiketonate. In der folgenden Tabelle (Tab. 8) sind die Flüchtigkeitseigenschaften bekannter Erdalkaliverbindungen, die für die MOCVD in Betracht kommen könnten, zusammengefasst.

Precursor	Thermische Daten
Ba(hfaethylidiki) ₂	Sdp. 160°C / 0,05 Torr
Ba(hfa) ₂ (pentaethylenglycolmethylether)	Sdp. 120°C / 0,05 Torr
Fluorfreie β-Ketoiminate	Sdp. 150-200°C / 10 ⁻³ Torr
Ba(hfa) ₂ (PEB)	Subl.p. ~ 110-120°C / 4 Torr
Ba(hfa) ₂ (TMEDA)	Subl.p. ~ 110-120°C / 4 Torr
Ba(dpm) ₂ CAP-4	Subl.p. 70°C / 10 ⁻⁵ Torr
Ba(hfa) ₂ CAP-5	Subl.p. 215°C / 10 ⁻⁵ Torr
BaL ¹⁻¹³	T _{50%} (*)
Ba(dmp) ₂ > Ba(L ¹) ₂ > Ba(L ²) ₂ > Ba(L ⁷) ₂ = Ba(L ⁸) ₂ > Ba(L ¹³) ₂ > Ba(L ⁹) ₂ > Ba(L ³) ₂ > 210°C 220°C 230°C 240°C 240°C 260°C 270°C 280°C Ba(L ⁵) ₂ > Ba(L ¹⁰) ₂ > Ba(L ¹¹) ₂ = Ba(L ¹²) ₂ 290°C 300°C 340°C 340°C (L ¹ -L ¹³ : von Igumenov synthetisierte Liganden, siehe auch Tabelle 5)	
[Ba(mpa) ₂] _m	Nicht flüchtig
Ba(THD) ₂ (OHCHMeCH ₂ NMe ₂) ₂	Subl.p. 170-200°C / 10 ⁻³ mm
Ba ₅ (OH)[OCHMeCH ₂ NMe ₂] ₄ (THD) ₅	Subl.p. 260 °C / 5·10 ⁻³ mm
Mg(dpm) ₂ (TMEDA)	Subl.p. 100°C / 10 ⁻³ Torr
(Mg(OMe)(THD)) ₄	T _{50%} = 310°C
Mg(THD) ₂	T _{50%} = 294°C
Ca ₃ (THD) ₆	Mp. ~ 190°C
Ca ₂ (η ² THD)(μ,η ² THD) ₃ (η ² -bipy)	Sub.p. 160 °C / 4·10 ⁻⁴ mm
Ca(THD) ₂ (OHC ₂ H ₄ OMe) _m	Mp. 118-120°C
SrTa ₂ (OEt) _x (OC ₂ H ₄ OMe) _{12-x}	190°C 0,23 Torr

Tabelle 8: Erdalkali-Precursoren. (*)T_{50%} : 50% Massenverlust bei der TGA

5.1.3.7. Diolate

Über verschiedene Derivate, die man durch Alkoholaustauschreaktionen zwischen $M(OR)_n$ ($M = Al, Ti, Nb, Ta, \text{etc.}$) und verschiedenen α, β -Diolen (Propan-1,2 oder 1,3 Diol, Butan-2,3 Diol, etc.) erhalten kann, wird berichtet [100-104]. Die meisten dieser Verbindungen sind bisher schlecht charakterisiert; monomere und/oder dimere Strukturen erhielt man aufgrund von Molekulargewichtsdaten. Bekannt sind v.a. auch Pinakolat- und Ethylenglycolat-Derivate des Titans und Niobs, wobei das entsprechende Isopropoxid als Edukt eingesetzt wird [105-108]. Die verschiedenen Koordinationsarten des flexiblen Diolat-Liganden zeigt folgende Abbildung (Schema 5):



Schema 5: Koordinationsarten der Diolate, besonders der Ethylenglykolate

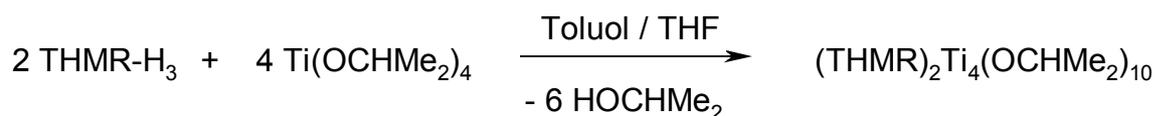
Einfache Koordinationsmodi wurden beim Anion $[Ti(\eta^2-OC_2H_4O)]_3^{2-}$ beobachtet, das man ausgehend von Titandioxid und Ethylenglykol in der Anwesenheit von NaOH erhält [109]. Dieses Anion wurde auch (als Wasserstoff-gebundene Paare in dem neunfach koordiniertem $[Ba(HOC_2H_4OH)_4(H_2O)]^{2+}$) in der Verbindung $BaTi(C_2H_4O_2)_2 \cdot 4C_2H_6O_2 \cdot H_2O$ gefunden, die in hoher Ausbeute durch Reaktion von BaO und TiO_2 (oder Titanisopropylat) mit Ethylenglykol isoliert wurde [110].

5.1.3.8. Sonstige Titan- und Tantalprecursoren

Die Struktur eines Titanalkoxid-Precursores spielt eine entscheidende Rolle bei der Chemie des Sol-Gel-Prozesses oder MOCVD-Abscheidungen. Beispielsweise ist die hohe Hydrolyseempfindlichkeit der $Ti(OR)_4$ -Spezies (R= Alkyl, Aryl) sehr problematisch beim Sol-Gel-Prozess [111], da sie zu unlöslichen Oxo-Spezies führen. Verschiedene bidentate bzw. chelatisierende Liganden wie Essigsäure [112] und acac [113] wurden daher zugefügt, um die Reaktivität des Titanalkoxids durch Erhöhung des koordinativen Sättigungsgrads um das Titanzentrum zu modifizieren und zu kontrollieren.

$Ti(OR)_4$ -Precursoren sind auch empfindlich gegenüber Vor-Reaktionen in MOCVD-Reaktoren und ihre hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit bewirkt nur geringe Anwendungsmöglichkeiten bei der liquid-injection-MOCVD, die auf Lösungen basiert. Gerade diese Methode jedoch wird vermehrt für die Abscheidung dielektrischer und ferroelektrischer Metalloxide eingesetzt [114].

Die dreizähligen Liganden 1,1,1-Tris(Hydroxymethyl)Ethan (THME- H_3) und 1,1,1-Tris(Hydroxymethyl)Propan (THMP- H_3) wurden ebenfalls in der Titanprecursor-Chemie eingesetzt. Sie wurden in einer Alkoholysereaktion mit $Ti(O^iPr)_4$ umgesetzt (Gleichung 25).



THMR = THME bzw. THMP

Gleichung 25

Man erhält die Produkte als Feststoffe [115]. Diese neuartigen Liganden können chelatisierend, monodentat oder tridentat verbrückend wirken (Abb. 13):

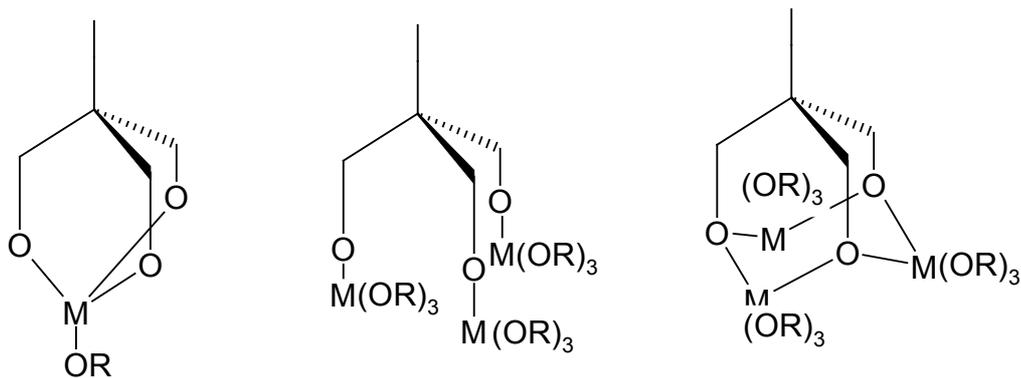
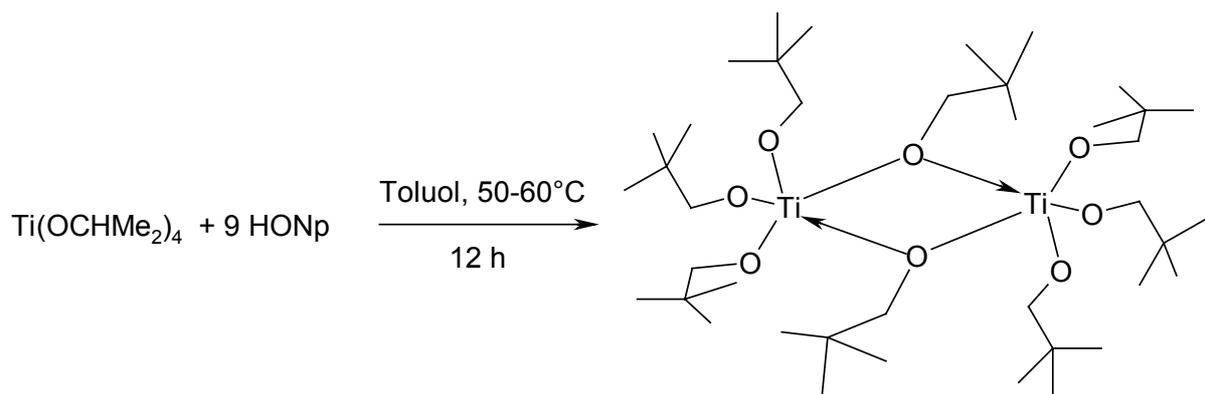


Abbildung 13: Zähigkeit der Liganden (THME-H₃) und (THMP-H₃)

So liegt die THME bzw. THMP Verbindung als $(\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2-\mu_3\text{-O})(\text{CH}_2-\mu\text{-O})_2\text{Ti}_4(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{10})$ bzw. $(\text{H}_3\text{C CH}_2\text{C}(\text{CH}_2-\mu_3\text{-O})(\text{CH}_2-\mu\text{-O})_2\text{Ti}_4(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_{10})$ vor.

Ebenfalls durch Alkoholysereaktionen sind Titanprecursoren mit dem Neopentyl-Liganden zugänglich [116].

Der Lösungszustand von $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Bu}$) in Benzol ist gekennzeichnet durch ein Gleichgewicht zwischen mono-, di- und trinuklearer Spezies, wobei die trinukleare Form bei Raumtemperatur bevorzugt auftaucht. [84, 85]. Wenn der sterische Anspruch des Alkoxids erhöht wird ($\text{OR} = \text{OPr}^i$ oder OBU^t), wird hauptsächlich von Monomeren berichtet. [117, 118]. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ weist in Lösung einen Aggregationsgrad von 1,4 auf [120]. Der Neopentyl-Ligand führt zu einem Dimer (Gleichung 26):



Gleichung 26

Neuartige Tantalprecursoren sind – insbesondere als homoleptische Alkoxide – nur in sehr geringer Zahl verfügbar. Einfache Alkoxide des Typs $\text{Ta}(\text{OR})_5$ können durch anodische Oxidation metallischen Tantals in den absoluten Alkoholen in Gegenwart von LiCl (elektrisch leitender Zusatz) dargestellt werden. Über $\text{Ta}(\text{OPr}^i)_5$ wurde auch durch Umsatz mit 2-Methoxy-Ethanol $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_5$ erhalten. Diese einfachen Alkoxide wurden hinsichtlich ihrer Fragmentierungsmuster in der Massenspektrometrie genau untersucht [121].

5.1.3.7.1. Flüchtigkeiten der potentiellen Titan- und Tantalprecursoren

Folgende Tabelle (Tabelle 9) fasst die physikalischen Eigenschaften der potentiellen Titan- und Tantalprecursoren zusammen.

Precursor	Flüchtigkeit bzw. TGA-Daten
$[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2$	TGA: Verdampfung zwischen 0-400 °C
$[\text{Ti}(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2$	TGA: Verdampfung zwischen 0-350 °C
$[\text{Ti}(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_2$	Subl. 80 °C / 10^{-3} Torr
$[\text{Ta}(\text{OEt})_4(\beta\text{-Diketonat})]$ $\beta\text{-Diketonat} = \text{hfa, tfa, dpm}$	Sp. 60-70 °C / 0,01 Torr
$\text{Ta}(\text{N-Alkoxo-}\beta\text{-Ketoiminat})(\text{OEt})_3$	Sp. 126-144 °C / $\leq 0,1$ Torr
$\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2$	Sp. 190 °C / 0,23 Torr

Tabelle 9: Physikalische Eigenschaften der potentiellen Titan- und Tantalprecursoren

5.2. Alkoholyse-Reaktionen: Modifikation durch Alkohole und Polyole

Alkohol-Austauschreaktionen (Alkoholyse) werden normalerweise durch Erhitzen von einfachen Alkoxiden mit dem gewünschten Alkohol erhalten. Dieser Reaktionstyp ist stark von den pK-Werten der entsprechenden Alkohole abhängig. Der mit dem Alkoxid umgesetzte Alkohol sollte den niedrigeren pK_a-Wert haben. Sie können aber schon bei Raumtemperatur bei Einsatz von funktionalisierten Alkoholen auftreten. Species, die M-O-Si Bindungen besitzen (M = Ti, Al, Zr...), nämlich Metallosiloxane, werden gebildet durch Reaktion eines Metallalkoxids mit Silanolen R₃SiOH oder durch Reaktionen über Ester-Zwischenstufen, wobei kommerziell verfügbare Silylacetate benützt werden [67].

Depolymerisation und so Solubilisierung für unlösliche Metallalkoxide (Ni, Cu, etc.) kann ebenfalls durch funktionalisierte Alkohole erreicht werden. Dies hängt mehr von ihrer Fähigkeit chelatisierend als verbrückend wirken zu können ab. In dieser Hinsicht sind oft Aminoalkohole effizienter als Alkoxyalkohole. Beispielsweise erhält man ausgehend von polymeren Cu(II) Alkoxiden [Cu(OR)₂]_∞ (R = Me, ⁱPr, ^tBu) durch Alkohol-Austauschreaktionen unlösliches Kupfer(II) 2-Methoxyethoxid [Cu(OC₂H₄OMe)₂]_∞, während Cu(OC₂H₄NMe₂)₂ monomer, flüchtig und löslich ist. Die Löslichkeit von Kupfer(II) Alkoxiden mit Alkoxyalkoholen erfordern einen Alkohol mit einer zusätzlichen O-Donor-Gruppe (HOC₂H₄OC₂H₄OMe) oder mit einer längeren Kohlenstoffkette für den Ether, was mit ⁿBuOC₂H₄OH erreicht wird [122].

Die Reaktionen zwischen Metallalkoxiden und Polyolen sind oft möglich (pK_a niedriger als der von Isopropanol oder Ethanol). In Hinblick auf die Reaktionen mit Alkoxy- oder Amino-Alkoholen, hängt die Löslichkeit der resultierenden Spezies vom Ausmass der Deprotonierung des Polyols ab.

Mehrere Diolate wurden durch Alkoholaustauschreaktionen zwischen M(OR)_n (M = Al, Ti, Nb, Ta, Ln etc.) und verschiedenen α,β-Diolen (Propan-1,2 oder 1,3 Diole, etc.) erhalten [103].

Die meisten dieser Verbindungen blieben schlecht charakterisiert. Monomere und/oder dimere Strukturen wurden aufgrund von Molekulargewichtsdaten ermittelt.

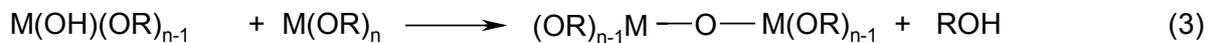
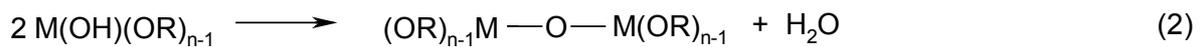
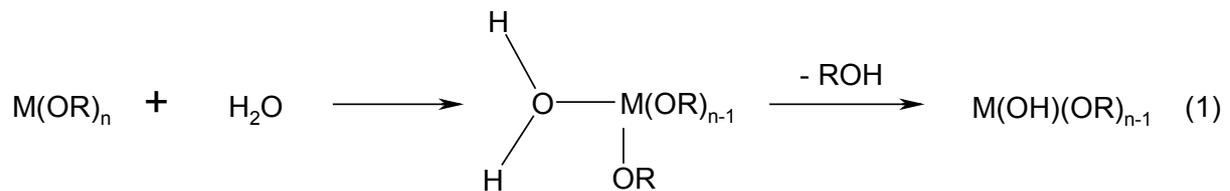
Polyole wie das Triol Triethanolamin $N(C_2H_4OH)_3$ ($teaH_3$) erlauben ebenfalls eine Dekomplexierung. Die Fähigkeit des Triethanolamins Übergangsmetallalkoxide zu stabilisieren (beispielsweise Titanalkoxide) wurde für einige Zeit näher betrachtet. Die ausgeprägten Möglichkeiten von Wasserstoffbrückenbindungen (intra- und intermolekular via nicht deprotonierter Hydroxylgruppen) begünstigen die Bildung von Gelen. Jedoch erweisen sie sich – falls kristalline Materialien erhalten werden – als sehr leicht zu erhaltende Verbindungen, da organische Rückstände einfach entfernt werden können. Dieser Ligand wird oft weniger als Diethanolamin für high-tech Materialien begünstigt, obwohl die Precursorlösungen einfacher zu handhaben sind und eine geringere Tendenz zu Präzipitation aufweisen. $TeaH_3$ fungiert immer als tetradentater Ligand, aber das Ausmass seiner Deprotonierung ist eine Funktion der Oxidationsstufe des Metalls. Ein lösliches achtfach koordiniertes Barium-Triethanolaminderivat $Ba(teaH_2)_2$ wurde durch Alkoholaustausch-Reaktionen ausgehend von unlöslichen Bariummethoxid erhalten [124]. Trotz Einkapselung des Metalls (zu einem mononuklearen Komplex führend), war die Flüchtigkeit gering. Zurückzuführen war dies auf die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den restlichen Hydroxylgruppen mit dem Kristallisations-Lösungsmittel Ethanol.

Lösliche kristalline Substanzen wurden durch Optimierung des Triol/ $M(OR)_4$ – Verhältnisses auf 1:2 erhalten: Die tetranuklearen Aggregate $(THME)_2M_4(OPr^i)_{10}$ und $(THMP)_2M_4(OPr^i)_{10}$ ($M = Ti, Zr$) basieren auf typischen M_3O_{12} Einheiten [125]. Die im Vergleich zu Triethanolamin höhere Flexibilität dieser Liganden erlaubt es, die Metalle via zwei μ_3 - und eine μ_2 -Bindung zu verbrücken.

Funktionalisierte Alkohole können auch Metallalkoxide gegenüber unerwünschter Präzipitation während des Polykondensations-Prozesses stabilisieren.

5.3. Hydrolyse

Mit Ausnahme der Silicium Derivate hydrolysieren Metallalkoxide extrem leicht. Die Hydrolyse führt zu solvatisierten Hydroxiden oder Oxiden mit der Freisetzung von Alkohol als flüchtiges Nebenprodukt. Nach der anfänglichen Hydrolyse aufgrund des nukleophilen Angriffs von Wasser auf das Metallzentrum geht die Reaktion wahrscheinlich über eine Kette von Polykondensations-Reaktionen weiter (Schritte (1)-(3) in Schema 6).



Schema 6: Hydrolysereaktion mit anschließenden Polykondensationsreaktionen

Diese enden bei einem System, dessen Mikrostruktur über viele experimentelle Parameter und speziell über das Hydrolyse Verhältnis $[H_2O]/[M(OR)_n]$ eingestellt werden kann. Tabelle 10 fasst die Parameter, welche die Hydrolyseraten von homo- und heteroleptischen Alkoxiden beeinflussen, zusammen [126].

1. Elektronegativität des Metalls und Polarität der M-O-C Bindungen

2. Art der Alkoxo-Gruppe R

- modifiziert die molekulare Komplexität
- Hydrolyseraten-Zuwachs mit Kettenverlängerung
- Hydrolyseempfindlichkeit
 - Tertiäres R > sekundäres R > primäres R
 - OR > OSiR₃

3. pH-Wert (säure – oder basekatalysiert)

4. Lösungsmittel und Verdünnung

5. Temperatur

6. Hydrolysegrad h ($h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}(\text{OR})_n]$)

- $h < n$: Fasern, Ketten, Schichten
- $h < 1$: molekulare Cluster
- $h > n$: Gele, dreidimensionale Polymere

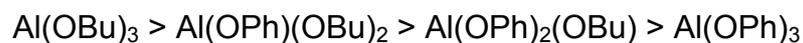
7. Modifizierte Precursoren $\text{M}(\text{OR})_{n-x}\text{Z}_x$ (Z = OH, OAc, β -dik, etc.)

- Hydrolyseraten-Abnahme mit der Funktionalität des Precursors (Anzahl der (OR-Gruppen) und der Zunahme der Metall-Koordinationszahl
- Hydrolyseempfindlichkeit OR > OAc > β -dik

Tabelle 10: Hydrolyseparameter homo- und heteroleptischer Alkoxide.

5.3.1. Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden

Obwohl Aluminiumalkoxide wie andere Metallalkoxide extrem hydrolyseempfindlich sind, wurde auf diesem Sektor bisher nur sehr wenig geforscht [127]. Die Eigenschaften der Produkte ist abhängig von den Hydrolysebedingungen. Pfeifer und Flora [128] berichteten über die folgende Reihe der Hydrolysestabilität bei den gemischten Butoxy-Phenoxiden:



Grosses Interesse für die Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden entwickelte sich bei der Herstellung von keramischen Materialien durch den Sol-Gel-Prozess. Die Hydrolyse von Aluminium-sec-butoxid in Isopropanol wurde detailliert von Ching und Klein [129] untersucht, wobei das rheologische Verhalten getestet und IR-Spektroskopie angewandt wurde.

Von Sayilkan [130] wurden bei den Hydrolyseuntersuchungen mit den Modifikatoren MA und EAA bei Zusatz von Wasser Folgendes (Tab. 11) beobachtet:

Verbindung	Beobachtete Änderung
$\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$	Sofort Gelbildung und Verfestigung
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	Niederschlagsbildung gefolgt von Gelbildung nach 5 min
$\text{Al}(\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	Kein Niederschlag, klare Lösung
$\text{Al}(\text{OBU}^s)_{2.2}(\text{MA})_{0.88}$	Keine sofortige Änderung, Gelbildung nach 10 min
$\text{Al}(\text{OBU}^s)_2(\text{EAA})$	Kolloidale Mischung, Gelbildung nach 5 min
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2.1}(\text{MA})_{0.9}$	Keine sofortige Änderung, Gelbildung und Festzustand nach 20 min
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2.2}(\text{EAA})_{0.8}$	Keine sofortige Änderung, viskoser Zustand nach 10 min

Tabelle 11: Beobachtete Änderung der Komplexe nach Zugabe von Wasser

Die maximal verbrauchte Wassermenge und Menge des freigesetzten Alkohols in der Hydrolysereaktion wird in Tabelle 12 gezeigt:

Verbindung	Verbrauchte Wassermenge (mol/mol Al)	Menge des freigesetzten Alkohols (mol/mol Al)
$\text{Al}(\text{OBU}^{\text{s}})_3$	2.4	2.90
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	1.59	2.25
$\text{Al}(\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	2.0	3.0
$\text{Al}(\text{OBU}^{\text{s}})_{2.2}(\text{MA})_{0.88}$	2.0	2.96
$\text{Al}(\text{OBU}^{\text{s}})_2(\text{EAA})$	0.7	1.92
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2.1}(\text{MA})_{0.9}$	0.9	2.09
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{EAA})_{0.8}$	0.8	2.05

Tabelle 12: maximal verbrauchte Wassermenge und Menge des freigesetzten Alkohols in der Hydrolysereaktion

Dies lässt darauf schliessen, dass Kondensationsreaktionen stattfinden, bei denen weniger Wasser verbraucht als Alkohol freigesetzt wird (Tab. 13).

Verbindung	Alkoholmenge (mol/mol Al)
$\text{Al}(\text{OBU}^{\text{s}})_3$	0.5
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	0.66
$\text{Al}(\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	1.0
$\text{Al}(\text{OBU}^{\text{s}})_{2.2}(\text{MA})_{0.88}$	0.08
$\text{Al}(\text{OBU}^{\text{s}})_2(\text{EAA})$	0.22
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2.1}(\text{MA})_{0.9}$	0.29
$\text{Al}(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{EAA})_{0.8}$	0.45

Tabelle 13: Gebildete Alkoholmengen den Kondensationsreaktionen

5.3.2. Kontrolle der Hydrolyseraten

Das Wachstum des M-O-M Netzwerks erfolgt stufenweise über unterschiedliche Schritte. Dabei entstehen instabile Hydroxyalkoxide. Anschliessend finden Polykondensationsreaktionen entweder über Eliminierung von Wasser oder Eliminierung von Alkohol statt.

Im Gegensatz zu Siliciumalkoxiden, deren Hydrolyse einen Katalysator für effiziente Gelraten erfordert, ist die Hydrolyse der meisten Metallalkoxide schnell und kann zu unkontrollierter Präzipitation führen. Die elektronegativen Alkoxidgruppen machen das Metall sehr anfällig für nukleophilen Angriff von Wasser. Die mehr elektrophilen Metallzentren (höhere Lewis-Acidität) – im Vergleich zu Silicium – sowie eine grössere und so mehr stereolabile Koordinationssphäre bewirken eine höhere Hydrolyseempfindlichkeit. Die folgende Reihe der Reaktivität wird gefunden [131]:



Diese Reihe ist abhängig von der R-Gruppe und von einer leicht unterschiedlichen Reihe, nämlich $\text{Al} < \text{Zr} < \text{Ti}$, die für n-Butoxide berichtet wird.

Das Hydrolyseverhältnis h ($h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M(OR)}_n]$) erlaubt es das Ausmass der Hydrolyse zu kontrollieren. Verschiedene Strategien wurden entwickelt, um die Hydrolyseraten klein zu halten. Diese seien im Folgenden kurz dargestellt:

- Veränderung der organischen Gruppen R: Alkoxide mit primären organischen Gruppen wie n-Butoxide sind weniger hydrolyseempfindlich als sekundäre Gruppen oder Isopropoxide
- Erhöhung der Koordinationszahl des Metalls: Verhinderung des Angriffs von Wasser und Vermeidung der Bildung von Metallhydroxyl Bindungen, M-OH, die für die Ausbildung des Netzwerks notwendig sind
- Teilweise Substitution der OR-Liganden durch anionische Liganden wie Carboxylate oder β -Diketonate, die zu weniger hydrolyseempfindlichen M-Z Bindungen (und zu $\text{M(OR)}_{n-x}\text{Z}_x$ –Spezies) führen

Diese verschiedenen Ansätze, die Hydrolyse zu kontrollieren, sind oft voneinander abhängig. So erhöht z.B. der Ersatz einer Gruppe R durch eine funktionelle Gruppe die Koordinationszahl des Metalls. Unterschiedliche Hydrolyse wird bei den $M(OR)_n \cdot xZ_x$ Spezies beobachtet (IR-Daten zeigen das Zurückbleiben nach Hydrolyse der weniger hydrolysierbaren M-Z Bindung). Sowohl Anisotropie des Netzwerks als auch Porosität können die Folgen sein [132].

Carboxylate sind gewöhnlicherweise labiler als β -Diketonate, aber Wasserstoffbindungen können Eliminierungen unterstützen und so das Verhalten ändern. Die Möglichkeit der Freisetzung der Liganden lässt sich durch die Reihe $O^iPr > OC_2H_4OMe > acac > OAc$ für Yttrium-Derivate beschreiben [133].

Für Titan, Zirkon und Aluminium n- oder sec-Butoxide nimmt die Hydrolysestabilität in der Reihe Acetylacetonat > Allylacetatoacetat > Ethylacetatoacetat > Methacryloxyethylacetatoacetat ab [134].

Trialkylsiloxid-Gruppen R_3SiO sind ebenfalls weniger hydrolyseempfindlich als Alkoxidgruppen wie Butoxide oder Isopropoxide. Heteroleptische Metallosiloxane unterliegen einer differenziellen Hydrolyse: eine $OSiMe_3$ Gruppe pro Al Atom – wie in $[Al(OPr^i)_2(OSiMe_3)]_m$ – verhindert die Präzipitation von Aluminiumhydroxid [135].

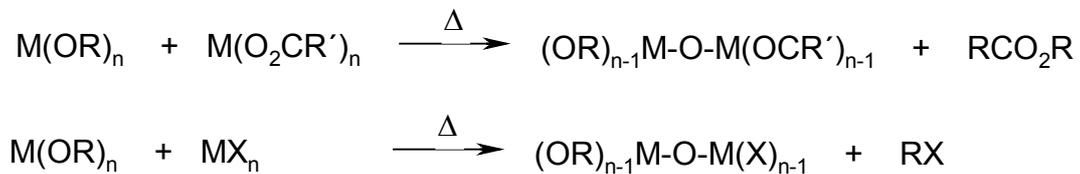
5.4. Thermische Kondensationsreaktionen

Thermische Kondensationsreaktionen (z.B. Reaktionen zwischen Alkoxiden mit begleitender Eliminierung von Alkohol) können Alternativen zur Hydrolysekontrolle sein [135].

Hydroxylierungsreaktionen zwischen Metallalkoxiden (Ti, Zn) und organischen Carboxyl-Derivaten, z.B. Aceton, können bei RT ausgeführt werden, jedoch kann ihr Mechanismus komplex sein [136].

Die Ausbildung des M-O-M-Netzwerks kann auch erreicht werden durch Kondensationsreaktionen zwischen Spezies mit verschiedenen Liganden. Metall-Alkoxide und -Carboxylate (Eliminierung von Ester), Metallhalogenide MX_n und

Alkoxide (Bildung eines Alkylhalogenids oder Eliminierung eines Dialkylethers) als eine Quelle des Oxoligands sind gewöhnliche Beispiele (Gleichung 27-28).



Gleichung 27-28

Löslichkeitsprobleme der Reagenzien können bei Nicht-Silicium-Systemen (geeignetes Medium notwendig) auftreten und vollständige Kondensation erfordert Erhitzen. Dieser Ansatz half bei der Darstellung von nanokristallinen Anatas. Ein Titanalkoxide wurde zu Titanchlorid in der Anwesenheit von Trioctylphosphin (TOPO) in heissem Heptadecan gegeben. TiO_2 präzipitiert aber verbleibt dispers in der Lösung; TOPO fungiert als passivierendes Agens [137].

Intramolekulare Eliminierungsreaktionen, die beispielsweise von Chloroalkoxiden ausgehen, können ebenfalls beobachtet werden.

5.4.1. Thermisches Verhalten

Das MOCVD-Verfahren ist ein komplizierter Prozess, mit Gasphasen und Oberflächenreaktionen, die mit geeigneten Abscheidebedingungen kontrolliert werden können. Es treten die schon genannten verschiedenen Stufen auf: Die Verdampfung des Precursors, Pyrolyse des Precursors und Reaktion der Zersetzungsprodukte, wobei die Eliminierung von Nebenreaktionen und unerwünschten Verunreinigungen (oft Kohlenstoff) angestrebt wird. Die Chemie des MOCVD-Prozesses hat bereits vor über 10 Jahren einige Aufmerksamkeit auf sich gezogen und die Daten sind meistens auf Halbleiter begrenzt [138, 139]. Die Erkenntnisse über die Zersetzungswege sollten nützliche Informationen für die Precursorherstellung liefern, da die Aufmerksamkeit nicht nur auf die Flüchtigkeit, sondern auch auf die Notwendigkeit für Substituenten, die dazu neigen die Kohlenwasserstoffelimination zu erleichtern, gerichtet werden sollten.

Systematische Untersuchungen haben folgende Reihe zur Thermolabilität von Alkoxiden gezeigt: Tertiäre Alkohole > Sekundäre Alkohole > Primäre Alkohole [140]. Die Zersetzung kann durch Hydrolyse aufgrund von Restwasser auf den Oberflächen oder aufgrund von Dehydrierungsreaktionen der tertiären Alkohole erreicht werden. Diese Reaktionen können durch einen Heisswand-Glasreaktor oder durch geschlossene Systeme bewerkstelligt werden. Die Anwesenheit von Restwasser kann sogar die Eigenschaften der Schicht verändern, wie bei $[\text{Cu}(\text{OtBu})_4]$ beobachtet wird [141].

Die kinetischen Studien zur Zersetzung von $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ bei 200-250°C in einem geschlossenen Glaswandsystem haben gezeigt, dass die Zersetzung über einen Kettenmechanismus aufgrund der Hydrolyse des Alkoxids mit Wasser stattfindet. Die Reaktion wird durch freies Butanol wegen der partiellen Hydrolyse des $\text{Zr}(\text{Ot-Bu})_4$ induziert. Adsorbiertes Wasser an den Glaswänden führt zu der Gesamtreaktion (Gleichung 29), die wie folgt dargestellt ist [142, 143]:



Gleichung 29

Die Vergleiche mit der Zersetzung von $[\text{Zr}(\text{OiPr})_4(\text{iPrOH})]_2$, $\text{Zr}(\text{OiPr})_4$ und $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ bei 400-450°C haben gezeigt, dass die Isopropoxidderivate bei niedriger Temperatur abgeschieden werden, wobei die Abbauprodukte Isopropanol und Propen sind. Frisch abgeschiedene ZrO_2 -Dünnschichten können Isopropanol katalytisch zu Propen dehydratisieren. Diese katalytische Aktivität geht allerdings nach Lagerung an Luft verloren [144]. Ähnliche Propenabspaltung wird bei der Pyrolyse von $\text{Nb}(\text{OiPr})_5$ (führt zu amorphen Nb_2O_5 Schichten) bei 400°C beobachtet.

Die Flash-Vakuum-Pyrolyse der Titanalkoxide $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{tBu}, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{-cyc-Pr}$) unter dynamischen Vakuum bei 550-700°C und die nachfolgende Analyse der flüchtigen Produkte (^1H und ^{13}C NMR, GC und GCMS Techniken) wiesen andere Zersetzungswege auf [145]. Mit Ausnahme der Neopentylderivate wird keine signifikante Dehydration beobachtet. Abhängig von den Eigenschaften des Restes R werden Alkohole, Ether, Alkene und Carbonylderivate erhalten. Die Abwesenheit von Produkten, die durch einen $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ Bindungsbruch entstehen – eine

Fragmentierungsart, die besonders für tertiäre und sekundäre Alkoxyradikale bekannt ist – schliesst einen solchen Prozess aus. Andererseits wächst das Verhältnis von Alkohol zu Ether deutlich, wenn man von primären zu tertiären Alkoxiden geht, und so mit dem sterischen Anspruch des α -Kohlenstoffs. Das Neopentylderivat scheint hauptsächlich durch Angriff auf das γ -Wasserstoff zersetzt zu werden (Abb. 14).

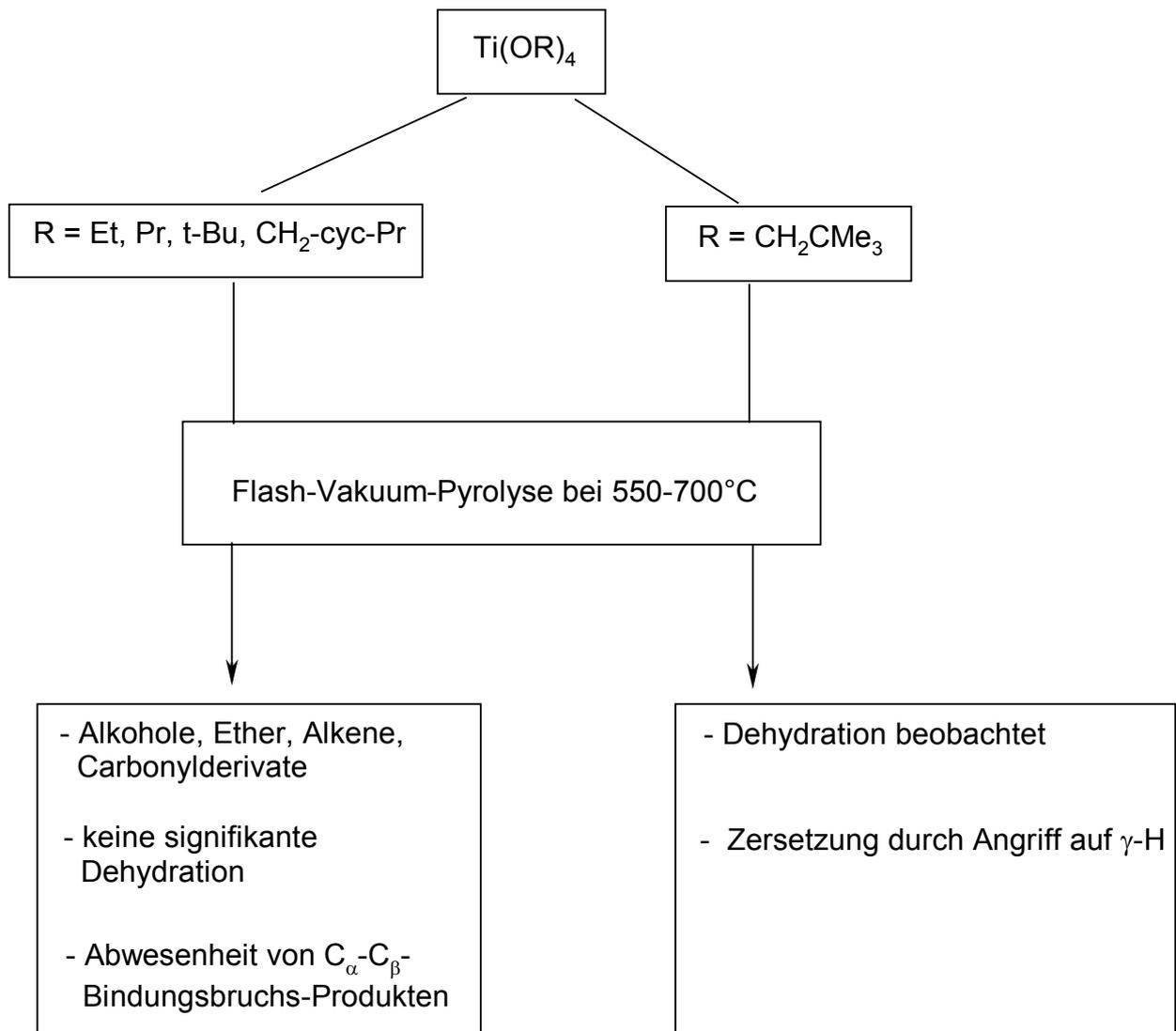


Abbildung 14: Zersetzungscharakteristik von Titanalkoxiden

Die Carbonylverbindungen – am meisten bei $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{iPr}$) beobachtet - sind wahrscheinlich das Ergebnis eines β -Wasserstoff-Abstraktionsprozesses. Die Pyrolyse von $\text{Ce}(\text{OCtBu}_3)_3$ und von $[\text{LiOCtBu}_3]_4$ wurde ebenfalls mechanistisch

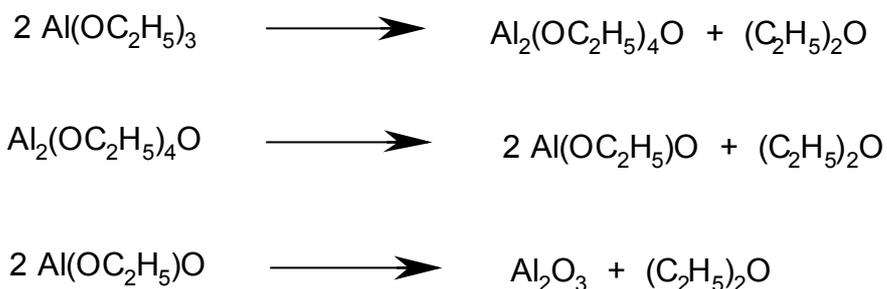
beschrieben, die von zugänglichen β -Wasserstoffatomen ausgehen. Die Bildung von Isobuten und $[\text{Ce}(\text{OCHtBu}_2)_3]_2$ ist der dominierende Vorgang.

Die Zersetzungen von $[\text{Cu}(\text{OtBu})_4]$ und von $\text{Cu}(\text{OtBu})(\text{PMe})_3$ sind die einzigen Beispiele von Metalloxiden, die eine metallische Abscheidung ergeben und für die mechanistische Daten vorhanden sind. Die massenspektrometrische Analyse der gasförmigen Nebenprodukte zeigt tBuOH als die einzige Spezies im Fall von $[\text{Cu}(\text{OtBu})_4]$. Dies induziert einen Zersetzungsmechanismus, bei dem eine Öffnung der Cu-O-Bindungen stattfindet. Dabei entstehen Butoxy-Radikale, die nachfolgend H-Atome von den oberflächengebundenen Hydroxylgruppen des Glasreaktors abstrahieren [146].

Die mechanistischen Studien bei Gemischt-Metall-Verbindungen sind auf die fluorierten Derivate $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_6$ [91] und $\text{BaCu}_2(\text{THD})_4[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$ begrenzt. Neuere Ergebnisse zeigen, dass die Zusammensetzung der Schichten stark von den Zersetzungstemperaturen abhängt.

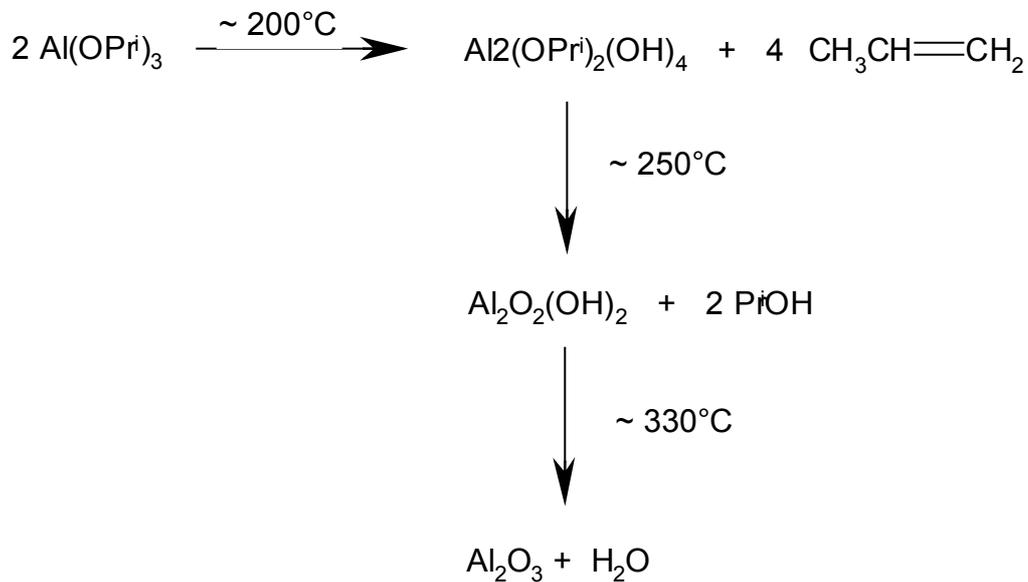
5.4.2. Thermische Stabilität von Aluminiumalkoxiden

Aluminiumalkoxide sind im Allgemeinen thermisch stabil unter verminderten Druck und können daher in quantitativen Ausbeuten durch Destillation oder Sublimation erhalten werden. Jedoch zersetzen sich beispielsweise Aluminiummethoxid beim Erhitzen auf $\sim 350^\circ\text{C}$ bei Atmosphärendruck wie folgt (Gleichung 30-32):



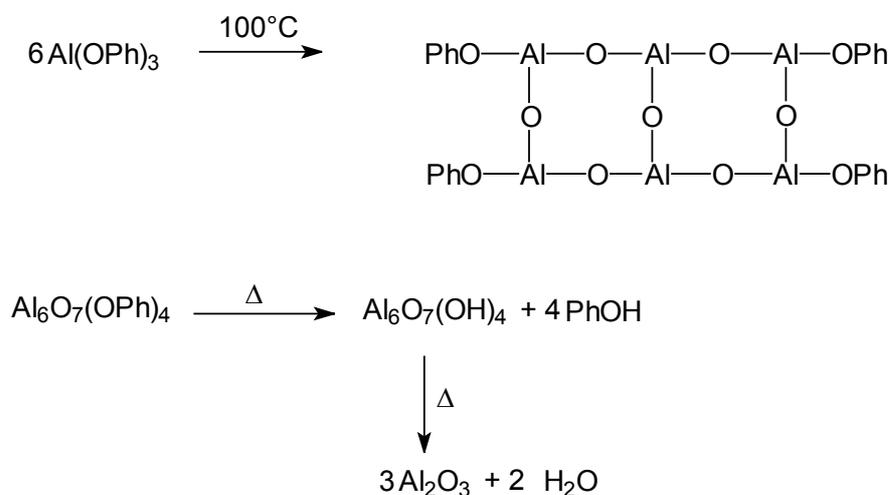
Gleichung 30-32

Die Zersetzung des Aluminiumisopropoxids verläuft hingegen nach folgendem Drei-Stufen-Mechanismus (Schema 7):



Schema 7: Zersetzung des Aluminiumisopropoxids

Im Vergleich zu den Alkoxiden sind die Phenoxide nichtflüchtig und diese zersetzen sich mit Auftreten von Intermediaten wie z.B. $\text{Ph}[\text{OAl}(\text{OH})_4]\text{OPh}$ [147, 128]. D.T.A. – Untersuchungen von Aluminiumphenoxid zeigen den Beginn der Zersetzung bei 100°C , wobei zunächst die Spezies $\text{Al}_6\text{O}_7(\text{OPh})_4$ gebildet wird, die später bei höheren Temperaturen zu Al_2O_3 umgewandelt wird (Gleichung 33-34).



Gleichung 33-34

6. Anforderungen an die Precursoren

6.1. Chemische Strategien

Die grundsätzlichen Anforderungen, die aufgrund der Eigenschaften des MOCVD-Prozesses an die Precursoren gestellt werden müssen, sind die Flüchtigkeit und die Hydrolysestabilität. Bei der Flüchtigkeit ist darauf zu achten, dass die Verbindungen einen möglichst kleinen Aggregationsgrad aufweisen. Dies wird besonders durch die Verwendung von (Poly-)Donor-Liganden in β -Diketonaten oder Alkoholen erreicht. Die funktionellen Gruppen reichen von OMe oder NR_2 (einzähnige Liganden) bis hin zu Polyether-Funktionen. Die Hydrolysestabilität wird ebenfalls durch Donorliganden angestrebt. Zusätzlich kommt hier sperrigen Gruppen in $\text{C}\alpha$ -Position eine entscheidende Bedeutung zu. Diese erhöhen den cone-Angle und können den Angriff von Wassermolekülen und auch Aggregation der Einzelmoleküle verhindern. Im Spezialfall des Bariums ist zu erwähnen, dass die Ba-O-Bindung vorwiegend ionischen Charakter hat und diese – in den meisten Fällen – annähernd linear ist. Die Grösse des Bariumatoms erfordert daher besonders die Absättigung freier Koordinationsstellen mit verschiedenen Donorgruppen. In einer speziellen Gruppe von Ba-Precursoren, den β -Diketonaten versucht man die freien Koordinationsstellen um die linearen Alkoxybindungen auch mit Lewis-Base-Molekülen zu füllen.

Lösliche Metallalkoxide und flüchtige β -Diketonate sind gegenwärtig für fast alle Elemente verfügbar. Die Auswahl geeigneter OR-Gruppen – sterisch anspruchsvoll oder mit funktionellen Gruppen und daher oft polydentat – erlaubt die Einstellung ihrer physikalischen Eigenschaften, Löslichkeit und/oder Flüchtigkeit, während die Modifizierung der Substituenten Flüchtigkeit bei β -Diketonaten erreichen kann. Metallalkoxide können die Kriterien für den Sol-Gel-Prozess wie auch für die MOCVD erfüllen. Allerdings sind sie gewöhnlicherweise weniger flüchtiger als die β -Diketonate und ihr Einsatz bei der MOCVD wird meist auf die Übergangselemente (Titan, Zirkon, Niob, etc.) und wenige Hauptgruppenelemente (Aluminium, Bismut) beschränkt. Da die OR-Gruppe ein gut verknüpfender Ligand ist, erlaubt sie die Konstruktion heterometallischer Einheiten, die als “building blocks” fungieren können. Eine nahezu unbegrenzte Anzahl von Gemischt-Metall-Verbindungen sind bei milden

Bedingungen durch den Sol-Gel-Prozess zugänglich. Die molekulare Zusammensetzung dieser Lösungen können sehr kompliziert sein und schliesst Gemischt-Metall-Spezies mit verschiedenen Stöchiometrien ein. Durch die Einfachheit und die niedrige Temperatur beim Sol-Gel-Prozess können eine grosse Anzahl organischer und anorganischer Derivate und funktioneller Beschichtungen eingesetzt werden. Bis jetzt wurde hauptsächlich 2-Methoxyethanol für den Sol-Gel-Prozess dünner Schichten und so für die chemische Modifikation von Metallalkoxiden verwendet. Jedoch ist Methoxyethanol teratogen und kann neurologische und hämatologische Schäden sogar im ppm-Bereich hervorrufen [148 a]. Alternative Sol-Gel-Systeme, die beispielsweise auf difunktionellen oder polyfunktionellen Alkoholen und auf Hydroxysäuren etc. basieren, sollten weiter erforscht werden um den Sol-Gel-Prozess als praktische Methode zu verbessern. Ebenso sollten Precursoren basierend auf thermo- und photolabilen Liganden näher betrachtet werden. Auch sind systematische Studien, die den Zusammenhang zwischen Precursoren (Einfluss von Additiven; kinetische Daten der Hydrolysen, besonders von Multikomponenten Systemen etc.) und den Eigenschaften des resultierenden Materials erforderlich machen. Vergleiche des Potentials für die Anwendung in der Abscheidung, Kristallstruktur und Orientierung der Schichten sind selten. Mechanistische Studien, die Massschneiderung der Liganden um Flüchtigkeit, Stabilität und den Design von Low-Energy-Abscheidung erlauben, sind ein Gebiet, das nur für M-O-Derivate existiert und das vorangetrieben werden sollte.

6.2. Ligandenkonzept

6.2.1. Ziel der Ligandensynthese

Die Flüchtigkeit von Verbindungen ist hauptsächlich abhängig von schwachen, anziehenden Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Polare Gruppen oder polarisierbare Gruppen und hohe Molekülmassen erniedrigen die Flüchtigkeit. Metallalkoxide enthalten laut Definition mindestens eine M-O-C-Struktureinheit. Wegen der hohen Ladung des Sauerstoffs haben Alkoxide der Metallelemente hochpolare M-O-Bindungen. Die Polarität der Alkoxide der elektropositiven Erdalkalielelemente (Pauling Elektronegativität 0.9 – 1.2) ist am Grössten. Der Anteil der ionischen Bindung kann mehr als 80% betragen. Die geringe Flüchtigkeit – oder sogar das Ausbleiben der Flüchtigkeit – der Alkoxide dieser Metalle lässt sich auf diese Tatsache zurückführen. Folglich haben die meisten dieser Alkoxide oligomere und polymere Strukturen und sind sogar in polaren Lösungsmitteln wie Ether oder Amine unlöslich. Andere Faktoren, die wesentlichen Einfluss haben können, sind die Grösse und die Ladung des Zentralmetallions. Die sterische und die elektronische Abschirmung des Metalls durch die Liganden muss in Hinblick auf diese Charakteristik optimiert werden. Eine geringe Ladung eines Metallions kombiniert mit einem grossem Ionenradius (beispielsweise Ba^{2+}) erweist sich für die Flüchtigkeitseigenschaften als äusserst problematisch.

Die Bedeutung der sterischen Ligandeneffekte sind sowohl in der Koordinationschemie (Phosphane, Tolman cone angle, Dissoziationsgleichgewichte, Katalyse) als auch in der Chemie von Hauptgruppenelementen mit kleinen Koordinationszahlen (beispielsweise Silaolefine, Phosphaalkine, Phosphaalkene) bekannt. Die Abbildung 15 zeigt Liganden mit zunehmendem sterischen Anspruch, angefangen bei Tert.-Butyl-Alkohol bis zum sperrigsten Alkohol „Tris-(Tert. Butyl)-Methanol“ (Tritox-H, Molekülmasse 200 u) [148 b,c]. Tritox-H wurde in die Koordinationschemie von Power et al. und Wolczanski et al [149] eingeführt.

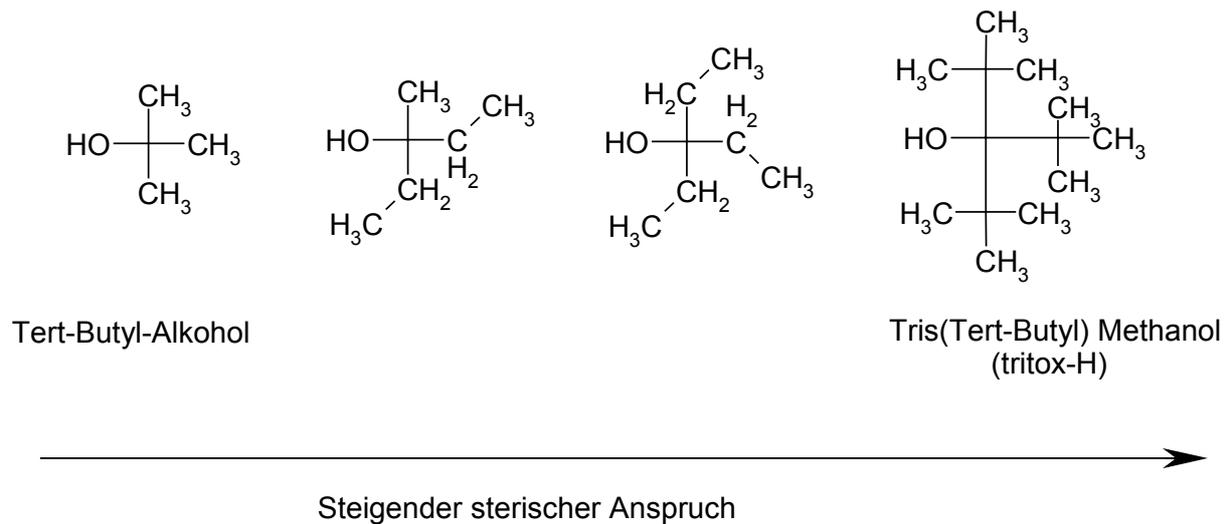


Abbildung 15: Liganden mit zunehmendem sterischen Anspruch

Wie bei [Ce(tritox)₃] gezeigt wurde, führt die sterische Überladung der Ligandenperipherie zu einer erhöhten Fragilität der ganzen Verbindung [150]. Die Anhäufung von 39 C Atomen, 81 H Atomen, 36 CC-Bindungen und 81 CH Bindungen erniedrigt die Thermolysentemperatur soweit, dass die CC-Bindungen während der Sublimation des Metallkomplexes im Vakuum geöffnet werden (Abb. 16).

6.2.2. Fluorierte Liganden

(Per)fluorierte oder hoch fluorierte Liganden sind ein Spezialfall. Die Substitution von H-, CH₃- oder CR₃-Gruppen mit Fluorliganden verursacht eine intermolekulare Abstossung aufgrund des negativ geladenen „Umschlags“. So erhöht sich die Flüchtigkeit dieser Verbindungen. Dieser Effekt ist v.a. in der Chemie der β -Diketonate gut bekannt [151-153]. Ein Vergleich der Siedepunkte von HOC(CF₃)₃ (45°C/760 Torr, M_r = 236) und HOC(CMe₃)₃ (85°C/1.5 Torr, M_r = 200) spricht für sich. Andererseits ist der van der Waals Radius von Fluor ca. 10% grösser als der von Wasserstoff (135 vs. 120 pm) und zeigt, dass die CF₃-Gruppe weniger sterisch anspruchsvoll als eine tert. Butyl-Gruppe ist. Die erwarteten Flüchtigkeitzzunahmen werden nicht immer erreicht. So zeigt beispielsweise [Ba{OC(CF₃)₃}₂] (280°C/< 10⁻⁵ Torr) eine geringere Flüchtigkeit als [Ba{OCMe₃}₂] (270°C/< 10⁻⁵ Torr) [145]. Alkoxide mit fluorierten Liganden haben oftmals kurze M-F-Kontakte. Diese Wechselwirkungen sind verantwortlich für den unerwünschten Fluorgehalt der mit MOCVD erhaltenen dünnen Schichten. Dieser Nachteil macht diese Precursoren z.Z. für die MOCVD wenig attraktiv.

6.2.3 Donorfunktionalisierte Alkoxoliganden

Das erste flüchtige Metallalkoxid mit donorfunktionalisierten Liganden wurde von Horowitz 1989 als eine blaugrüne Verbindung [Cu(OCH₂CH₂NEt₂)₂] – bei 100 °C im Hochvakuum destillierbar – erhalten. Der einfache Ligand 2-Methoxyethanol HOCH₂CH₂OCH₃ kam besonders bei den Metallen Ca [154], Ba [155], Pb [156], Bi [157], Cd [158] und Y [159] zum Einsatz. Jedoch sind die entsprechenden homoleptischen Metallkomplexe ausser [Ba₆O(OCH₂CH₂OMe)₁₀]·4HOCH₂CH₂OMe (Sublimationspunkt: 160°C/10⁻¹ Torr) nichtflüchtige Substanzen. Ihre Strukturchemie im Festkörper ist durch unendliche Ketten, oligomere Ringe und Einheiten nichtmolekularer Strukturen gekennzeichnet. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in nichtpolaren organischen Lösungsmitteln sind diese speziellen Alkoxidkomplexe besonders für den Sol-Gel-Prozess interessant.

1990 äusserte sich Buhro [157] zur derzeitigen Bedeutung der Alkoxoliganden: „Alkoxide der Gruppe 2 mit konventionellen, monodentaten Alkoxidliganden sind im Allgemeinen – wahrscheinlich aufgrund ihrer nichtmolekularen Strukturen – nicht flüchtig und schwer löslich in Nicht-Donor-Lösungsmittel. Bidentate Alkoxidliganden könnten die Molekularität ausreichend verringern und so lösliche Derivate erlauben. Eine einfache Ausweitung dieses Konzepts schlägt vor, dass tridentate Alkoxide vielleicht Molekularitäten bei $n = 2$ und so auch Flüchtigkeit erzeugen können.“

6.2.4. Kombination des sterischen Anspruchs und Donorfunktionalisierung

Metallalkoxidbindungen haben wegen den starken Elektronegativitätsunterschieden zwischen Metall und Sauerstoff erheblichen ionischen Charakter. Daher erhält man oft nur salzartige Strukturen. Um Flüchtigkeit zu erreichen, muss die Stärke der polaren Wechselwirkungen minimiert werden. Dies kann zum Einen durch eine Erhöhung des Abstands zwischen polaren M-O Einheiten, d.h. durch raumfüllende organische Gruppen („Konzept der sterischen Abschirmung“), erreicht werden. Zum Anderen erweist sich eine Reduzierung der polarisierenden Stärke des Metallions durch Ladungstransfer mit Donorliganden („Konzept der Donorfunktionalisierung“) als äusserst sinnvoll.

Da nur eine Kombination der Konzepte (Abb. 17) zu optimaler Flüchtigkeit und thermischer Stabilität führt, muss ein brauchbarer Ligand beide Eigenschaften haben.

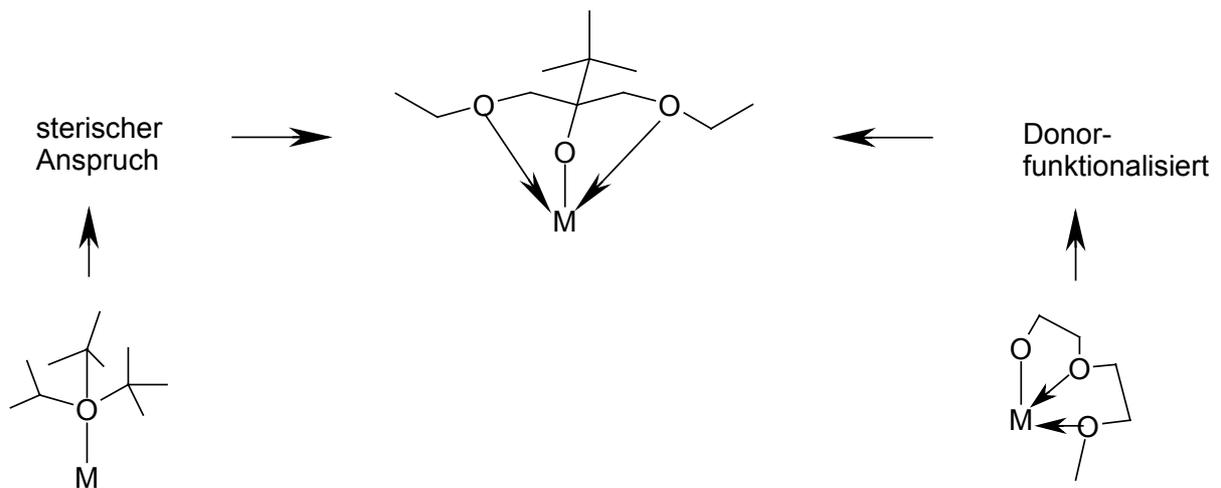


Abbildung 17: Konzept der sterischen Abschirmung und der Donorfunktionalisierung

Donorfunktionalisierte Alkoxyliganden können grosse Metalle sogar mit relativ kleinen sterisch abschirmenden Gruppen perfekt umgeben, da sie mindestens zwei Koordinationsstellen haben: Eine Alkoholatfunktion für die Ladungsneutralisation und eine Donorfunktion, die sterische und elektronische Ansprüche des Metalls kompensieren kann. Die Synthese der Metallkomplexe ist so leichter und sterische Überfrachtung wie beim tritox-Liganden kann umgangen werden. Ausserdem sorgt der Chelateffekt für Stabilisierung v.a. im Hinblick auf Feuchtigkeit. Die kommerziell erhältlichen Alkohole – sogar die aus neuerer Literatur – entsprechen diesen Anforderungen nicht.

Die Zusammensetzung der Liganden kann also unter dem Aspekt der Elektro negativität, Ladung und Ionenradius massgeschneidert werden.

7. Ligandensynthese: Donorfunktionalisierte Alkoxo-Liganden

Das Ligandenkonzept wurde in dem vorigem Kapitel ausführlich erläutert. Die eigenen Arbeiten orientierten sich ausschliesslich an diesem Konzept.

Eine Ligandensynthese, welche die Synthese flüchtiger Precursoren ermöglichen soll, orientiert sich an folgenden Zielsetzungen:

Wichtig ist die Sperrigkeit der Liganden in α -C-Position und ihre 1,2-Difunktionalität.

Sperrige Gruppen sind im Allgemeinen stark verzweigte Alkylreste. In dieser Arbeit konzentrierte ich mich auf die sterisch anspruchsvollen Reste zwei Methylgruppen bzw. eine Ethylgruppe in α -C-Position. Die Donorgruppen, welche die 1,2-Difunktionalität bewirken, wurden durch eine Methoxy- bzw. Diethylaminogruppe (Abbildung 18) repräsentiert.

Diese kamen bei den neu synthetisierten Titan-, Tantal- und Aluminiumprecursoren zum Einsatz.

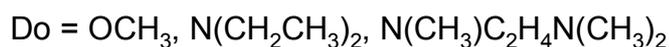
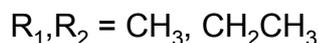
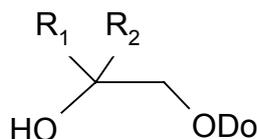


Abbildung 18: Verwendete Ligandentypen

Die Liganden der neuen Barium-Spezies enthielten auch Ethylendiaminogruppen als zweizählige Donorgruppe.

Auf die Dimethylaminogruppe wurde aufgrund von synthetischen Schwierigkeiten verzichtet, da hier gasförmiges Dimethylamin als Edukt notwendig wäre.

Zur Darstellung von Alkoholen existieren folgende allgemeine Synthesewege:

- Substitution von Kaliumalkoxiden mit Wasserstoff
- Substitution von Halogeniden, Aminen oder Acetalen
- Oxidation der Edukte mit H_2O_2 , SeO_2 , $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ etc.
- Addition an Alkene oder Alkine
- Hydroborierung mit anschließender Oxidation
- Öffnung von acyclischen Ethern und Epoxiden
- Reduktion von Carbonylverbindungen
- Alkylierung von Carbonylverbindungen

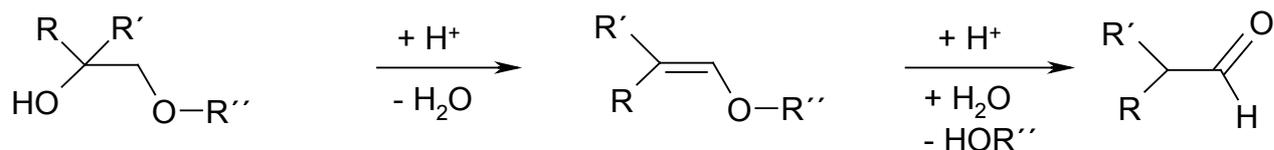
In dieser Arbeit beschränkt sich die Synthese der Liganden auf zwei Hauptreaktionen:

1. Umsatz von Grignardverbindungen mit 1,2-difunktionalisierten Carbonylverbindungen
2. Reaktion von Aminen bzw. Diaminderivaten mit Oxiranderivaten

Die Grignardverbindungen sind im Allgemeinen leicht zugänglich. In einem Spezialfall wird die Barbier-Grignard-Methode [160] gewählt, bei der die Halogenid- und Carbonylkomponente gleichzeitig mit Mg-Metall zur Reaktion gebracht werden. Diese Synthese wird genauer von Barbier beschrieben und ist eigentlich auf den Umsatz mit Allylhalogeniden begrenzt. In dieser Arbeit wurde die Reaktion mit Allylhalogenid und Aceton nachvollzogen. Die Reaktion ist aber auch mit Propylbromid und Aceton durchführbar. Auf diese Weise konnte der neue Ligand **3** erhalten werden.

Der Umsatz der Grignardverbindungen mit der jeweiligen Carbonylverbindung verläuft unproblematisch. Allerdings müssen bei der wässrigen Aufarbeitung einige Massnahmen ergriffen werden, da die Zielalkohole donorgruppenbedingt wasserlöslich sind.

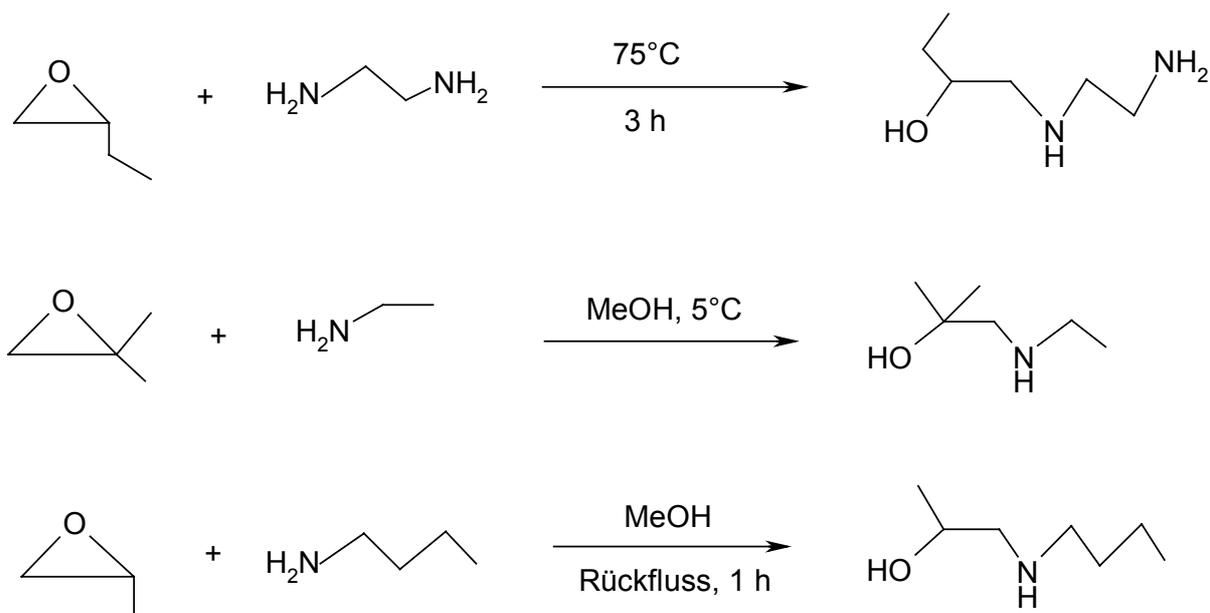
Bei der Synthese der eine Grignardverbindung benötigenden Liganden ist darauf zu achten, dass nach der Hydrolyse der intermediär als Mg-Alkoxide vorliegenden Liganden der pH-Wert nur mit NH_4Cl eingestellt werden darf. Eine Neutralisation mit Mineralsäuren oder selbst verdünnter Essigsäure hat eine säurekatalysierte Dehydratisierung zur Folge und führt zu Aldehyden (Gleichung 35).



Gleichung 35

Auch bei Temperaturen oberhalb von ca. 90°C wurde Dehydratisierung beobachtet.

Die ringöffnende Reaktion von Aminen mit Epoxiden ist eine gut untersuchte Reaktion. Von Archer [161] wird die Möglichkeit diskutiert, Ethylendiamin mit verschiedenen sperrigen Epoxiden umzusetzen. Bei der Suche nach neuen Ligandensystemen fielen in seiner Veröffentlichung folgende Synthesen von Zwischenprodukten auf (Gleichung 36-38):



Gleichung 36-38

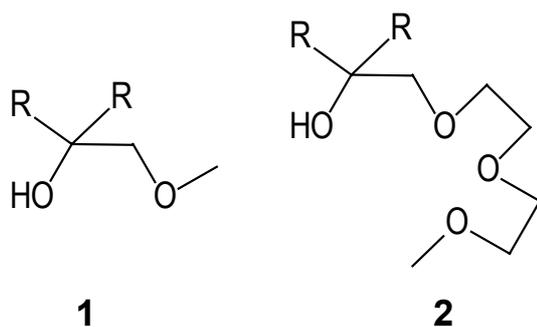
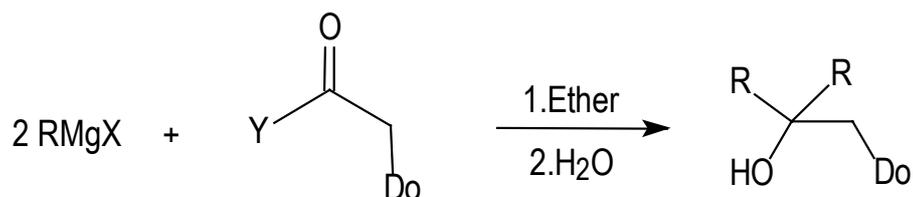
Das Grundgerüst dieser Verbindungen war v.a. für geeignete Liganden des Bariums interessant. Denn solche dreizähligen Liganden ermöglichen eine Sechsfach-Koordination des Barium-Zentralatoms. Die in Gleichung (36-38) gezeigten Produkte

tragen jedoch alle NH_2 -, bzw. NH -Funktionen. Um reine Alkoxide zu erhalten, mussten diese Funktionen methyliert werden.

In dieser Arbeit wurden anstelle von Ethylendiamin auch mono-, di- und trimethylierte Spezies des Ethylendiamins gezielt eingesetzt. Die Epoxidkomponente blieb dagegen weitgehend unverändert. Zur Beschleunigung der langsamen Reaktionen wurde der Katalysator Bortrifluorid-Etherat verwendet.

7.1. Synthese der Etheralkohole

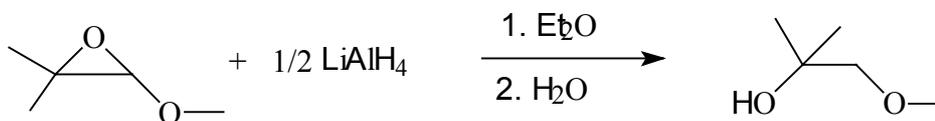
Grundsätzlich verläuft die Synthese dieser Alkohole nach folgendem Schema (Schema 8):



Schema 8: Synthese der Liganden **1**, **2**

Wegen der relativ hohen Flüchtigkeit des Alkohols **1** empfiehlt sich die Darstellung in Diethylether anstelle von THF.

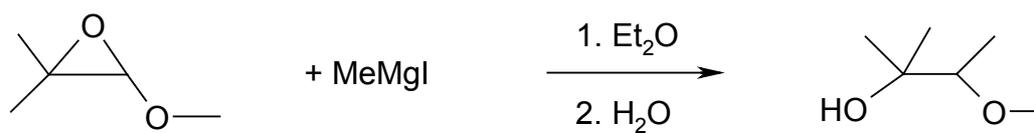
Ligand **1** ist aus MeMgI und MeO₂CCH₂OMe darstellbar (Schema 8). Noch einfacher ist allerdings die Synthese gemäss Gleichung (39) aus einer Epoxidvorstufe.



Gleichung 39

Die Reaktion verläuft gemäss GC-MS quantitativ, dennoch konnten in mehreren Versuchen nur Ausbeuten nach Destillation von maximal 44% erreicht werden.

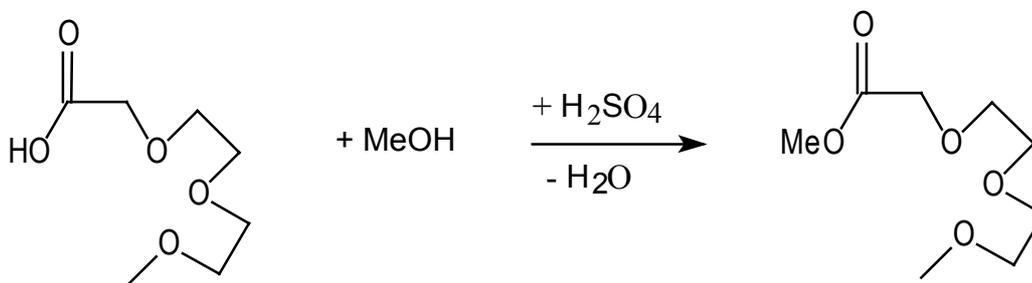
Dieselbe Epoxidvorstufe reagiert auch mit Grignard-Verbindungen (Gleichung 40).

**9**

Gleichung 40

Der chirale Alkohol **9** fällt als Racemat an.

Alkohol **2** machte die Synthese einer Estervorstufe notwendig. Der Methoxyester wurde durch eine einfache Veresterung mit Methanol in mässigen Ausbeuten (35%) aus einer Polyether-Carbonsäure erhalten (Gleichung 41).

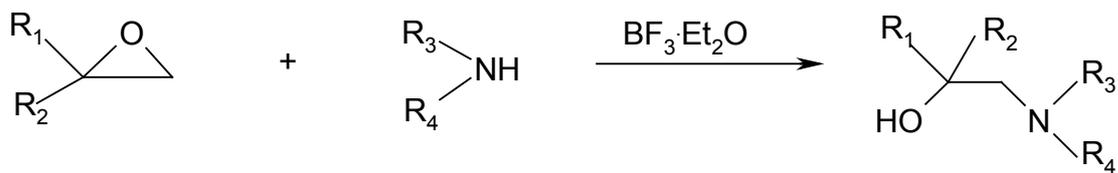


Gleichung 41

7.2. Synthese der Aminoalkohole

In dieser Arbeit wurden 1,1-Dimethyloxiran, 1-Ethyloxiran sowie Diethylamin und methylierte Derivate des Ethylendiamins eingesetzt. Die Oxiran-Spaltung wurde in jedem Fall durch Bortrifluorid-Etherat-Lösung katalysiert, da die Reaktionstemperatur nicht über dem Siedepunkt der jeweiligen (niedrigsiedenden) Amine liegen kann. Richtungsweisende Arbeiten wurden bereits 1952 von Archer unternommen [161]. Die gewählten Syntheserouten zeigt Gleichung (36-38).

Die Epoxidstufe liefert die Alkylgruppen R₁,R₂ in α -C-Position. Diese waren zwei Methylgruppen in Verbindung **7** bzw. eine Ethylgruppe und ein Proton in Verbindung **5,6**. Auch in Verbindung **5,6** sind zwei Methylgruppen möglich, jedoch wurde hier eine Reaktionsroute über 1-Ethyloxiran gewählt (Gleichung 42).



5: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

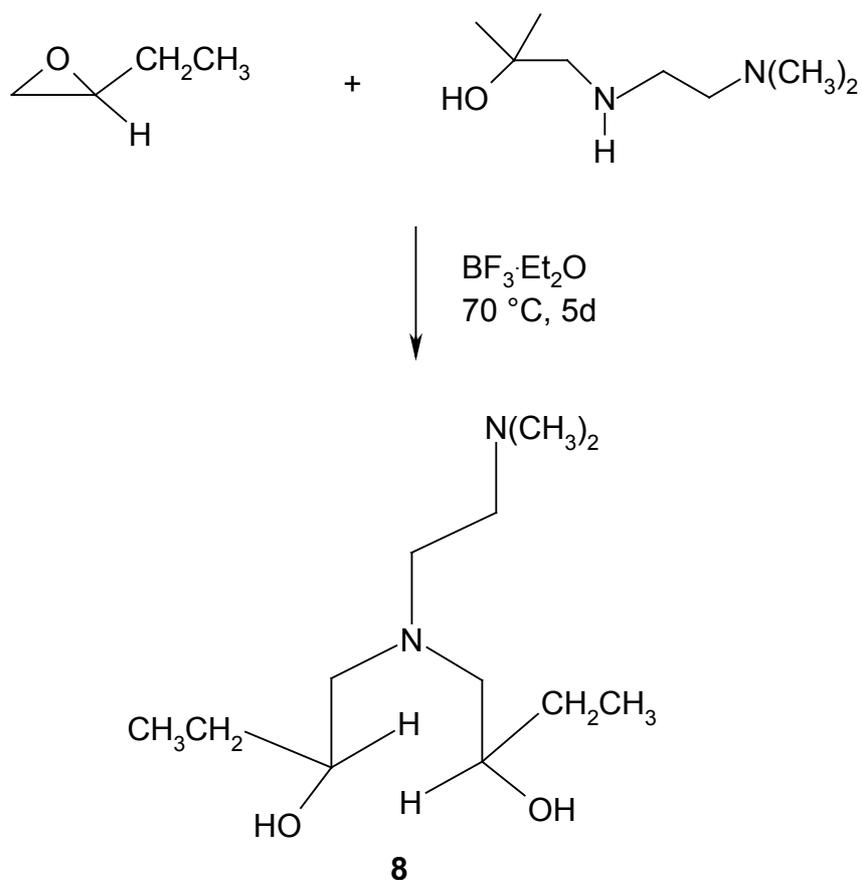
6: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_3 = \text{CH}_3$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

7: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_3$

Gleichung 42

Die Gruppen R_3, R_4 liefert das Amin-Edukt. Dabei wurden zwei Ethylgruppen bzw. eine Methyl- und eine Ethylendiaminogruppe eingesetzt.

Ligand **5** kann wiederum mit 1-Ethylloxiran umgesetzt werden und führt zu folgendem Liganden **8**, der über zwei Hydroxyfunktionen und zwei Aminofunktionen verfügt (Gleichung 43):

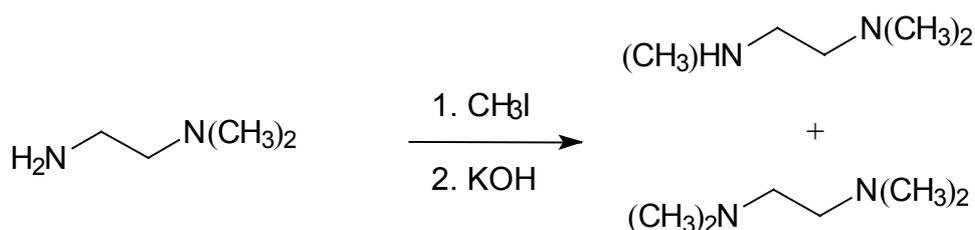


Gleichung 43

Die Aminoalkohole **5-8** sind in Ausbeuten über 90% nach einigen Tagen (5-10d) zu erhalten. Der Fortschritt der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt. Bei diesen Reaktionen kann allerdings das entsprechende Epoxid nicht zu 100% umgesetzt werden.

Die Synthese des 1,1,2-Trimethyl-Ethylendiamins ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Methylierung von Aminen ist literaturbekannt. So beschäftigt sich z.B. Enz [162] mit der Mehrfachmethylierung verschiedener Amine. Primär wird dabei Methyljodid eingesetzt, das zu Ammoniumsalzen führt. Anschliessend wird das Amin aus diesen Ammoniumverbindungen mit der Base KOH freigesetzt.

In dieser Arbeit wurde versucht, nach demselben Verfahren zu operieren. Die Methylierung von 1,1-Dimethyl-Ethylendiamin verläuft unübersichtlich und führt zu einem Gemisch aus tri- und tetramethyliertem Ethylendiamin (Gleichung 44).



Gleichung 44

Dieses Gemisch liess sich auch mit einer Destillationskolonne kaum trennen, da die Siedepunktdifferenz der unterschiedlich methylierten Amine bei ca. 1°C liegt.

Daher wurde für die Synthesen käufliches 1,1-Dimethyl-Ethylendiamin und 1,1,2-Trimethyl-Ethylendiamin eingesetzt.

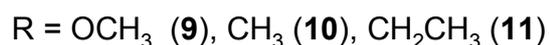
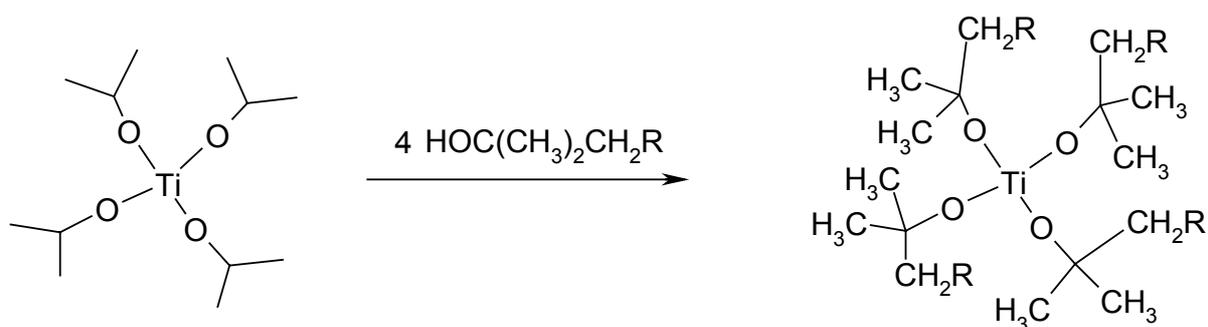
8. Synthese neuer Titan- und Tantalprecursoren

8.1. Eigene Ergebnisse

Das Konzept der chelatisierenden Koordination von Alkoholen zur kinetischen Stabilisierung der Precursoren wurde bei der Synthese von Titan- und Tantalprecursoren weiterverfolgt. Eine hohe Hydrolysestabilität kann dadurch erreicht werden, dass ein H_2O -Angriff am Metallzentrum durch Absättigung der Koordinationssphäre unterbunden wird.

Die Verwendung von Liganden des Typs **1**, bei denen das zur Alkoholfunktion α -ständige Kohlenstoffatom hochsubstituiert ist, sollte eine zusätzliche Abschirmung der polaren Ti-O-Bindung bewirken.

Der Etheralkohol $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ **1** kann mit Titantetraisopropylat $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bei 100°C zur Reaktion gebracht werden. Bei einem Ti/Ligand Verhältnis von 1:2 wurde ein Gemisch aus Mono- und Disubstitution erhalten. Verändert man dieses Verhältnis zu $\text{Ti}/\mathbf{1} = 1:4$ so wird die Reaktion eindeutig und es bildet sich quantitativ der Komplex (Tetra-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)Titan **9** sowie die entsprechende Menge Isopropanol (Gleichung 45).



Gleichung 45

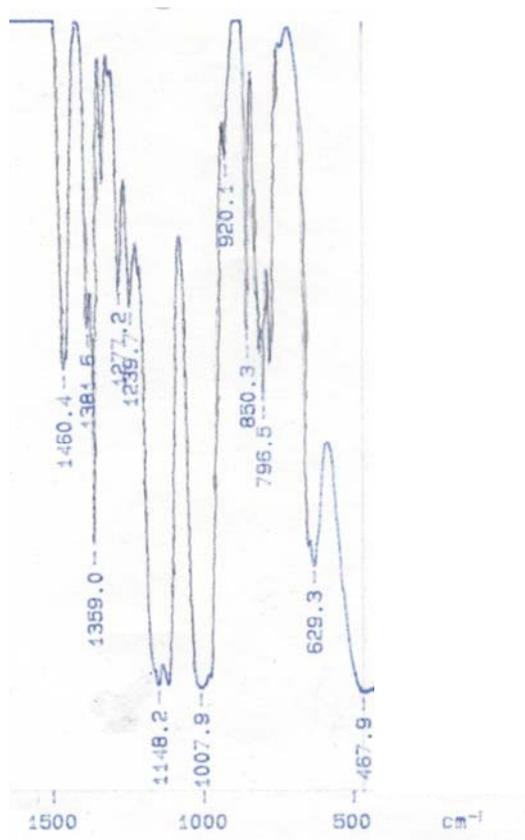
Zur Aufreinigung wird Komplex **9** im Vakuum destilliert (143 Torr, 63°C). Aufgrund der übersichtlichen Reaktion ist Komplex **9** in grossen Mengen (100g Masstab) erhältlich. Im Vergleich zum Ausgangskomplex Titantetraisopropylat zeigt sie eine

deutlich geringere Tendenz zur Hydrolyse. Dies wird in einem späterem Kapitel ausführlich geschildert.

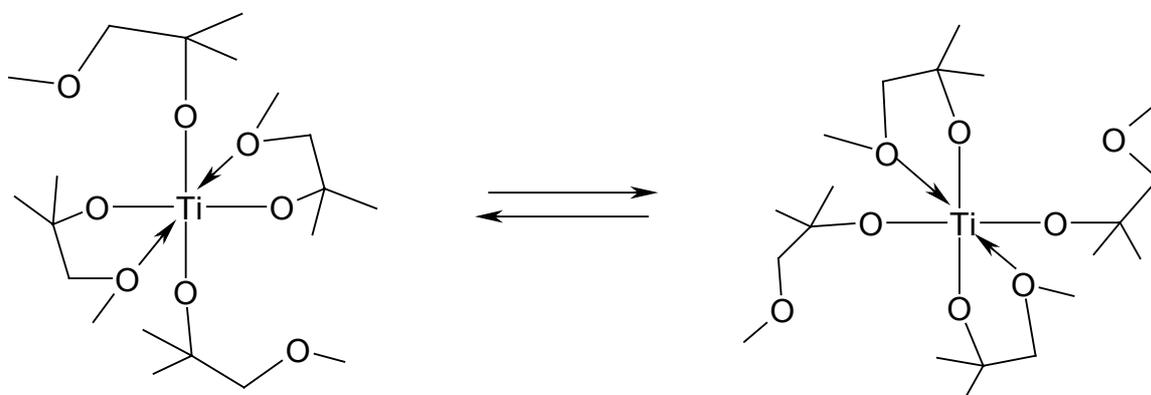
Es ist in der Literatur die Massenspektrometrie negativer Ionen bekannt [163]. Durch diese kann die Nuklearität anorganischer Verbindungen festgelegt werden. Falls man im Bereich der negativen Ionen keine Signale mehrkerniger Spezies findet, ist dies ein deutliches Anzeichen für nur mononukleare Spezies. Genau dies ist der Fall bei Verbindung **9**, die in der Gasphase monomer vorliegt (MS (CI neg.): $m/z = 459 [M^+]$; $416 [M^+ - C_3H_7]$; $373 [M^+ - 2 C_3H_7]$; $329 [M^+ - 3 C_3H_7]$).

Die Elementaranalyse ergab eine Zusammensetzung von Ti : Ligand 1:4, wodurch eine Sechsfachkoordination am Ti-Zentrum wahrscheinlich wird. In diesem Fall sollte sowohl eine koordinierte Ether- als auch eine freie Etherfunktion nachweisbar sein. Die NMR-Methode könnte eine solche Unterscheidung liefern unter der Voraussetzung einer statischen Situation bzw. eines nur langsamen Austausches der Positionen. Das Singulett bei 3,36 ppm würde man im 1H -NMR im Falle einer Chelatisierung des Liganden **1** doppelt erwarten. Doch selbst bei tiefen Temperaturen (1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, $-50^\circ C$): $\delta = 1,23$ (s, 24 H); 3,22 (s, 8 H); 3,36 (s, 12 H).) konnten keine zwei verschiedenen Etherpositionen nachgewiesen werden. Das gesamte Spektrum der Verbindung **9** ist von geringer Komplexität und besteht aus nur drei Signalen.

Jedoch zeigt das IR-Spektrum (Abbildung 19) des Komplexes **9** eine Aufspaltung der Methoxysignale (OMe-Streckschwingungen) bei $\nu = 1148$ und $\nu = 1142 \text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 19: IR-Spektrum der Verbindung **9**

Daraus kann man schliessen, dass dieser Komplex eine dynamische Koordination um das Ti-Zentrum aufweist (Abbildung 20), in der die 4 Etherpositionen sehr schnell austauschen.

Abbildung 20: Austausch der Etherpositionen in Verbindung **9**

Die Hinweise auf eine dynamische Koordination des Liganden haben zur Überlegung geführt, auf chelatisierende Reste am Alkohol gänzlich zu verzichten und diese durch entsprechende Alkylgruppen zu ersetzen bzw. den Ethersauerstoff durch eine Methylengruppe auszutauschen. Die Liganden sind entweder käuflich zu erwerben (**4**) oder lassen sich in grossen Mengen synthetisieren (**3**).

Der Alkohol **3** stellt eine Ausnahme dar, denn er besitzt keine Donorfunktion. Allerdings war eine Umstellung des Lösungsmittels zur Synthese der Verbindung **3** nicht notwendig. Ihr Alkylrest CH_2CH_3 weist dieselbe Kettenlänge auf wie der Donorrest OCH_3 in Alkohol **1**. Zudem wurde dieser nach der Barbier-Grignard-Methode dargestellt (Abbildung 21), d.h. Alkylhalogenid (in diesem Fall Propylbromid) und Carbonylkomponente (trockenes Aceton) werden gleichzeitig zugetropft.

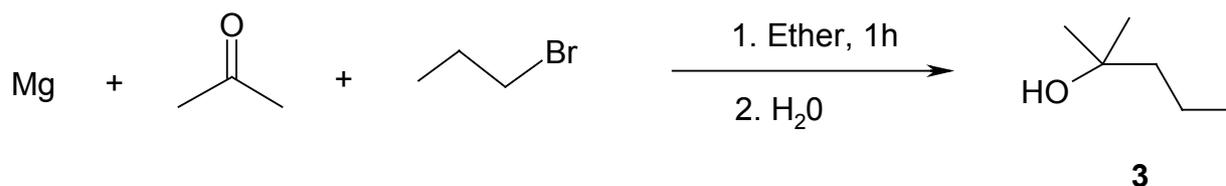


Abbildung 21

Ligand **4** (Abb.22) hat ebenso wie **3** einen unpolaren Rest, der allerdings um eine Methylengruppe kürzer ist. Die Liganden **1**, **3** und **4** sollten den Einfluss der Donorgruppe bzw. den unpolaren Kettenlängen auf die Flüchtigkeit und Hydrolysestabilität der angestrebten Titan- und Tantalprecursoren vergleichend aufzeigen.

Abbildung 22: Ligand **4**

Aus ökonomischen Gründen wurde zunächst der um eine Methylengruppe verkürzte Ligand **4** eingesetzt. Dieser Alkohol ist im Handel sehr günstig zu erhalten, während **3** sehr teuer ist und daher hergestellt werden muss. Die Reaktion mit Titanisopropylat führt nach der oben beschriebenen Methode (Gleichung 45) zu den homoleptischen Titanalkoxiden **10** und **11**. Die Alkoxide **9**, **10** und **11** erwiesen sich in ihrem Hydrolyseverhalten sehr gut, so dass sie auch in grösseren Verdampferanlagen ohne Probleme gehandhabt werden können.

Parallel zu den Synthesen von Titanprecursoren wurden Experimente zu Herstellung von entsprechenden Tantalalkoxiden durchgeführt. Die Hydrolyseanfälligkeit von Tantalcomplexen ist stark ausgeprägt durch die hohe Tendenz zur Ausbildung oktaedrischer Komplexe. Mit der Verwendung des Chelatliganden **1** sollte demnach ein Übergang von der dimeren Struktur des Ausgangskomplexes $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ in eine monomere möglich sein.

Es wurde auch in diesem Fall eine Alkoholyse von $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ mit Ligand **1** und **4** durchgeführt. Jedoch zeigte sich schnell, dass ein vollständiger Austausch der Ethoxid-Funktionen am Tantalethoxid nicht möglich ist. Vielmehr ist nur der Austausch von sechs EtO-Gruppen gelungen. Die neuen Verbindungen **12/13** zeigen im Massenspektrum der positiven Ionen nur Signale in einem Massenbereich, der auf Monomere schliessen lässt. Die Abbildung 24/25 zeigt die möglichen Monomere des Komplexes **12**. Die Ethoxid Gruppen können dabei im Oktaeder cis oder trans ständig stehen.

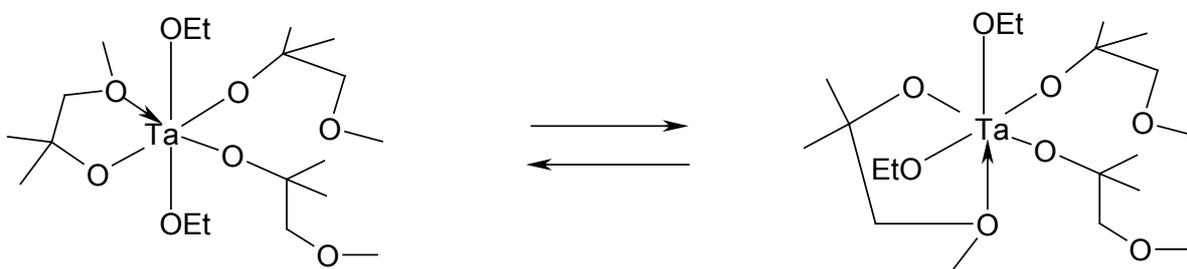


Abbildung 24/25: Gleichgewicht der möglichen Monomeren des Komplexes **12**

Die ^1H -NMR-Daten dagegen belegen mit hoher Wahrscheinlichkeit eine dimere Struktur für **12/13**. Die Methylenprotonen kommen im ^1H -NMR-Spektrum als zwei Quartetts zum Vorschein, was mit einer dimeren Struktur vereinbar ist. Ausserdem zeigt das Spektrum von **12** (Abbildung 23) zwei Tripletts für die Methyl-Protonen ($\delta = 1,11$ (t, 12 H); 1,28 (t, 12 H)) der EtO-Gruppen und zwei Singulets ($\delta = 1,14$ -1,16 (2s, 36 H); 1,19-1,25 (2s, 36 H)) für die Protonen der α -ständigen Methylgruppen der neuen Liganden **1** und **4**.

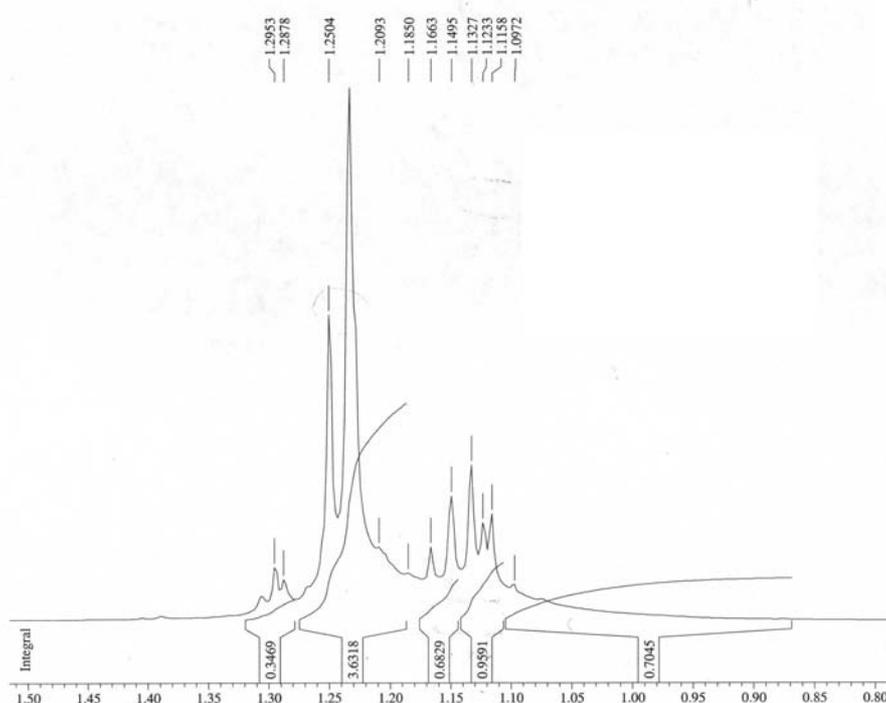
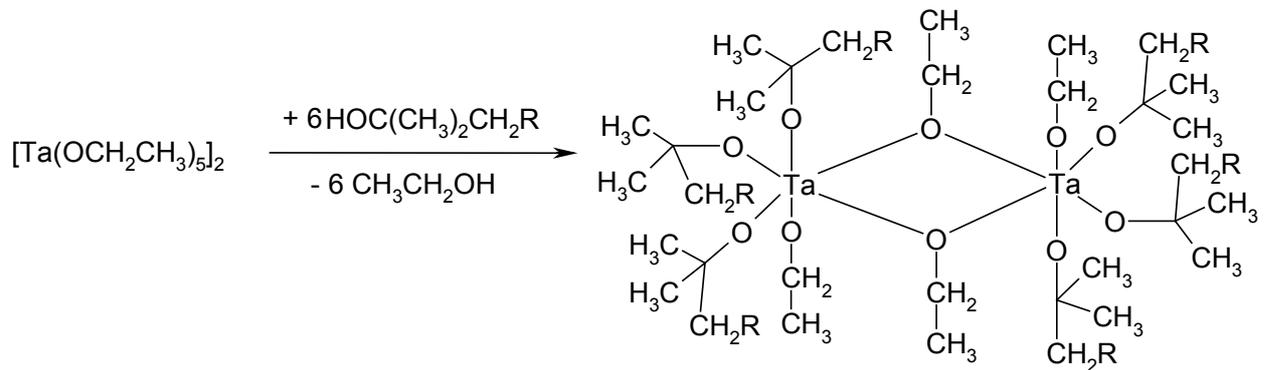


Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektrum der Methylgruppen in Verbindung **12**

Ein ^1H - ^{13}C gekoppeltes NMR-Spektrum unterstützt die Zuordnung dieser Methyl-Protonen.

So kann die Synthese der neuen Tantalprecursoren durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden.



R = OCH₃ (**1**), CH₃ (**4**)

12 / 13

Gleichung 46

Analog zum Komplex **9** ist im ¹³C-NMR-Spektrum kein Anzeichen für eine Koordination der Ethergruppen zu finden.

Eine endgültige Aussage, ob die Verbindungen **12 / 13** als Monomer oder Dimer vorliegen, ist jedoch bisher nicht möglich.

Alle hier synthetisierten Verbindungen wurden auf ihre Eignung, als Precursoren fungieren zu können, überprüft.

8.2. Hydrolyse-Experimente

Die neuen Titan-und Tantalprecursoren erweisen sich als hydrolysestabiler als bisher verwendete Komplexe dieser Metalle. Folgende Tabelle (Tabelle 14) zeigt das Hydrolyseverhalten an Luft auf.

Precursor	Hydrolyseverhalten an Luft
Titanisopropylat	Rauchende Flüssigkeit, sofortige Zersetzung
Ti(OR) ₄	Weissfärbung nach ca. 20 s
Ti(OR') ₄	Weissfärbung nach ca. 10 s
Ti(OR'') ₄	Weissfärbung nach ca. 10 s
Ta(OR) ₅	Weissfärbung nach ca. 20 s
Ta(OR'') ₅	Weissfärbung nach ca. 10 s

Tabelle 14: Hydrolyseverhalten der Titan-und Tantalprecursoren

Das Verhalten der Titan-Precursoren wurde ebenfalls in nassem THF untersucht. Dazu wurde eine Lösung des Precursors in Methylenchlorid mit nassem THF versetzt und der Trübungsgrad mit einem Turbidimeter zeitaufgelöst verfolgt.

Einen Vergleich der Hydrolysekurve von Titanisopropylat mit Ti(OR)₄ zeigt Abbildung 26.

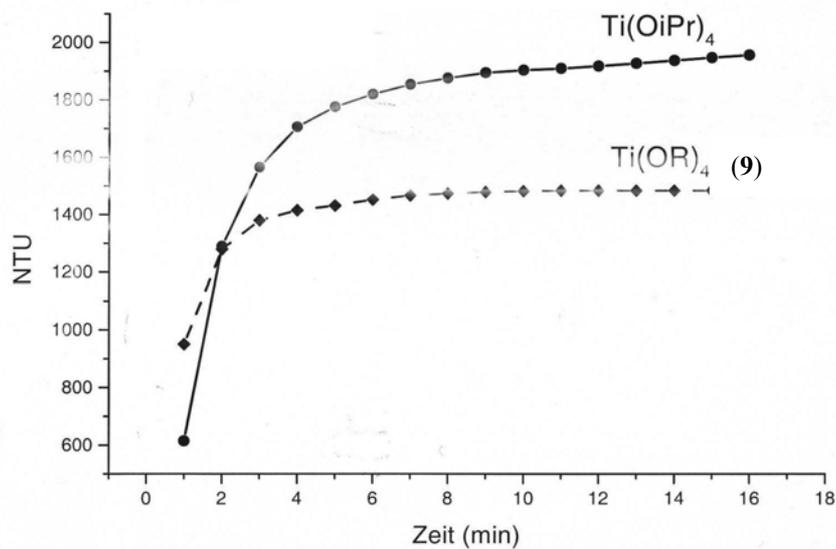


Abbildung 26: Hydrolysekurve von Titanisopropylat verglichen mit Titan-Komplex **9** (NTU = Number of Turbidity Units)

Die Diskussion der Hydrolysekurven ist schwierig, da sie mit einer relativ ungenauen Methode (z.B. unsicherer Startpunkt der Hydrolyse) bestimmt wurden. Die Verbindung **9** zeigt im NTU-Diagramm zu Hydrolysebeginn einen deutlich flacheren Verlauf. Auch erreicht sie früher ein Plateau, was auf eine niedrigere Hydrolyserate schließen lässt. Die Kurve der Verbindung **9** verläuft bei den letzten Messwerten deutlich flacher als im Fall des Titanisopropylats.

In jedem Fall lässt sich aber sagen, dass die neu synthetisierten Precursoren hydrolysestabiler als die verwendeten oder potentiellen Precursoren sind.

8.3. Zersetzungsexperimente mit Titan-und Tantalprecursoren

Die Zersetzungsexperimente wurden mit einer speziellen Zersetzungsapparatur durchgeführt, deren Heizeinheit ein Röhrenofen ist. Die Erhitzung der Precursoren erfolgte einfach über ein Ölbad oder ein Heizband. Die Zersetzungsprodukte wurden mit einer Kühlfalle im Vakuum aufgefangen (Abbildung 27).

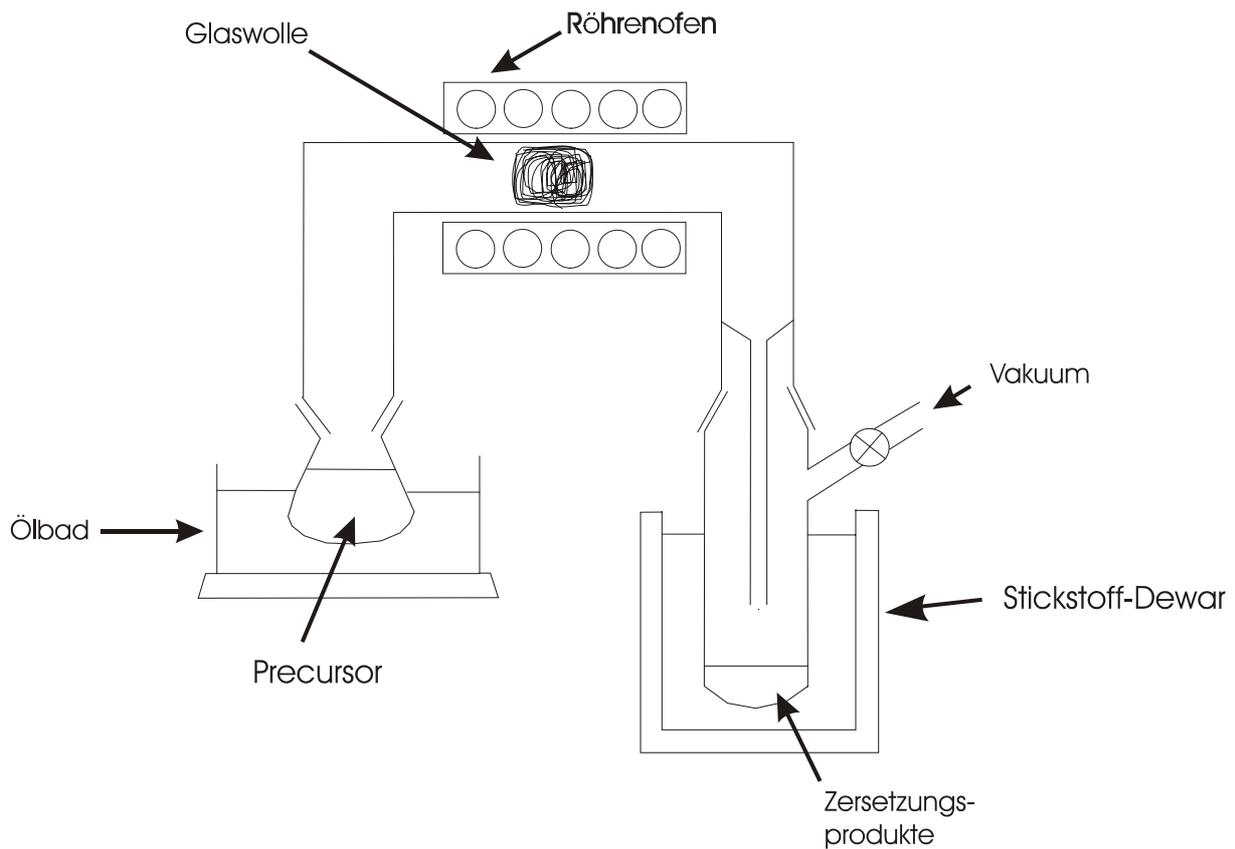


Abbildung 27: Zersetzungsapparatur mit Röhrenofen

1. Titan-Chelat-Alkoxid **9**:

Titan-Chelat-Komplexes **9** wird bei der oben beschriebenen Pyrolyse zu folgenden Produkten abgebaut:

1- Methoxy-2 Methyl-1Propen (Hauptprodukt) und Methylpropylether (Nebenprodukt) im Verhältnis 3:1.

Die folgenden Abbildungen (Abb. 28-30) zeigen die Resultate der GCMS-Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Titan-Chelat-Alkoxids. Deutlich sind im MS-Spektrum das Propen- ($M^+=86$, Retentionszeit 0,924min) und Ether-Derivat ($M^+=74$, Retentionszeit 0,869 min) zu erkennen.

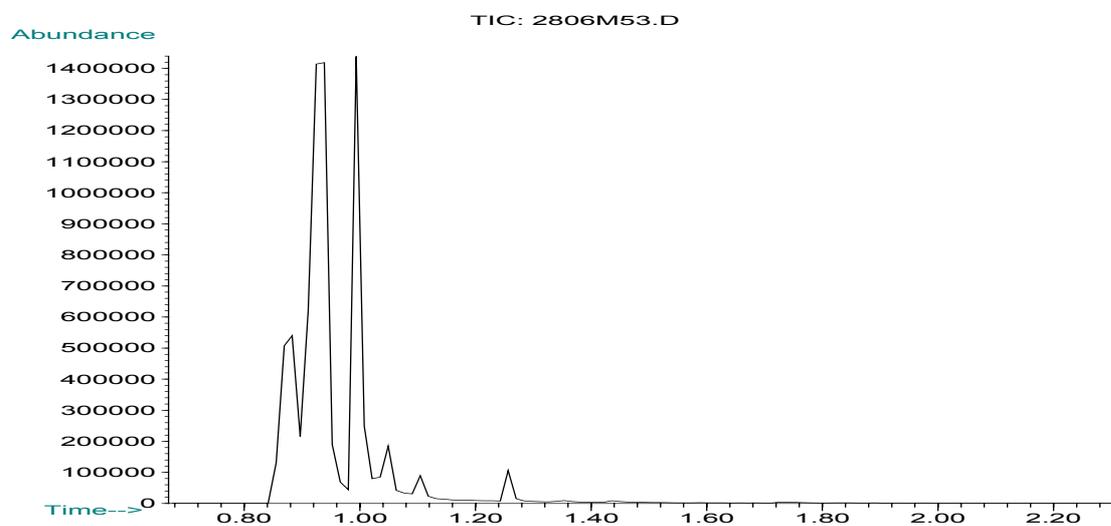


Abbildung 28: Gaschromatographische Untersuchung der Verbindung **9**

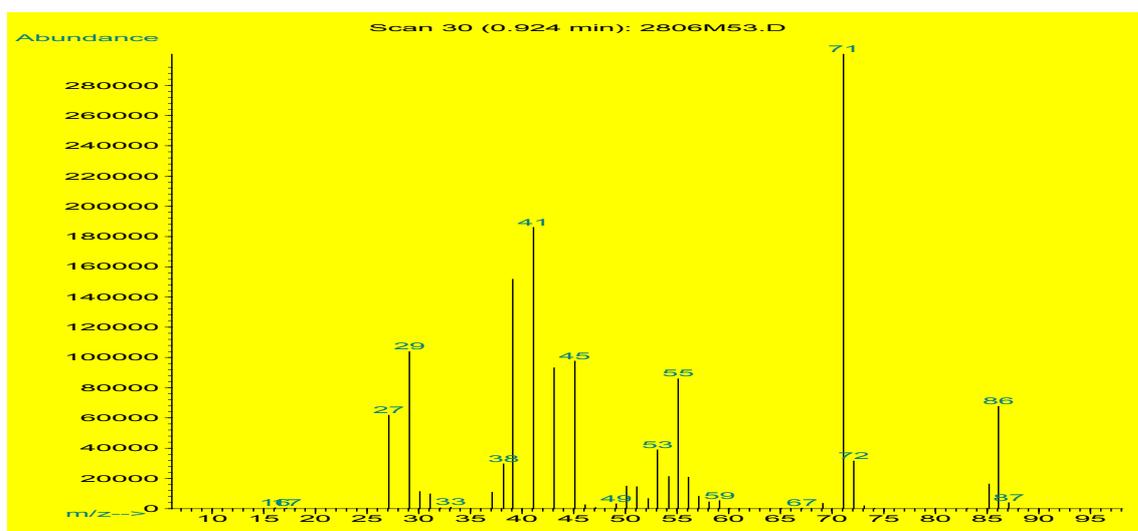


Abbildung 29: Massenspektrum der organischen Substanz bei der Retentionszeit 0,924 min.

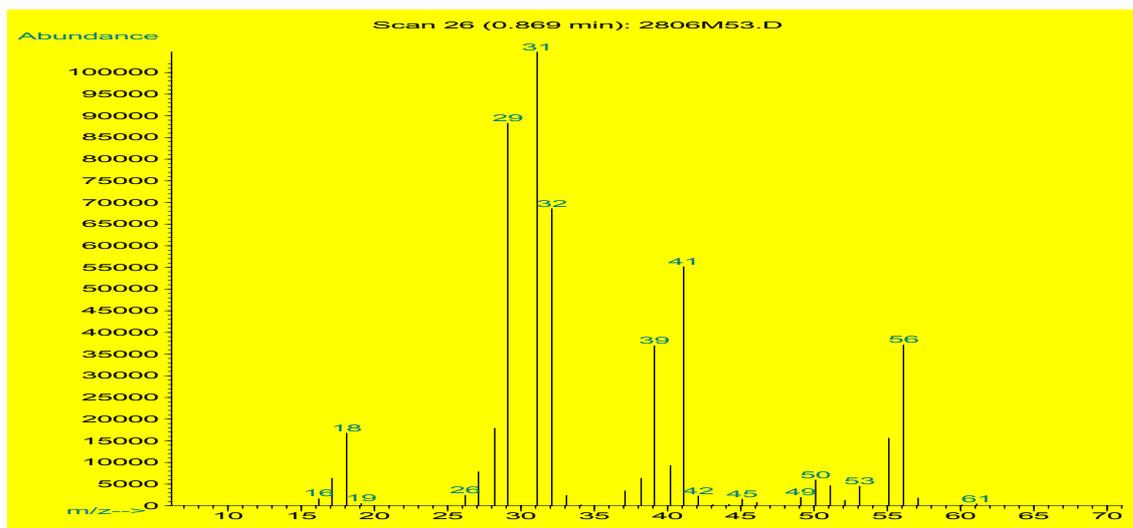
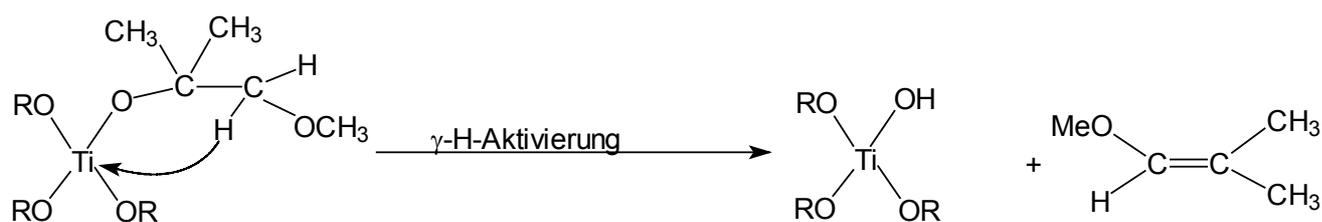


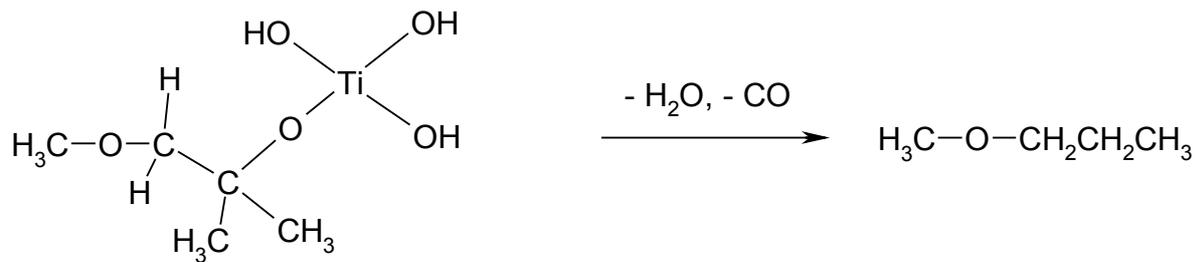
Abbildung 30: Massenspektrum der organischen Substanz bei der Retentionszeit 0,869 min.

Dies ist mit einer Abbaureaktion vereinbar, die über eine γ -H-Aktivierung verläuft (Gleichung 47).



Gleichung 47

Dieser Prozess wiederholt sich drei mal. Die Bildung des als Nebenprodukt identifizierten Methyl-n-Propylether lässt sich nach Gleichung 48 durch eine Kohlenmonoxid-Abspaltung durch einen radikalischen Mechanismus mit Methylgruppen-Wanderung aus einem der Zwischenprodukte erklären.



Gleichung 48

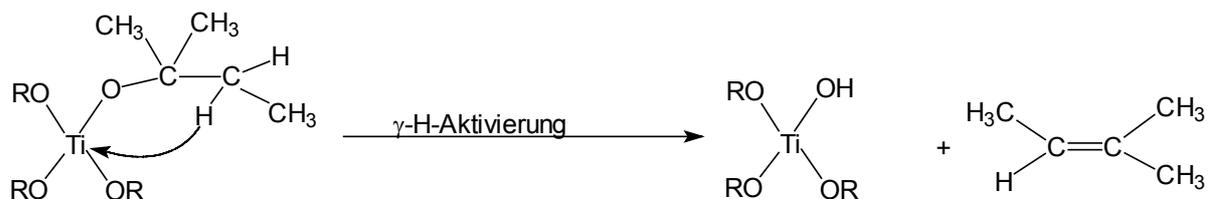
Das GCMS-Spektrum des Methylpropylethers ist eindeutig. Dieser Ether zersetzt sich im MS zu Methanol ($M^+ 32$) und Propen ($M^+ 42$) [164].

Zwar konnte das möglicherweise gebildete Kohlenmonoxid nicht nachgewiesen werden, aber es tritt beim Auftauen des Kondensats Blasenbildung auf, die auf die CO-Bildung hinweisen kann.

2. Titan-Alkoxid (10)

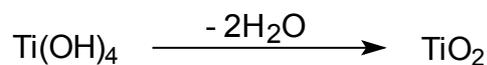
In diesem Fall findet man als Zersetzungsprodukte 2-Methyl-2-Buten (Hauptprodukt) und Propen (Nebenprodukt) im Verhältnis 75:1.

Wiederum findet eine γ -H-Aktivierung statt (Gleichung 49).



Gleichung 49

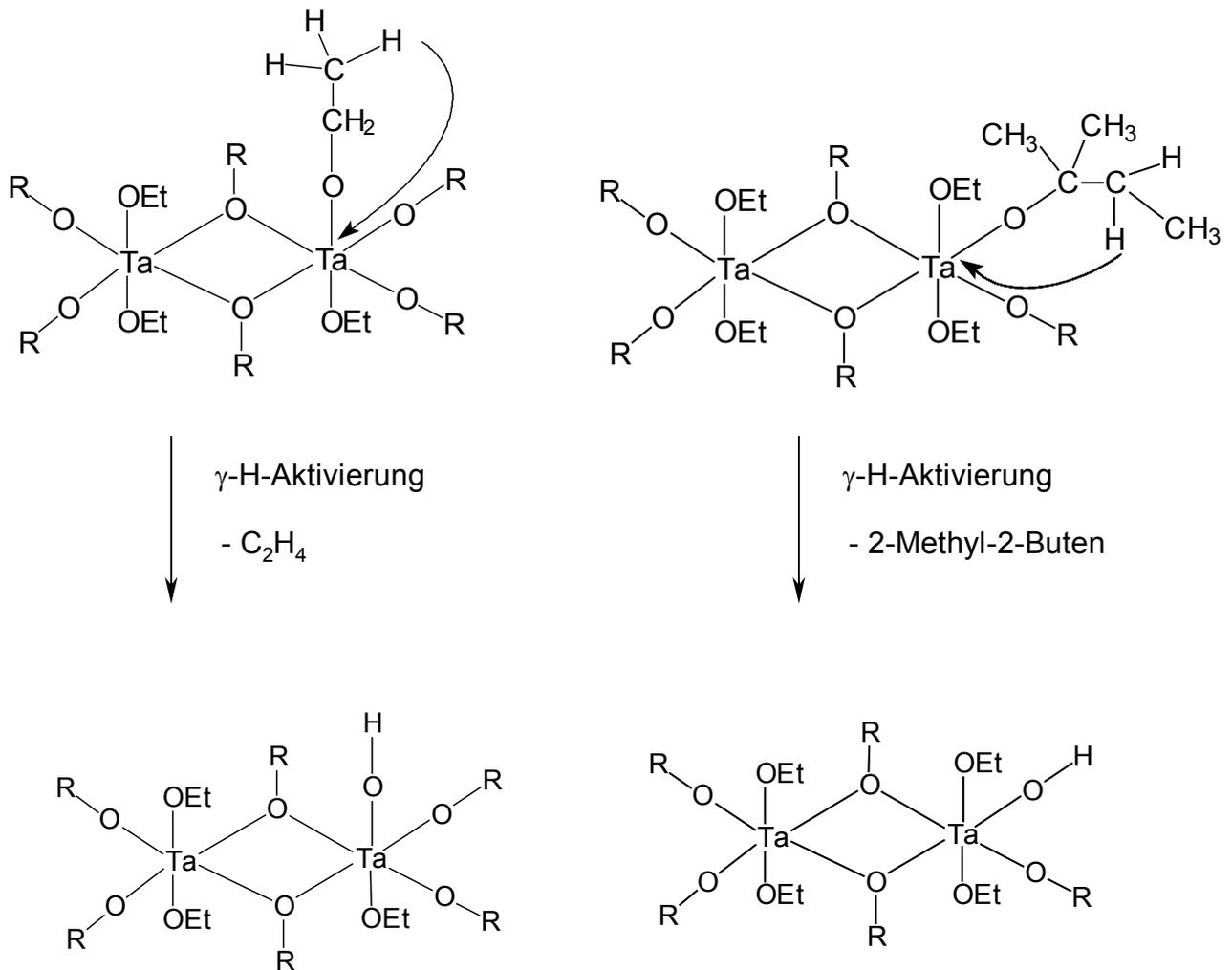
In beiden Fällen kann die Bildung des im CVD-Experiment gefundenen Titandioxids durch Wasserabspaltung von Hydroxozwischenstufen abgeleitet werden (Gleichung 50):



Gleichung 50

2. Zersetzung von Tantal-Alkoxid **13**

Auch das Tantal-Alkoxid mit nicht chelatisierenden Ligand wurde in der Zersetzungsapparatur untersucht. Die gefundenen Zersetzungsprodukte sind Ethen und 2-Methyl-2-Buten. Ersteres ist auf eine initiale γ -H-Aktivierung an den Ethylgruppen zurückzuführen, während die Chelatligand-Gruppe wie beim Titan-Chelat-Alkoxid **9** abgebaut wird (Gleichung 51-52).



Gleichung 51/52

8.4. Zusammenfassung der Zersetzungsexperimente

Die folgende Tabelle fasst die wichtigsten bei der Zersetzung beobachteten Produkte zusammen und zeigt die Siedepunkte der Precursoren im Überblick.

Verbindung	Zersetzungs-Produkte	Ligand	Siedepunkt / 10^{-3} mbar
Ti(OR) ₄ (9)	1Methoxy-2 Methyl-1Propen + Methylpropylether	(1)	138°C
Ti(OR') ₄ (10)	2Methyl-2Buten + Propen	(4)	105°C
Ti(OR'') ₄ (11)	nicht ermittelt	(2)	103°C
[Ta(OR) ₃ (OEt) ₂] ₂ (12)	nicht ermittelt	(1)	125°C
[Ta(OR') ₃ (OEt) ₂] ₂ (13)	2Methyl-2Buten + Ethen	(4)	90°C

Tabelle 15: Zusammenfassung der Zersetzungsexperimente

8.5. Thermisches Verhalten der Titan- und Tantalprecursoren bei TGA-Experimenten

Die Verbindung Ti(OC(CH₃)₂CH₂OCH₃)₂ (**9**) zeigt deutlichen Massenverlust schon bei ca. 80°C (Abbildung 31). Dies ist auf Verdampfung des Komplexes zurückzuführen.

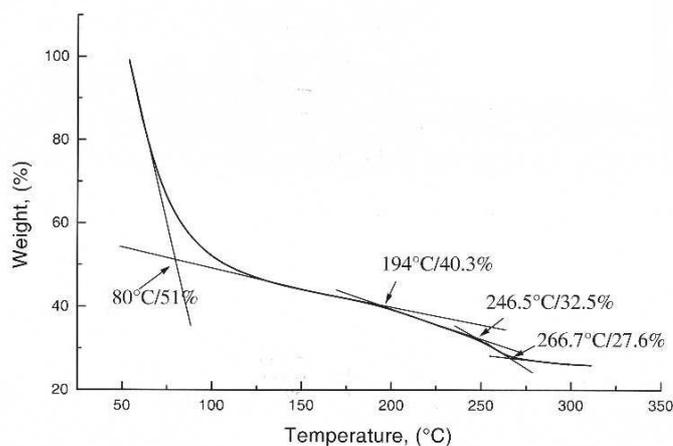


Abbildung 31: TGA-Diagramm der Verbindung 9

Die folgende Tabelle zeigt die einzelnen Zersetzungsschritte (Tabelle 16):

Eliminierungsreaktion	Berechneter Massenverlust	Verlust aus Grafik
Verdampfung des Komplexes	---	---
$460(M+) - 3 \cdot 86(\text{„Propen“}) - 3 \text{ Methan} = 154$	33,47	32,5
$460(M+) - 4 \cdot 86(\text{„Propen“}) = 116$	25,21	27,6

Tabelle 16: TGA-Fragmente der Verbindung **9**

Dagegen zeigt die Verbindung $[\text{Ta}(\text{OR})_3(\text{OEt})_2]_2$ (**13**) eine deutliche Zersetzung erst ab ca. 160°C (Abbildung 32). Dies ist wohl auf die erste Eliminierung einer Ethylgruppe zurückzuführen, zumal da erst ein sehr geringer Massenverlust zu verzeichnen ist.

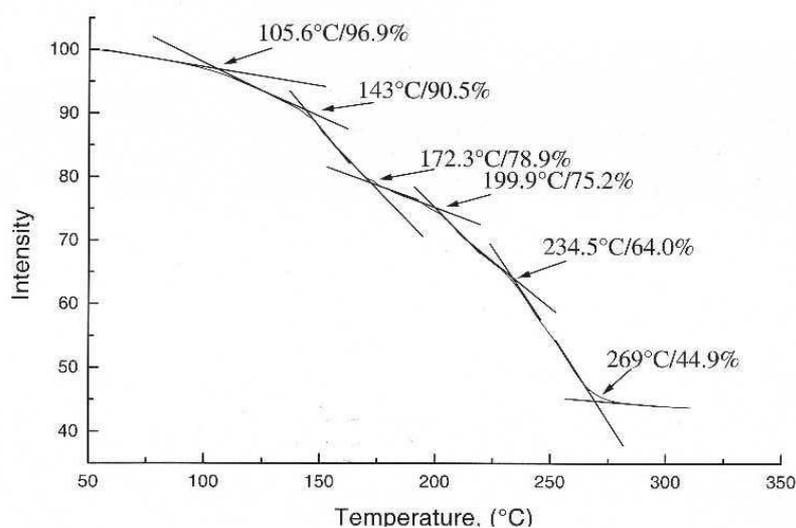


Abbildung 32: TGA-Diagramm der Verbindung **13**

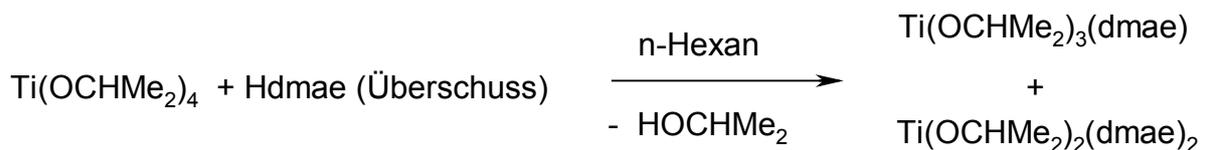
Eliminierungsreaktion	Berechneter Massenverlust	Verlust aus Grafik
1064-2*28(Ethen) =1008	94,74	96,9
1064-4*28(Ethen) =952	89,47	90,5
952 -4*70 („Buten“)= 672	63,15	64,0
952 -6*70 („Buten“)= 532	50	44,9

Tabelle 17: TGA-Fragmente der Verbindung 13

9. Aktuelle Forschung über Titan-und Tantalprecursoren

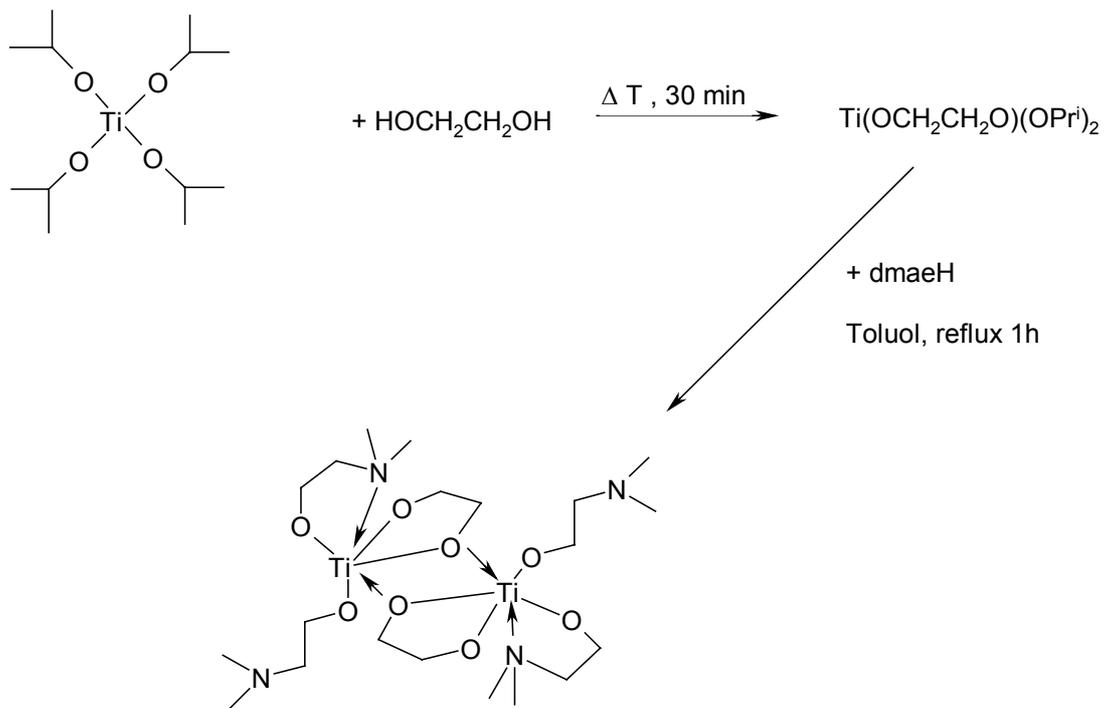
Auch bei den Titanprecursoren gibt es Modifikationen mit β -Ketoestern. Eine neue Titandiolat-Verbindung $\text{Ti}(\text{mpd})(\text{mdop})_2$ und ein dimeres Derivat $[\text{Ti}(\text{mpd})(\text{mdop})(\mu\text{-OMe})]_2$ wurde synthetisiert. Beide Verbindungen sind luftstabil und stabil in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Toluol. Sie sind auch thermisch stabil und hinterlassen keinen Rückstand bei einer Verdampfung bei 280°C . Die neuen Titankomplexe wurden als Precursoren bei der liquid-source MOCVD getestet. Verglichen mit kommerziellen Titanprecursoren, wie $\text{Ti}(\text{mpd})(\text{THD})_2$ und $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{THD})_2$, zeigten die neuen Titankomplexe eine viel höhere Abscheidungsrate der TiO_2 -Schicht (3-6 mal grösser) bei $400\text{-}475^\circ\text{C}$. Die abgeschiedene TiO_2 -Schicht erwies sich als eine kristalline Anatasphase mit einer glatten Oberflächenmorphologie und geringem Kohlenstoffanteil [165].

Es besteht die Gefahr der Vorreaktion zwischen $\text{Ti}(\text{OR})_4$ und anderen Precursoren in Multikomponenten-Lösungen. Daher werden modifizierte Alkoxide wie z.B. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{THD})_2$ und $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{dmae})_2$ [166, 167] als Alternativen zu $\text{Ti}(\text{OR})_4$ bei der liquid-iniection-MOCVD eingesetzt (Gleichung 53).



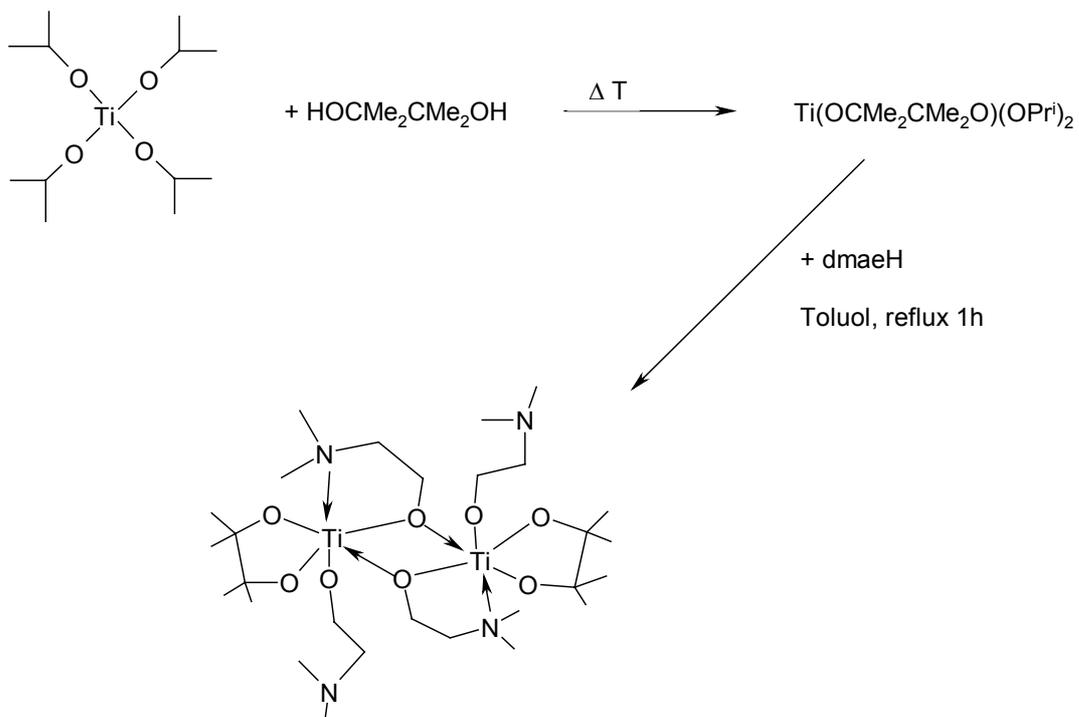
Gleichung 53

$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Schichten wurden durch liquid-iniection-MOCVD durch Anwendung eines β -Diketonat-Diolat-Komplexes $\text{Ti}(\text{mpd})(\text{THD})_2$ [168] abgeschieden. Neu sind gemischte Diolat-dmae Titankomplexe [169, 170, 171] als Variante für diese MOCVD-Technik, die in Gleichung (54) dargestellt sind.



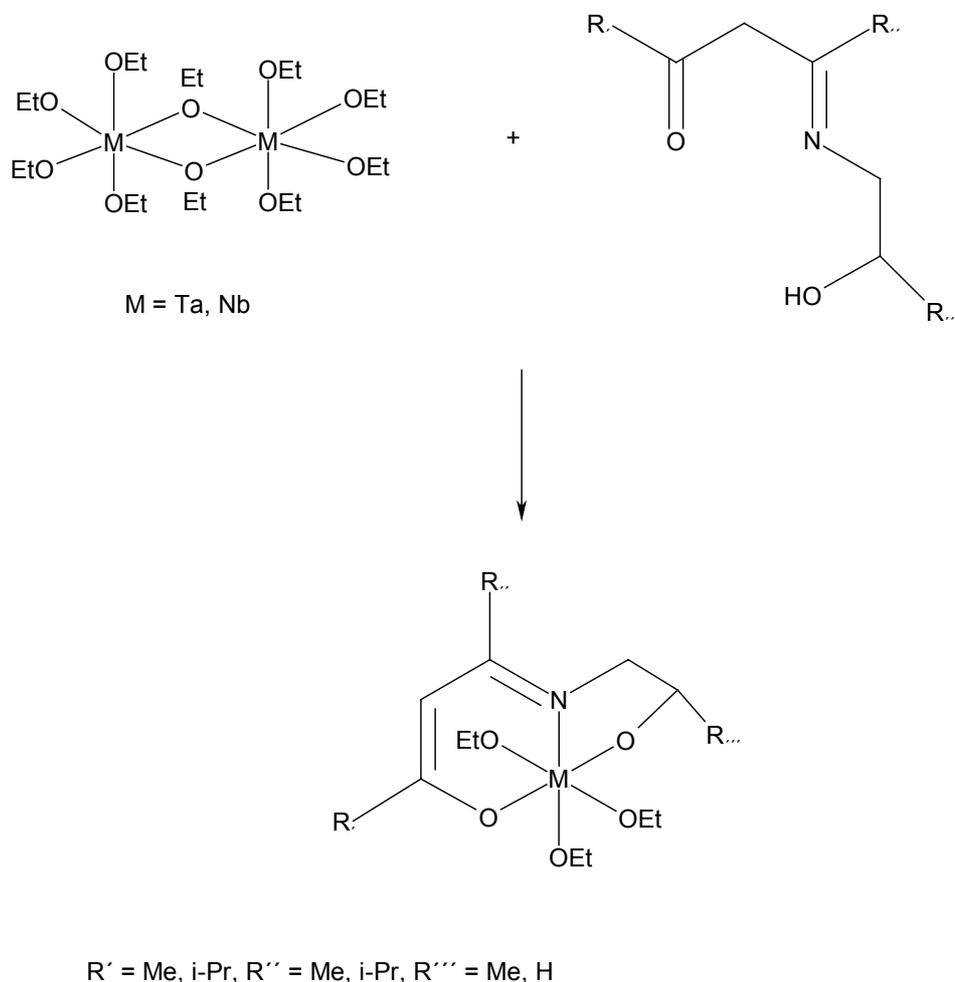
Gleichung 54

Dabei ist bemerkenswert, dass nur im Fall des Ethylenglykols der Diolat-Ligand verbrückend ist, während Pinakol terminal an das Titanatom gebunden ist (Gleichung 55).



Gleichung 55

Es wurden zudem auch neue N-Alkoxo- β -Ketoiminat-Komplexe des Niobs und Tantals als Precursoren beschrieben [172]. Gleichung (56) zeigt die Synthese dieser Verbindungsklasse, deren Struktur sich durch eine Vielzahl von organischen Resten leicht variieren lässt.



Gleichung 56

Für den Fall, dass alle Reste R-Methylgruppen sind, ergeben sich die höchsten Abscheideraten.

Insbesondere Perowskit-Materialien des Tantals wurden in letzter Zeit genauer untersucht. So konnten Kadokura et al. $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})]_2$ durch Reaktion von Tantaläthoxid mit $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})$ erhalten und massenspektrometrisch sehr gut charakterisieren [173].

10. Aluminiumalkoxide

10.1. Eigene Aluminiumprecursor-Ergebnisse

Die Synthesemöglichkeiten für die Herstellung von Aluminiumalkoxiden sind, wie in Kap. 5.1.3.4. beschrieben, vielfältig. In dieser Arbeit wurde jedoch der Reaktionsweg der Alkoholyse von Aluminiumisopropylat eingeschlagen, da die direkte Synthese aus Aluminiummetall mit folgenden Komplikationen verbunden ist:

1. langsame Reaktionszeiten des Aluminiums mit tertiären Alkoholen
2. die richtige Wahl der Korngrösse des Aluminiums
3. HgCl_2 als Katalysator erweist sich als schwierig
4. Komplizierte Aufreinigung der Produkte

Das Aluminiumisopropylat ist kommerziell relativ günstig erhältlich. Jedoch erweist sich die Synthese dieser Verbindung als sinnvoller, da sie dadurch v.a. in höherer Reinheit gewonnen werden kann.

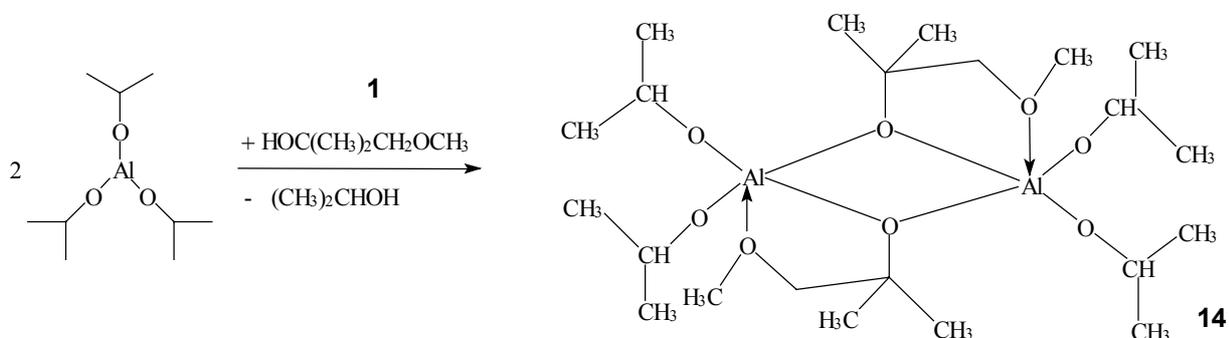
10.1.1. Synthese von (Mono-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)(Bis-Isopropanolato)-Aluminium (14)

Bei der Alkoholyse des Aluminiumisopropylats mit Alkohol **1** wird Isopropanol freigesetzt. Die Menge des Isopropanols deutet jedoch nicht auf einen vollständigen Austausch hin. Auch nach Vergrößerung des Ligandenüberschusses lässt sich das Gleichgewicht nicht vollständig in die Richtung eines homoleptischen Produkts verschieben.

Die Elementaranalyse und die spektroskopischen Befunde bestätigen diese Vermutung. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum das Vorhandensein beider Ligandgruppen Isopropanol : **1** im Verhältnis von 2:1 an. Die massenspektrometrische Analyse weist Fragmente aus, die auf einen dimeren Komplex schliessen lassen. Schliesslich beweist die Röntgenstrukturanalyse von **14**, dass

zwei Liganden die Brückenpositionen (analog zu den Tantalkomplexen **12** / **13**) in einem dimeren Komplex besetzen.

Daher lässt sich nach Gleichung 57 die Alkoholysereaktion wie folgt formulieren:



Gleichung 57

10.1.2. Strukturdiskussion von (Mono-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)(Bis-Isopropanolato)-Aluminium (**14**)

Die Bindungslängen der Al-O-Bindungen weichen nicht stark von literaturbekannten Bindungsabständen ab (Tabelle 18). Jedoch wird deutlich, dass die μ -O-Bindungen in Brückenposition und die chelatisierende Al-O-Bindung mit Werten um 185 pm bzw. 214 pm etwas länger sind als die Al-O-Bindung der Isopropylatreste.

Al1	-	O1	188.32(15)
Al1	-	O3	183.96(15)
Al1	-	O5	170.78(17)
Al1	-	O6	172.22(16)
Al1	-	O4	214.03(15)

Tabelle 18: Bindungslängen [pm] in Verbindung 14

Abbildung (33) zeigt die Kristallstruktur und die Bindungswinkel des dimeren Aluminiumkomplexes 14. Die Bindungswinkel sprechen für eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung der zwei Aluminiumatome. Man findet einen nahezu idealen 120° -Winkel in den Pyramidenebenen, während das Quadrat – beschrieben durch die zwei Aluminiumatome und die Brücken-Sauerstoffatome – leicht verzerrt ist.

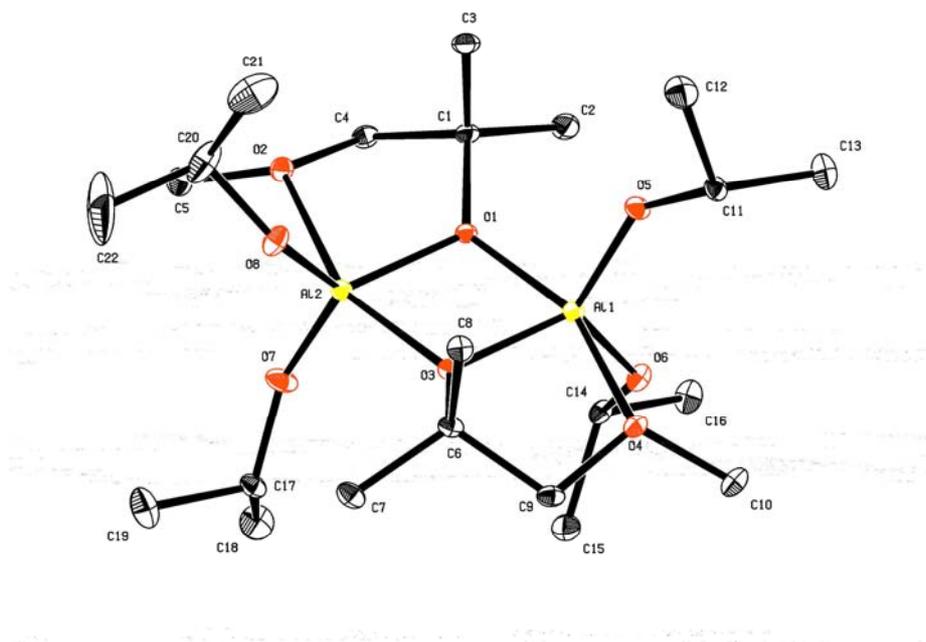


Abbildung 33: Kristallstruktur von Verbindung 14

Bindungswinkel [°]

O2	-Al2	-O3	155.58(7)
O1	-Al2	-O7	113.78(8)
O1	-Al2	-O8	123.53(8)
O7	-Al2	-O8	121.39(9)
Al1	-O1	-Al2	102.97(7)
Al1	-O3	-Al2	102.17(7)

Zu Abbildung 33: Bindungswinkel von Verbindung **14**

Ein ähnliches Strukturmotiv findet sich in der Verbindung $[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ [176] (Abbildung 34).

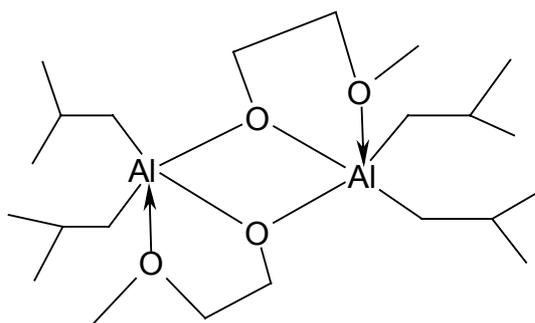


Abbildung 34: Struktur von $[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$

Die Al-O-Bindung in der Brücke hat die Länge 184 pm und ist somit mit der Verbindung **14** vergleichbar. Die chelatisierende Bindung weist eine Länge von 198 pm auf und ist also etwas kürzer als in **14**. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Isobutyl- bzw. Isopropylgruppen.

Nun gibt es neben $[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ auch die Strukturen $[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ und $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ [176]. Die Geometrie um das Aluminiumatom ist in diesen Verbindungen eine verzerrte trigonale Bipyramide. Trotz ihres höheren sterischen Anspruchs [179] der tert-Butyl- ($\theta = 126^\circ$) und iso-Butyl-Gruppen ($\theta = 108^\circ$) verglichen zu dem von Methylgruppen ($\theta = 90^\circ$) sind die Butylgruppen-Derivate in ihren Gesamtstrukturen sehr ähnlich zu dem

Methylgruppen-Derivat [180]. Der einzig signifikante Unterschied zwischen diesen drei Strukturen ist das Ausmass der axialen Al-O_(ether) Wechselwirkung. In den Verbindungen [(^tBu)₂Al(μ-OCH₂CH₂OMe)]₂ und [Me₂Al(μ-OCH₂CH₂OMe)]₂ ist diese Wechselwirkung stärker als die gewöhnlicher Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen (190-202 pm) [181]. Jedoch ist diese Wechselwirkung deutlich schwächer als in [(^tBu)₂Al(μ-OCH₂CH₂OMe)]₂ (Al-O-Abstand: 274 pm). In dem Aluminiumalkoxid (**14**) beträgt der Ether Al-O-Abstand 214 pm und zeigt, dass er kürzer ist als in diesen drei Beispielen. Dies lässt sich wohl auf die zwei Methylgruppen am α-C zurückführen, da dies wahrscheinlich eine höhere Ringspannung im AlO₂C₂-Ring erzeugt. Das Ausmass der axialen Al-O_(ether) -Wechselwirkung ist von dem sterischen Anspruch des Aluminiumalkyls abhängig und variiert nur wenig bei Verbindungen mit Aluminiumalkyl-Substituenten, die sterisch weniger anspruchsvoll als iso-Butyl sind. Dies führt zu der Annahme, dass der Al-O-Abstand von folgenden Faktoren abhängt:

- Der Ringspannung in dem AlO₂C₂-Ring
- Dem p-Charakter der axialen Umgebung um das Aluminium [182]
- Dem trans-Einfluss des verbrückenden Alkoxid-Liganden [183]

Bei Verbindungen, die Aluminiumalkyl-Substituenten besitzen, welche grösser als iso-Butyl sind, ist die Ether-Al-O-Wechselwirkung klar durch die sterische Abstossung zwischen der MeO-Gruppe und den zwei Alkylsubstituenten am Aluminium beeinflusst.

Auch ²⁷Al-NMR-Spektroskopie an **14** konnte die Fünffach-Koordination am Aluminium-Zentralatom zeigen. Die chemische Verschiebung von δ = 86,93 entspricht literaturbekannten Aluminiumkomplexen, bei denen ein Aluminiumzentrum mit trigonal-bipyramidaler Konfiguration vorliegt.

10.1.3. Synthese von (Bis-1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol)(Mono-Isopropanolato) –Aluminium (15)

Um ein monomeres Alkoxid zu erhalten, wurde hier zunächst die Darstellung über elementares Aluminium und Quecksilber(II)chlorid-Katalyse durchgeführt.

Es zeigte sich jedoch schnell, dass dies nicht möglich ist. Die Kristallstrukturanalyse des Produkts zeigte, dass nur ein Chlorokomplex (**15a**) des entsprechenden Alkoxids **15** erhalten wurde (Abbildung 35). Dadurch wurde u.a. klar, dass es offensichtlich unmöglich zu sein scheint, aufgrund der sterischen Ansprüche des Chelatliganden am Aluminiumatom alle drei Liganden anzubringen.

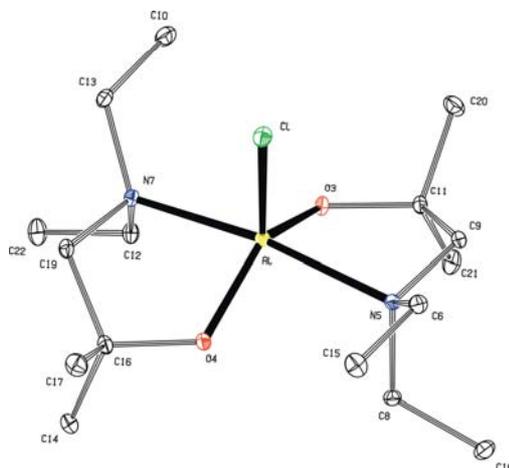


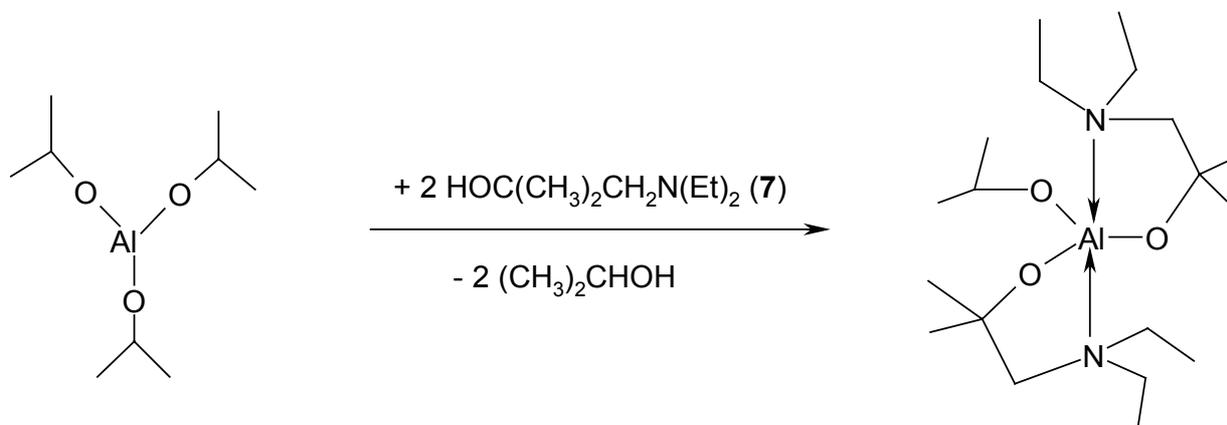
Abbildung 35: ORTEP-Zeichnung des Chlorokomplexes **15a**

Daher wurde auch zur Darstellung dieser metallorganischen Verbindung zu frisch bereiteten Aluminiumisopropylat der Ligand 1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol **7** im Überschuss eingesetzt. Die freigesetzte Isopropanolmenge ist deutlich höher als im Fall der Synthese des Alkoxids **14**. Die weitere Analyse zeigt jedoch, dass auch hier kein homoleptischer Komplex dargestellt werden kann.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt noch ein deutliches Signal für Isopropoxy-Gruppen. Auch die Elementaranalyse widerlegt einen vollständigen Austausch. Letztendlich konnte durch die Röntgenstrukturanalyse belegt werden, dass es sich um einen monomeren Komplex handelt, der noch eine Isopropoxy-Gruppe enthält. Diese monomere Verbindung unterliegt wahrscheinlich ebenfalls den bei Aluminiumalkoxiden bekannten Ageing-Phänomen (Kapitel 5.1.3.4.2.), da sich die Massenspektren von frischem und gealtertem Produkt unterscheiden.

Das frische Alkoxid ist laut Massenspektrum monomer und es wird ein Molmassenpeak ($m/z = 347 [M^+]$) gefunden. Dagegen findet man bei demselben Alkoxid nach ca. 3 Monaten auch sehr hohe Massenanteile (> 1000), die eventuell auf eine oligomere Struktur schliessen lassen.

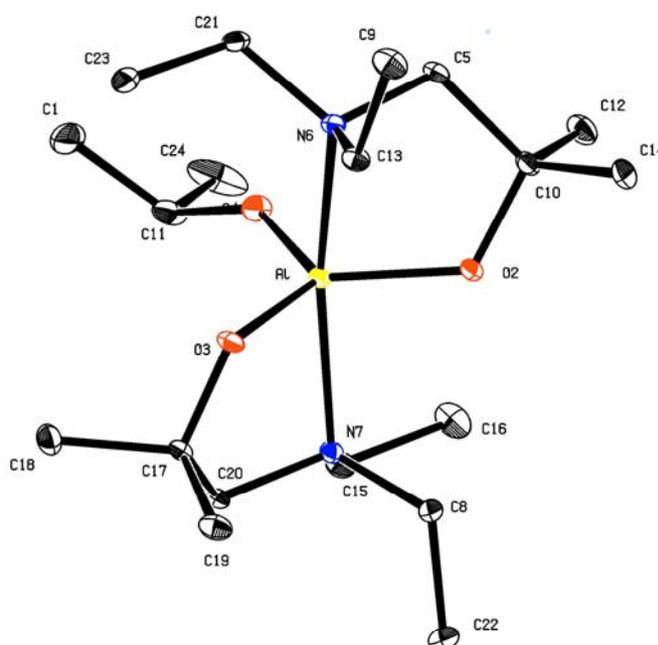
Daher kann die Darstellung von (Bis-1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol)(Mono-Isopropanolato) –Aluminium **15** wie folgt beschrieben werden (Gleichung 58):



Gleichung 58

10.1.4. Strukturdiskussion von (Bis-1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol)(Mono-Isopropanolato) –Aluminium (**15**)

Die folgende Abbildung (Abbildung 36) zeigt die monomere Kristallstruktur der Verbindung **15**.

Abbildung 36: Kristallstruktur der Verbindung **15**

Die chelatisierenden Aluminium-Stickstoff-Bindungen sind erwartungsgemäss länger als die Al-O-Bindungen. Auch hier liegt eine verzerrt trigonal-pyramidale Koordination des Aluminiums vor. Tabelle 19 zeigt die Bindungslängen und Bindungswinkel dieser Verbindung.

Bindungslängen [pm]			Bindungswinkel [°]			
Al	-O2	175.62(12)	O2	-Al	-O3	126.66(6)
Al	-O3	174.76(13)	O2	-Al	-O4	114.18(6)
Al	-O4	172.24(13)	O2	-Al	-N6	82.81(5)
Al	-N6	215.15(14)	O2	-Al	-N7	89.49(5)
			O3	-Al	-N6	90.75(5)
Al	-N7	217.24(14)	O3	-Al	-O4	119.08(6)
			O3	-Al	-N7	83.43(5)
			O4	-Al	-N6	93.92(6)
			O4	-Al	-N7	101.10(6)
			N6	-Al	-N7	164.89(5)

Tabelle 19: Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **15**

Es können keine anderen literaturbekannten monomeren Aluminiumalkoxide zum Vergleich herangezogen werden. Jedoch sollen hier die Verbindung $[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ und $[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ [176] näher betrachtet werden. Im Gegensatz zum iso-Butyl-Derivat zeigt das tert-Butyl-Derivat weder intra- noch intramolekulare Assoziation mit Aluminium. Das iso-Butyl-Derivat $[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ liegt als Dimer mit signifikanter intramolekularer Wechselwirkung vor, obwohl die Al-N-Bindungen (234 pm) deutlich länger sind als sie typischerweise für Lewis-Säure-Base-Addukte angegeben werden (194-210 pm). Auch in der monomeren Verbindung **15** sind diese Abstände mit 215-217 pm deutlich länger. Im Unterschied zu Ether-Al-O-Wechselwirkungen ist die Al-N-Wechselwirkung stark von dem sterischen Anspruch der Aluminiumalkyl-Substituenten abhängig. Auch in Verbindung **15** liegt ja durch die zweifache Bindung des sterisch gehinderten

Aminoalkohols starker sterischer Anspruch vor. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass ein höherer sterischer Anspruch am Aluminium die Chelatringgröße anwachsen lässt. Dies kann ein Argument für die relativ lange Al-N-Bindung sein.

Die Bindungswinkel der Verbindung **15** zeigen deutlich verzerrt trigonal bipyramidale Struktur. Dies ist auf die ein unsymmetrisches Molekül erzeugende Isopropoxy-Gruppe zurückzuführen.

Das ^{27}Al NMR zeigt auch hier mit $\delta = 67,67$ einen für fünffach koordinierte Aluminiumkomplexe typischen Wert.

10.2. Physikalische Daten neuer literaturbekannter Aluminiumalkoxide

Die folgende Tabelle (20) zeigt einige neue Aluminiumalkoxide. Bei ihnen handelt es sich um gemischte Alkyl-Aluminium-Alkoxide, bei denen manche interessante Schmelzpunkte aufweisen. Der Schmelzpunkt liegt im Allgemeinen niedriger, wenn der Alkoxidrest längerkettig oder stark verzweigt ist.

Precursor	Schmelzpunkt
$[\text{Me}_2\text{AlOCH}_2\text{CH}^i\text{BuNMe}_2]_2$ [174]	138°C
$[\text{Me}_2\text{AlOCH}_2\text{CH}^e\text{tNMe}_2]_2$ [174]	134°C
$(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\text{O}-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ [175]	205-207°C
$(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\text{OCH}_2-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ [175]	143-145°C
$(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\text{O}-8-\text{C}_9\text{H}_6\text{N})$ [175]	89-91°C
$(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\text{OCH}_2-8-\text{C}_9\text{H}_6\text{N})$ [175]	118-120°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu-\text{O}-8-\text{C}_9\text{H}_6\text{N})]_2$ [175]	89-91°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]_2$ [176]	123-125°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]_2$ [176]	76-78°C
$[\text{Et}_2\text{Al}(\mu-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]_2$ [176]	38-40°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^n\text{Bu})]_2$ [176]	< 25°C
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^n\text{Bu})]_2$ [176]	< 25°C

$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ [176]	146-148°C
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ [176]	85-87°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-O}^n\text{Bu})_2]$ [176]	90-92°C
$[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-O}^n\text{Bu})_2]$ [176]	134-135°C
$[\text{Et}_2\text{Al}(\mu\text{-O}^n\text{Bu})_2]$ [176]	Destillierbar
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ [176]	97-100°C
$[(^i\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ [176]	98-102°C
$[\text{Et}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ [176]	82-84°C
$[\text{H}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ [176]	173-176°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ [176]	178-181°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ [176]	188-191°C
$[\text{Al}\{(\mu\text{-OEt})_2\text{AlMe}_2\}_3]$ [177]	162-165°C
$[\text{Al}\{(\mu\text{-OEt})_2\text{AlEt}_2\}_3]$ [177]	124-127°C
$[\text{Al}\{(\mu\text{-OEt})_2\text{Al}^i\text{Bu}_2\}_3]$ [177]	Viskoses Öl
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)_2]$ [86]	144-146°C
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ [86]	110-112°C
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OMe})_2]$ [86]	77-79°C
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]$ [86]	109-111°C
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]$ [86]	182-184°C
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OEt})_2]$ [86]	86-88°C
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_3\text{-2-OMe-4-Me})_2]$ [86]	242-244°C
$(^t\text{Bu})_3\text{Al}[\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]$ [178]	84-87°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ [178]	143-145°C
$[(^t\text{Bu})_2\text{Al}(\mu\text{-O}^n\text{Pr})_2]$ [178]	248-250°C (sublimiert)

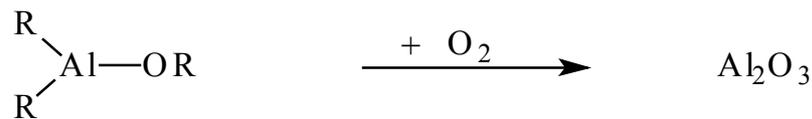
Tabelle 20: Gemischte Alkyl-Aluminium-Alkoxide

betragen), während der Winkel in einem Fünfring Al-O-C-C-O 108° ist. Diese Werte können als Annäherung an den idealen Wert von 90° , wie er in einer trigonal bipyramidalen Struktur erreicht wird, betrachtet werden.

In einem Sechsring wird der MeO-Substituent näher an die Aluminiumalkyl-Gruppen gedrückt, was zu erhöhter sterischer Abstossung und so zu einer längeren Al-O_(Ether) Wechselwirkung führt.

Interessant ist ebenfalls die direkte Proportionalität des Al-X-Al-Winkels zu dem sterischen Anspruch des Alkyliganden in Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $[R_2Al(\mu-X)]_2$ [185].

Folgendes Schema (10) verdeutlicht die Faktoren, die z.Z. bei der MOCVD von Aluminiumoxid eine Rolle spielen:



Schema 10: Aktuelle Prozesse bei der Abscheidung mit Aluminiumprecursoren

Die Abwesenheit von Sauerstoff während des CVD-Prozesses ist ein wichtiger Parameter. Daher ist die Synthese reiner Aluminiumalkoxide ohne Alkylgruppen notwendig. Auch lassen sich hier höhere Flüchtigkeiten und grössere Hydrolysebeständigkeit erwarten.

11. Barium - Alkoxide

11.1. Eigens hergestellte Barium-Alkoxide

Eine weitere Säule für die Abscheidung von Bariumtitanatschichten stellt die Bereitstellung flüchtiger Ba-Verbindungen dar. Zu Beginn der Arbeit war eine vielversprechende Verbindung bekannt (Abbildung 35), die aufgrund der vorhandenen Chelatliganden ausreichende Flüchtigkeit aufweist.

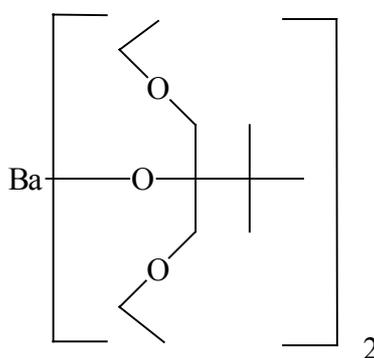


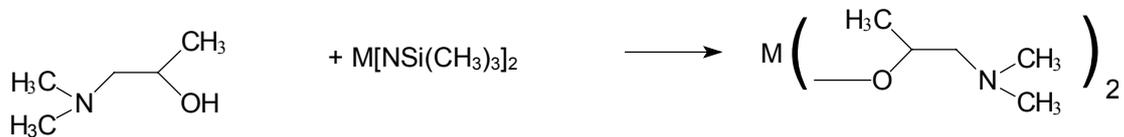
Abbildung 37: Barium-Chelat-Komplex

In diesem Teil der Arbeit wurde damit begonnen, die nur in kleinen Masstab beschriebene Synthese auf grössere Mengen anzupassen. Hier stellte sich jedoch bald heraus, dass ein scale-up der Synthese offenbar nicht möglich ist. Denn ein wichtiges Grignard-Zwischenprodukt kann wegen seiner hohen thermischen Empfindlichkeit (es tritt Zersetzung oberhalb von -10°C ein) nicht in grossen Mengen hergestellt werden.

Daher musste nach anderen Ligandensystemen gesucht werden. Die neuen Liganden **1-4** können die Koordinationssphäre des Ba-Zentrums gut abschirmen. Erste Versuche wurden mit dem Liganden **1** unternommen. Durch Reaktion mit Bariumhydrid konnte eine ölige Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ erhalten werden, die sich jedoch nicht destillieren liess. Eine Wiederholung des Experiments über die Amidroute (Bariumamid wurde mit flüssigen Ammoniak hergestellt und Ligand **1** bei Anwesenheit flüssigen Ammoniaks

zugespritzt) führte zu keinem anderen Ergebnis. Als mögliche Lösung wurden Polyetheralkohole (Ligand **3**) ins Auge gefasst. Erste Arbeiten in dieser Richtung wurden von Moreno 1991 [93] unternommen. Wie sich jedoch auch hier zeigte, erhält man nach Reaktion von Ba-Metall mit den Liganden hochviskose Flüssigkeiten, die ebenfalls nicht destillierbar sind. Vermutlich handelt es sich bei den Verbindungen um polymere Substanzen, bei denen die Ethergruppen als Brücken fungieren können.

Alternativ wurden Liganden auf der Basis von Ethanolamin auf Ihre Ligandeneigenschaften untersucht. Diese Ligandengruppe zeichnet sich dadurch aus, dass an der Aminfunktion eine Verzweigung der Chelatgruppen möglich ist, was eine dreidimensionale Abschirmung des Bariumzentrums erleichtert. Ausserdem ist die Einführung von Alkygruppen in α -Stellung zum koordinierenden Sauerstoffatom erleichtert. Erste Versuche in diesem Bereich wurden in unserer Gruppe mit einfachen Liganden durchgeführt (Gleichung 59). Dabei zeigte sich, dass eine Substitution des α -C-Atoms mit zwei Methylgruppen zu einer starken Reduktion der Reaktivität des Liganden führt, so dass stabile Bariumkomplexe nur mit $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ möglich sind. Umsetzung des Liganden mit Amiden des Bariums führt in guten Ausbeuten zu Verbindungen der Zusammensetzung BaL_2 . Die Verbindungen sind weisse Feststoffe, die bei einem Druck von 10^{-5} Torr bei 180°C ohne Zersetzung sublimieren. Sie fallen bei Kristallisationsversuchen stets mikrokristallin an, so dass bis jetzt noch keine röntgenografische Strukturbestimmung möglich war. Zwar steht die Nuklearität der Verbindungen noch nicht fest, es kann aber vom Vorhandensein einer polynuklearen Substanz ausgegangen werden.



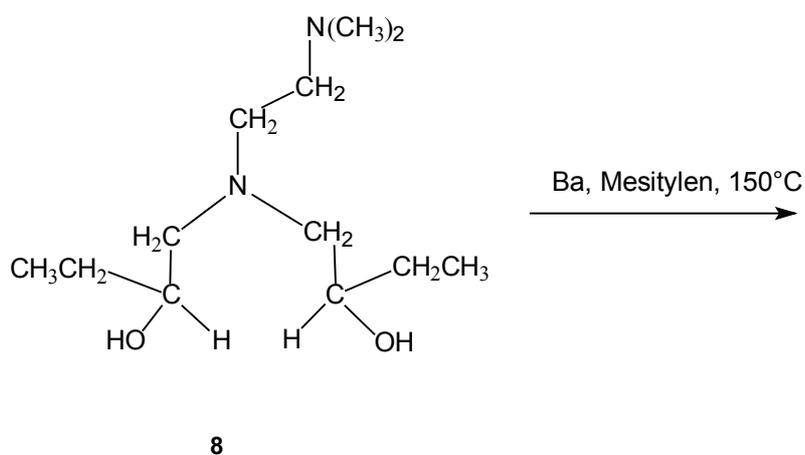
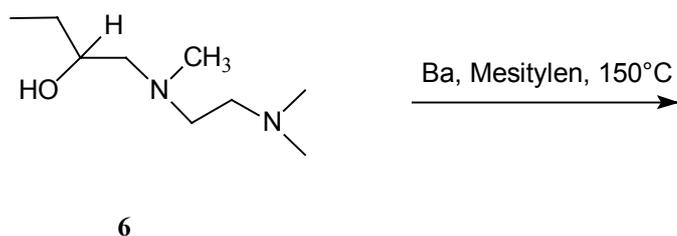
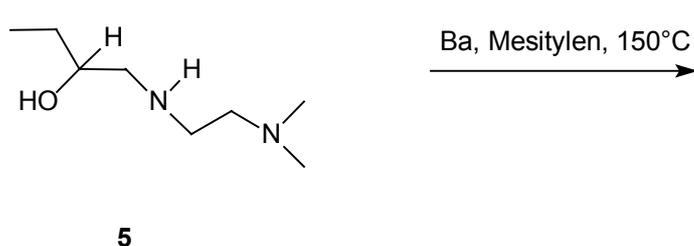
M = Ca, Sr, Ba

Gleichung 59

Neben dem Ba-Komplex konnten auch die entsprechenden Ca- und Sr-Derivate hergestellt werden.

Bessere Ergebnisse wurde für die polydentaten (drei- und vierzählige) Liganden **5**, **6**, **8** erwartet, da sie eine bessere Koordination des Bariums erlauben sollten und somit eine Reduzierung der Nuklearität erwarten lassen.

Die Gleichungen 60-62 zeigen die Reaktionen, die mit diesen neuen Liganden mit Ba-Metall in Mesitylen unternommen wurden.



Gleichung 60-62

Die Elementaranalyse wies darauf hin, dass der Ligand **5** nur einmal am Bariumatom angreift und zur Verbindung **16** führt. Das setzt voraus, dass die Aminfunktion deprotoniert ist. Verwendet man dagegen Ligand **6**, stellt man zweifachen Angriff fest, wobei Verbindung **17** resultiert. In beiden Fällen erhält man rotbraune Wachse, die in polaren Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Verbindungen I/II haben eine äusserst geringe Tendenz zur Kristallisation, so dass bisher keine röntgenografische Bestimmung möglich war.

Der vierzählige Ligand **8** kann ebenfalls leicht mit Bariummetall umgesetzt werden. Das Produkt wies eine gelbliche Färbung auf, hatte ebenfalls wachsartigen Zustand und liess sich sowohl in polaren als auch unpolaren Medien sehr gut lösen. Es konnte in einen kristallinen Zustand überführt werden, wodurch eine Strukturbestimmung möglich wurde. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass es sich um einen für Bariumkomplexe seltenen monomeren Komplex handelt. Die bereits in Kapitel 5.1.2.2. erwähnten Ethanolamin-Derivate der Ba- β -Diketonate haben dagegen eine polynukleare Struktur. Der von Moreno als monomer deklarierte Barium-Polyetheralkoholat-Komplex besitzt bisher keine gesicherte Kristallstruktur. Komplex **18** besitzt vier asymmetrische C-Atome, was ein äusserst kompliziert auszuwertendes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach sich zieht. Selbst ein H,H - Cosy-Spektrum konnte wenig zur Klärung dieses Spektrums beitragen. Die Verbindung schmilzt bereits bei 70°C . Aufgrund der geringen Menge des Produkts konnten jedoch bisher keine Destillationsversuche unternommen werden.

11.2. Strukturbestimmung des Barium-Aminodialkoxids **18**

Die Kristallstruktur (Abbildung 38) konnte zeigen, dass bei der Verbindung **18** erwartungsgemäss alle Donorfunktionen am Bariumatom koordinieren können.

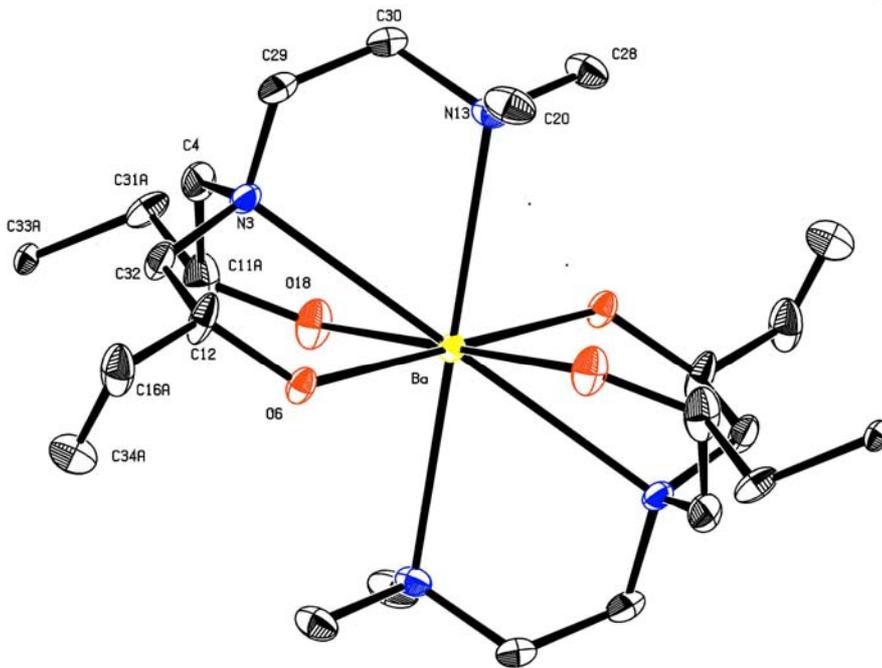


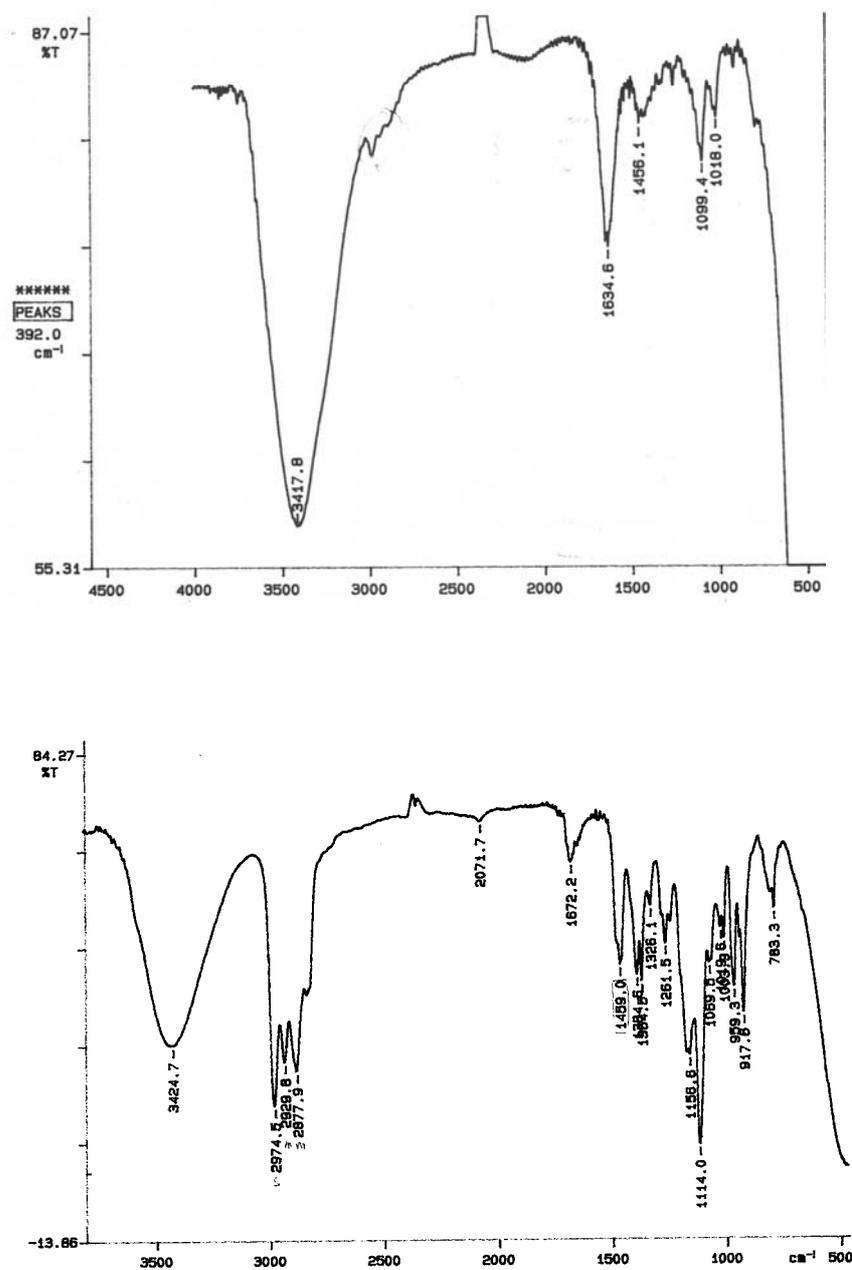
Abbildung 38: Kristallstruktur der Verbindung **18**

Die folgende Tabelle (Tabelle 21) zeigt die gefundenen Bindungslängen und Bindungswinkel in dieser Verbindung.

Bindungswinkel [°]	Bindungslängen [pm]:
O6 - Ba - O6(a) 180	Ba - O6 271.0(3)
O18 - Ba - O18(a) 180	Ba - O18 264.8(5)
N13 - Ba - N13(a) 180	Ba - N3 297.8(4)
N3 - Ba - N3(a) 180	Ba - N13 291.0(4)
O18 - Ba - O6 102,47(14)	
N3 - Ba - N13 117,97(14)	

Tabelle 21: Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung **18**

In Verbindung **18** liegt bei den zwei Chelat-Liganden nur jeweils eine Hydroxidfunktion deprotoniert vor. Dies konnte zum Einen mit Infrarotspektroskopie belegt werden [186], denn das breite OH-Signal des Komplexes ($\nu = 3427 \text{ cm}^{-1}$) zeigt das Vorhandensein einer intramolekularen OH-O-Wasserstoffbrückenbindung (Abbildung 40), während das OH-Signal des freien Liganden eine relativ schmale Absorptionsbande ($\nu = 3417 \text{ cm}^{-1}$) aufweist (Abbildung 39). Zum Anderen unterscheiden sich die zwei Bindungswinkel C-O-Ba (C11(a) - O18 - Ba 123,6(5) und C12 -O6 -Ba 124,9(3)) auf einer Diolseite leicht (Abb. 36).

Abbildung 39/40: IR-Spektrum des freien Liganden **8** bzw. der Verbindung **18**

12. Aktuelle Barium-Precursorchemie

L.G. Hubert-Pfalzgraf und Mitarbeiter versuchten die intramolekulare Stabilisierung zu verbessern, indem sie neben β -Diketonaten mit etherischem „scorpion tail“ auch polyetherische Diketonate des Typs $\text{RCOCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OMe}$ ($n=1$, $\text{R}=\text{Me}$, Ph , $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ oder $t\text{Bu}$; $n=2$, $\text{R}=\text{Me}$) einsetzten [187].

12.1. β -Ketoesterate des Bariums

β -Ketoesterate weisen verglichen mit den β -Diketonaten strukturelle Ähnlichkeiten auf. Daher sollen sie hier kurz diskutiert werden.

β -Ketoesterate Derivate $\text{M}(\text{mpa})_x$ ($\text{M} = \text{Y}$, Ba , Cu ; $\text{mpaH} = \text{Methylpivaloylacetat}$; $x = 2$ oder 3) können durch Ligandenaustausch-Reaktionen ausgehend von Methoxiden ($\text{M} = \text{Ba}$, Cu) oder von Tris(trimethylsilyl)amid-Derivaten ($\text{M} = \text{Y}$) hergestellt werden (Abbildung 42).

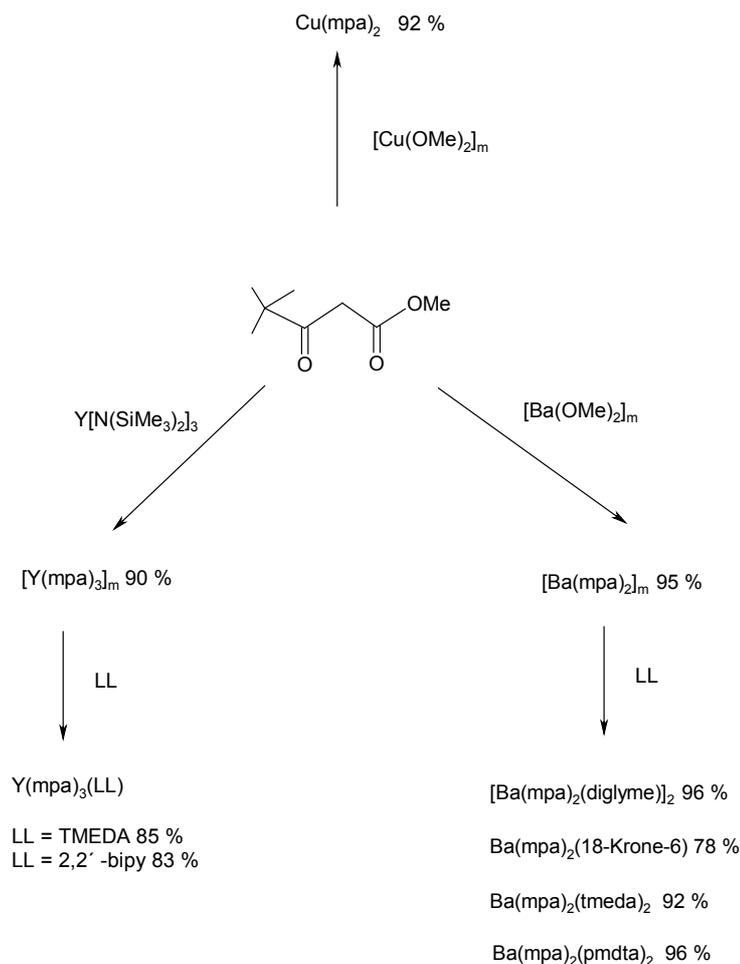


Abbildung 42: Synthesemöglichkeiten für Ketoesterate des Bariums und Kupfers

Eine Dekomplexierung der oligomeren und nicht flüchtigen Ba- und Y-Spezies kann durch verschiedene Lewis-Basen erreicht werden. Die Addukte $Y(\text{mpa})_3\text{L}$ [L = TMEDA ; bipy] und $\text{Ba}(\text{mpa})_2\text{L}$ [L = diglyme, 18-Krone-6 Ether;] und $[\text{Ba}(\text{mpa})_2(\text{tmeda})_2]$ sind zugänglich [187].

Die Yttrium-Komplexe sublimieren als Addukte. Im Gegensatz dazu sind die Barium-Komplexe in der Dampfphase dissoziiert. Bessere Löslichkeitseigenschaften im Polaren und Nicht-Polaren im Vergleich zu den 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-Diketonat-Analogen wird besonders bei der Kupfer-Spezies beobachtet. Diese Verbindungen sind so potentielle Metall-Oxid-Precursoren für die liquid injection MOCVD mit den Lösungsmitteln Hexan oder Diglyme.

$[\text{Y}(\text{mpa})_3]_m$ und $[\text{Ba}(\text{mpa})_2]_m$ sind nichtflüchtig, während $\text{Cu}(\text{mpa})_2$ bei $60^\circ\text{C}/1,3 \times 10^{-4}$ Torr sublimiert. Die Barium-Addukte zersetzen sich vor der Sublimation, wobei das nicht flüchtige $[\text{Ba}(\text{mpa})_2]_m$ entsteht. Ihr Verhalten ist vergleichbar mit den $\text{Ba}(\text{THD})_2$ -Addukten. Die Yttrium Addukte jedoch sind die ersten flüchtigen β -Ketoesterate.

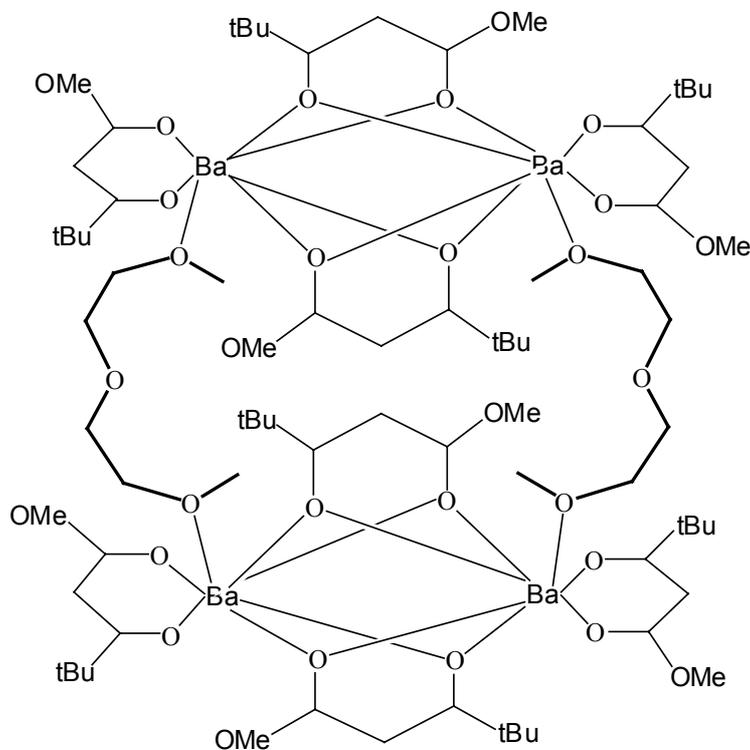


Abbildung 43: Struktur von $\text{Ba}(\text{mpa})_2(\text{tmeda})_2$

12.2. CAP Liganden

Obwohl die MOCVD-Abscheidung der oben genannten Materialien unter Nutzung bekannter Barium-Komplexe [188] mit unterschiedlichen Erfolg durchgeführt worden ist, gibt es bei der derzeitigen Generation von Precursoren signifikante Defizite. So sind, während homoleptische β -Diketonate der Gruppe II Übergangselemente oft nützliche Precursoren darstellen, die einfachen β -Diketonate von Ba^{2+} wegen des geringen Ionenladungs-Ionenradius-Verhältnisses typischerweise oligomer. Diese Tendenz zur Oligomerisierung reduziert grundsätzlich die molekulare Flüchtigkeit. Monomere Barium- β -Diketonate können durch Sättigung der Koordinations-Sphäre mit polydentaten neutralen Lewis-Base-Funktionen wie in Tetraglyme (Tetraethylenglykol-dimethylether) erhalten werden. Wenn das Tetraglyme an das Barium(II) β -Diketonat, die nichtfluorierte Liganden wie $\text{Ba}(\text{dpm})_2$ (dpm=Dipivaloylmethan) tragen, koordiniert ist, verliert der entsprechende Komplex bei Sublimation das Tetraglyme. Im Gegensatz dazu findet keine Dissoziation vor oder während der Sublimation statt, wenn fluorierte β -Diketonate wie Hexafluoroacetylacetonat (hfa) eingesetzt werden. Dies lässt sich durch die elektronenziehende Eigenschaft des Fluors und die resultierende erhöhte Lewis-Acidität des Ba^{2+} -Zentrums erklären. So sind $\text{Ba}(\text{hfa})_2 \cdot \text{Polyglyme}$ Verbindungen flüchtig; jedoch zersetzen sich diese nicht in zufriedenstellender Reinheit zu Oxidschichten auf dem Substrat. Die Schicht-Abscheidung mit diesen fluorierten Precursoren erfordern im Allgemeinen eine nachträgliche Behandlung der Schicht oder den Einsatz von Wasser als Co-Reagens während der Abscheidung um BaF_2 Verunreinigungen zu verringern.

Neu sind fluorfreie Barium MOCVD Precursoren [189], in welchen die β -Diketonat-Liganden mit kovalent gebundenen Polyetherbrücken modifiziert sind und welche die Unstabilitätseigenschaften der bekannten Bariumkomplexe nicht aufweisen sollen. Liganden-Systeme, in denen Polyethylenglykol-Einheiten mit einen nichtfluorierten β -Ketoiminat-Backbone verbunden sind, werden nun weiter besprochen. Das Ziel dieser Strategie ist, die Dissoziation des Polyethylen-Glykol-Liganden durch seine kovalente Bindung an ein modifiziertes β -Diketonat, das ebenfalls direkt an das Ba^{2+} -Zentrum gebunden ist, zu verhindern.

Die Synthese dieser neuartigen Liganden sei kurz skizziert:

Die Polyglyme-Brücke wird zunächst durch Tosylierung der terminalen Hydroxyl-Gruppen eines kommerziell verfügbaren Polyglykols generiert. Dieses Tosylat wird mit Diethanolamin umgesetzt, was sowohl zu einem Diamin führt als auch die Polyglyme-Brücke verlängert. Die erwünschten Liganden werden dann entweder durch Kondensation des Diamins mit dem β -Diketon oder durch Reaktion des Diamins mit dem aktivierten, TMS-substituierten β -Diketon erhalten.

Die β -Diketone sind kommerziell erhältlich oder können leicht mit bekannten Methoden synthetisiert werden [190]. Abschliessend werden die β -Ketoimin-Liganden mit fraktionierender Destillation gereinigt und mit einem Überschuss von Bariumhydrid unter Schutzgas umgesetzt. Diese Barium-Quelle bietet die Vorteile hoher Reaktivität und eines geringen finanziellen Aufwands. Auch können nicht reagierende Stoffmengen des Hydrids einfach durch Filtration entfernt werden. Nach einer kurzen Reaktionsperiode bei 120°C werden die erhaltenen Bariumkomplexe mit THF oder Heptan extrahiert. Diese Extraktion muss jedoch mehrfach durchgeführt werden, da die Löslichkeit der Komplexe relativ gering ist. Es werden farblose oder leicht gelbliche, luftempfindliche kristalline Feststoffe erhalten. $(\text{Ba}[(\text{dpm})_2\text{CAP-4}])$ und $\text{Ba}[(\text{dhd})_2\text{CAP-5}]$ können bei 120°C/10-5 Torr sublimiert werden, während bei der Verbindung $\text{Ba}[(\text{hfa})_2\text{CAP-4}]$ die relativ hohe Temperatur von 215°C/10-5 Torr zur Sublimation notwendig ist.

Die erhaltenen Precursoren, die man durch Umsatz der Liganden mit Bariumhydrid erhält, sind flüchtig und können zur Oxidschicht-Abscheidung genutzt werden; sie sublimieren unter erheblicher thermischer Zersetzung. Die gegenwärtigen Arbeiten beschäftigen sich damit, diese Zersetzung durch Verbindung der zwei β -Diketonate mittels einer Polyether-Brücke zu umgehen. Die Absicht ist, sowohl die Ba^{2+} -Ladung zu neutralisieren, als auch die grosse Metall-Koordinationssphäre in einem einzigen „encapsulating“ dianionischen Liganden einzubetten (Abbildung 44).

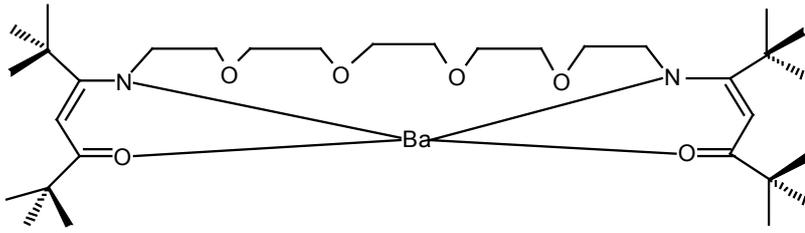
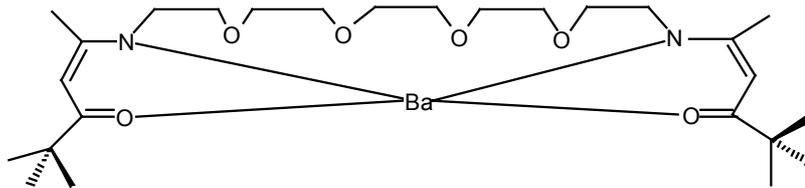
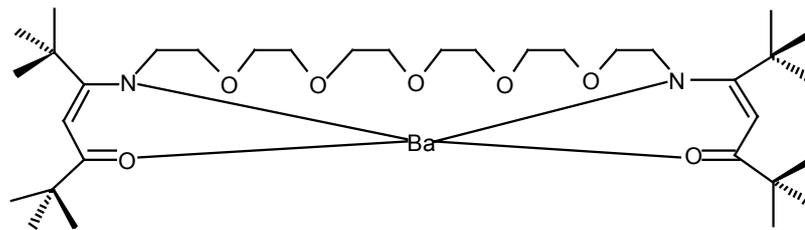
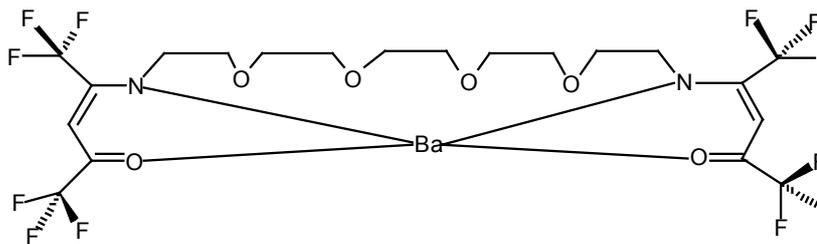
 $\text{Ba(dpm)}_2\text{CAP-4}$  $\text{Ba(dhd)}_2\text{CAP4}$  $\text{Ba(dhd)}_2\text{CAP-5}$  $\text{Ba(hfa)}_2\text{CAP-4}$

Abbildung 44: Barium mit Cap-Liganden

Tabelle 22 zeigt die physikalischen Eigenschaften dieser neuen Verbindungen.

Ba(hfa) ₂ (TMEDA)	Subl.p. ~ 110-120°C / 4 Torr
Ba(dpm) ₂ CAP-4	Subl.p. 70°C / 10 ⁻⁵ Torr
Ba(dhd) ₂ CAP-4	Weisser Feststoff
Ba(dhd) ₂ CAP-5	Subl.p. 140°C / 10 ⁻⁵ Torr
Ba(hfa) ₂ CAP-5	Subl.p. 215°C / 10 ⁻⁵ Torr

Tabelle 22. Physikalische Eigenschaften der Bariumprecursoren mit Cap-Liganden

13. Ausblick für spätere Arbeiten

Weitere Ligandensysteme wären v.a. für das Barium wünschenswert. Da der Komplex **18** monomer ist, zeigt sich, dass das Konzept 3- bis 4-zähliger Liganden wie erwartet erfolgreich ist. Weitere Synthesen mit verschiedenen Aminoalkoholen könnten wichtige Vergleichswerte für Komplex **18** liefern.

Über spezielle Grignardverbindungen des Typs $\text{MgCl}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$ ($n = 2, 3$) sind 3- oder 4-zählige Liganden zugänglich. Abbildung 45 zeigt einen möglichen Ansatz, der über Pivaloylchlorid bzw. Kohlensäureester führt.

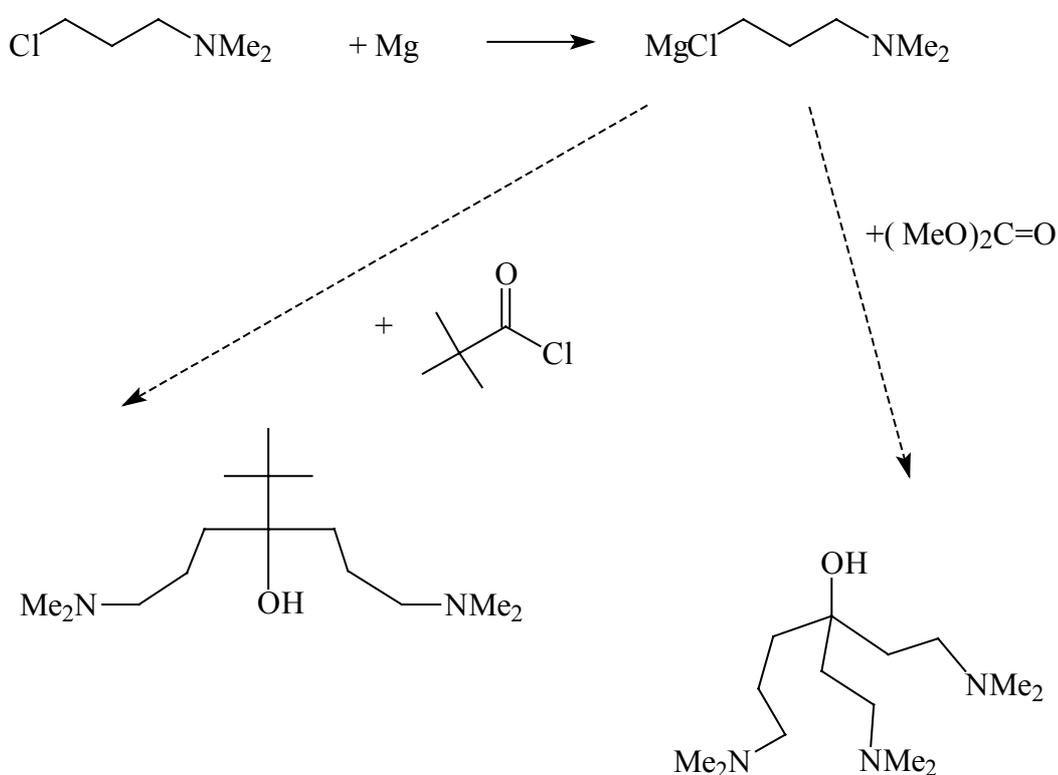


Abbildung 45: Weitere Synthesemöglichkeiten für Liganden

Es zeigte sich jedoch, dass diese Grignardverbindungen nur sehr schwer zugänglich sind. Daher wurde diesen Zielen nicht weiter nachgegangen.

14. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger MOCVD-Precursoren für Oxide des Titans, Tantal, Bariums und Aluminiums, die folgenden Anforderungen genügen müssen:

- Verbesserte Handhabbarkeit durch erhöhte Hydrolysebeständigkeit
- Thermische Beständigkeit
- Hohe Flüchtigkeit
- Löslichkeit auch in unpolaren Lösungsmitteln

Dazu mussten maßgeschneiderte Liganden dargestellt werden, die sich durch 1,2-Difunktionalität und Sperrigkeit in α -C-Position auszeichnen.

Diese neuen Liganden wurden zum Einen über die Grignard-Route (Abb. 46) und zum Anderen über eine Epoxid-Route (Abb. 47) erhalten.

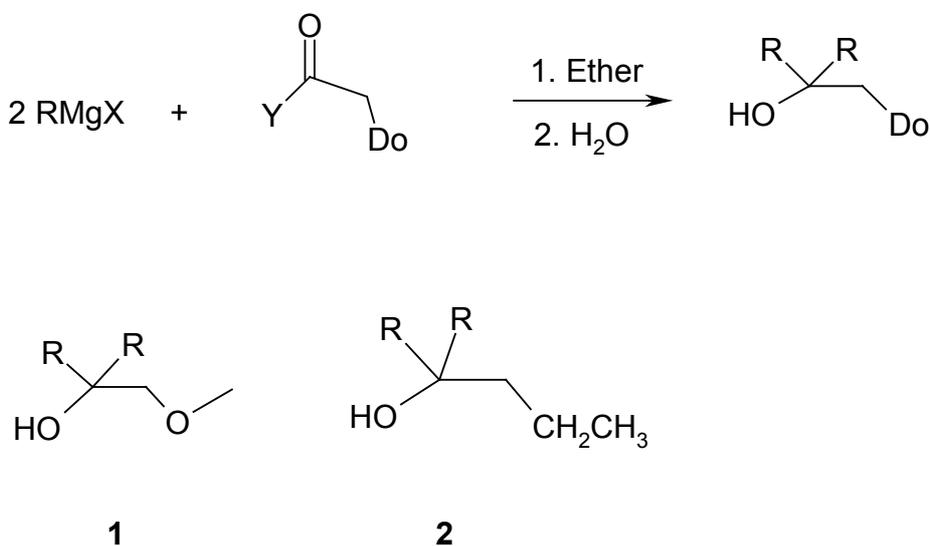
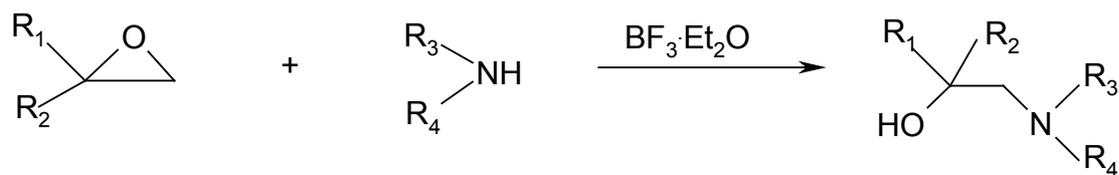


Abbildung 46: Ligandensynthese über die Grignard-Route



5: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

6: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_3 = \text{CH}_3$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

7: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_3$

Abbildung 47: Ligandensynthese über die Epoxid-Route

Im Fall des Titans und Tantal wurden auch einzähnige, tertiäre Alkoxide mit großen sperrigen Gruppen am α -C-Atom synthetisiert.

Als geeignete Komplexierungsreaktion hat sich die Alkoholyse entsprechender Alkoxide erwiesen (Abb. 48).



$R = \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

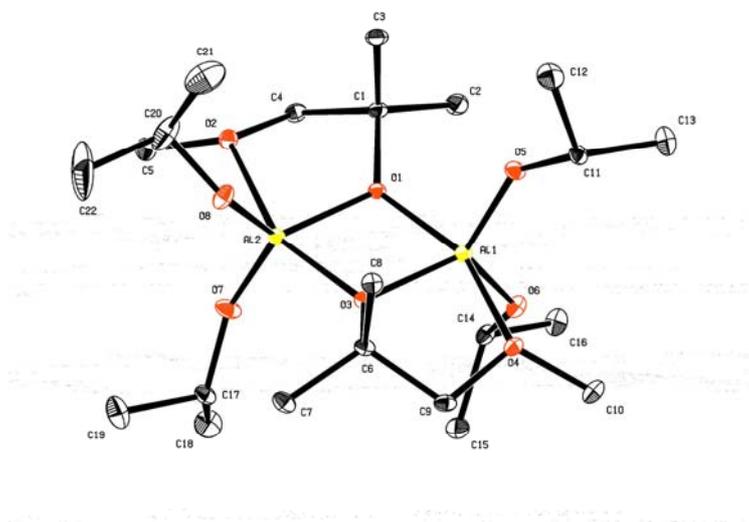
$R_{\text{Do}} = \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

Abbildung 48: Alkoholyse-Reaktionen

Die so erhaltenen Precursoren des Titans und Tantal zeigen eine deutlich verbesserte Hydrolysebeständigkeit und Flüchtigkeit.

Auch die neuen Aluminiumkomplexe erwiesen sich als leicht destillierbar. Allerdings verläuft die Alkoholyse in diesen Fällen nicht vollständig, so dass jeweils Komplexe mit gemischtem Ligandensatz entstehen. Während die Etheralkoholatliganden (1)

nur eine Bildung von dinuklearen Komplexen (**14**) erlauben (Abb.49), führen die Ethanolaminliganden (**7**) zu mononuklearen Verbindungen (**15**) (Abb. 50) .



die Ligandensynthese als auch die Komplexbildung lassen sich ohne Ausbeuteverluste in großem Maßstab (es wurden bis zu 500 g Komplex hergestellt) durchführen.

Der durch Variation der oben beschriebenen Epoxidroute erhaltene, dargestellte vierzählige Ligand **8** (Abb. 51) erlaubte die Synthese eines neuartigen Ba-Komplexes, der einen sehr niedrigen Schmelzpunkt von 71°C aufweist.

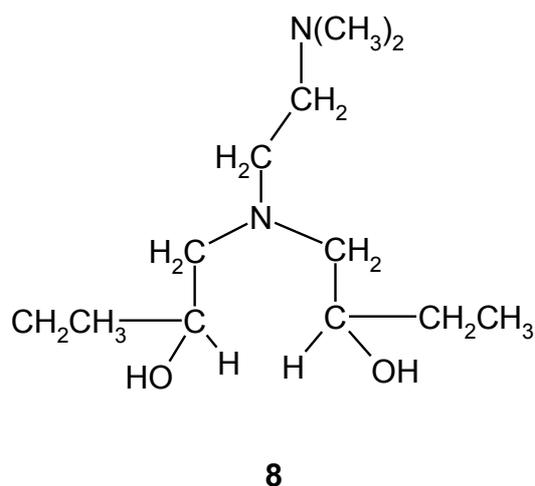


Abbildung 51: Struktur von Ligand **8**

Röntgenographisch konnte eine für Ba-Komplexe bislang seltene einkernige Struktur bestimmt werden (Abb. 52).

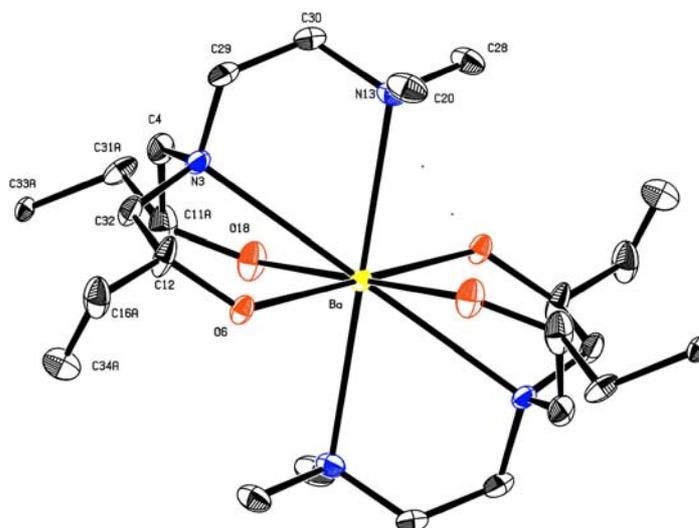


Abbildung 52: Struktur des neuartigen monomeren Bariumkomplexes **18**

Zusätzlich zu den Synthesearbeiten wurden die Zersetzungscharakteristiken der Titan- und Tantal-Precursoren untersucht. Gaschromatographisch stellte sich ein γ -H-Eliminierungsschritt als primäre Abbaureaktion der Metallalkoxide heraus. Wie schon erwähnt, konnten die genannten Ti-, Ta- und Al-Verbindungen im großen Maßstab hergestellt werden, wodurch die Eignung der Verbindungen als MOCVD-Precursoren auch in technisch relevanten Reaktoren getestet werden konnten (LS Ryssl Universität Erlangen und LS Eisele Universität der Bundeswehr München). Die drei neuen Titan-Precursoren lieferten TiO_2 -Schichten mit guten elektrischen Eigenschaften, während die Aluminiumoxid-Vorstufen sich noch in der Erprobung befinden.

Summary

The goal of this work was the synthesis of new MOCVD precursors for oxides of the elements titanium, tantalum, barium and aluminum, which must meet the following requirements:

- Easier handling by increased resistance to hydrolysis
- Thermal stability
- High evaporability
- Solubility in polar as well as in nonpolar solvents

In order to fulfill these requirements ligands had to be prepared, which are characterised by 1,2 difunctionality and bulkiness in α -C-position. Two routes for their synthesis have been used:

- a.) Grignard-based variation of the α -position of the alkoxyfunktion (figure 46)
- b.) Nucleophilic ring-opening of epoxide with amines (figure 47)

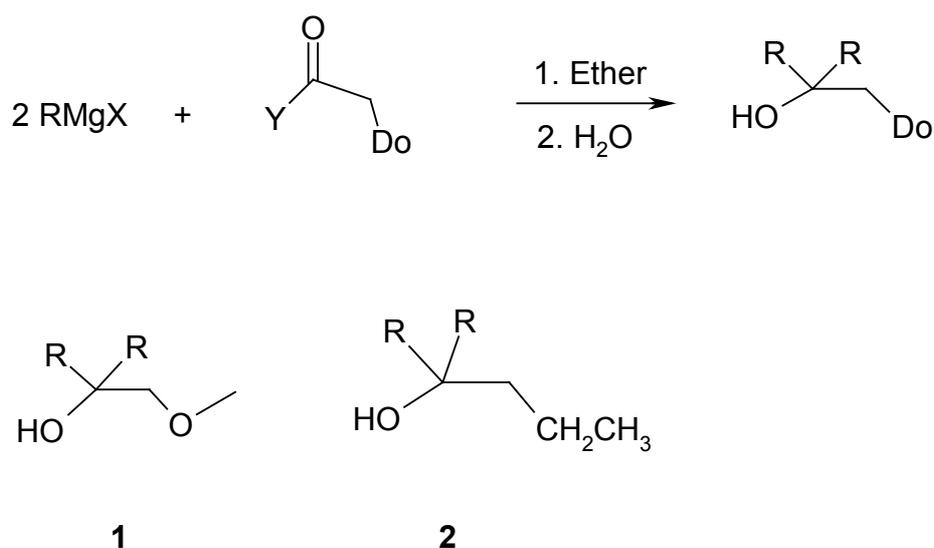
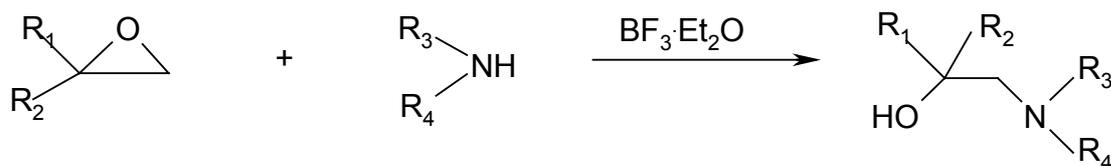


Figure 46: Ligand synthesis via the Grignard route



5: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

6: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_3 = \text{CH}_3$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

7: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_4 = \text{CH}_2\text{CH}_3$

Figure 47: Ligand synthesis via the epoxy route

In the case of titanium and tantalum also monodentate tertiary alkoxides with bulky groups at the α -C-atom were synthesized. For the complexation-reaction the alcoholysis of appropriate alkoxides proved to be the route of choice (fig. 48).



$R = \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

$R_{\text{Do}} = \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

Figure 48: Alcoholysis reactions

Precursors of the titanium and tantalum received in such a way show a significantly resistance to hydrolysis and evaporability. Similarly the new aluminium complexes proved as easily distillable. However the alcoholysis in these cases does not proceed quantitatively, so that complexes with mixed ligands develop. While the etherligand (**1**) allows only the formation of a dinuclear complex (**14**) (fig.49), the ethanol amine ligand (**7**) leads to a mononuclear compound (**15**) (fig. 50).

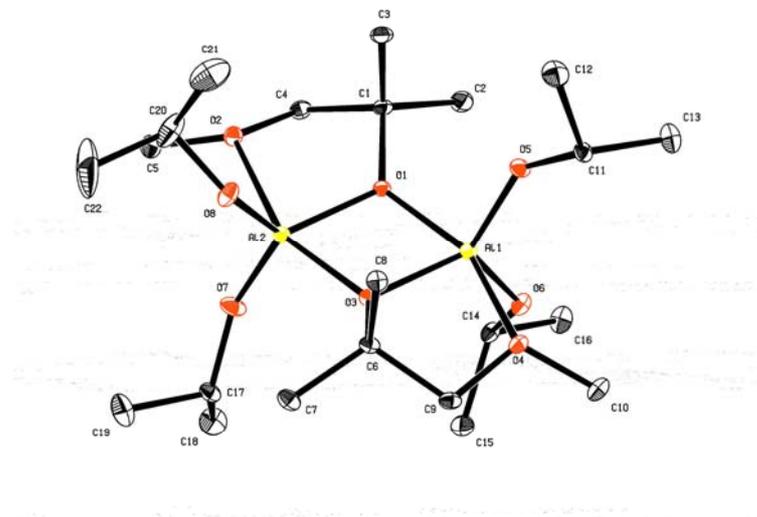


Figure 49: Structure of compound **14**

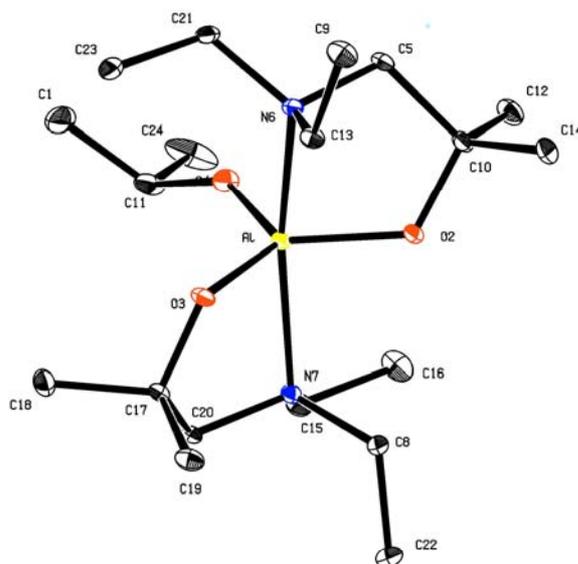


Figure 50: Structure of compound **15**

Features affecting physical characteristics are not always apparent from the structures however. At room temperature both complex types are solid with melting points around 50 °C. In line with common application the characteristic of the easy availability important for application is given at the complexes examined here. Both the ligand synthesis and the complexation can be accomplished without yield losses on large scales (up to the 500g complex were manufactured). The tetradentate ligand made possible the synthesis of a new Ba complex **8** depicted in fig. 51, the critical feature of which is a very low melting point of 71°C.

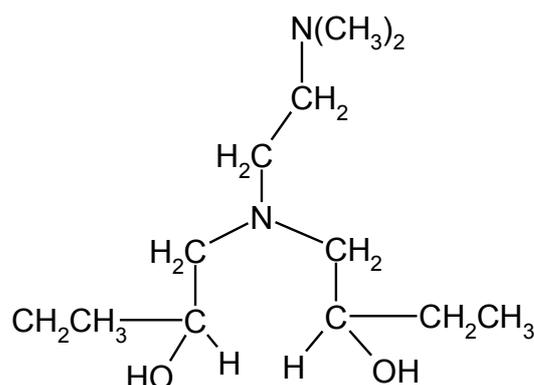


Figure 51: Structure of Ligand **8**

X-ray analysis revealed a mononuclear structure (fig. 52) so far rarely mentioned in the literature.

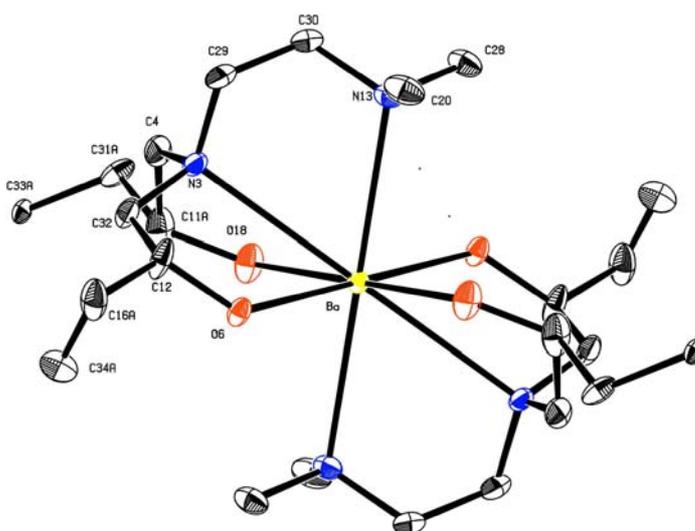


Figure 52: Structure of the monomer Ba-complex **18**

In addition to the synthesis the decomposition characteristics of the titanium and tantalum Precursors were examined. By gas chromatography a γ -H-elimination step turned out to be the major cause for alkoxide degradation. The large scale synthesis of Ti-, Ta- and Al- compounds permitted thorough testing in technically relevant reactors through (LS Ryssl University Erlangen and LS Eisele University of the German Federal Armed Forces Munich). These experiments lead to the conclusion that of eight compounds described in this work three T-precursors exhibit suitable electrical characteristics for oxide films, while the Aluminumoxid preliminary stages are still in testing

15. Experimenteller Teil

15.1 Allgemeine Techniken und Methoden

Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer FT-IR 1650 Gerät aufgenommen. Die Schwingungsfrequenzen sind in Wellenzahlen gegeben und werden beschrieben mit ss (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach) und b (breit).

Nuclear Magnetic Resonance-Spektroskopie (NMR)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DPX 400-Spektrometer gemessen. Das Lösungsmittelsignal wird als interner Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und werden beschrieben mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett) und m (Multiplett).

Massen-Spektroskopie (MS)

(Leitung Prof. Dr. F. Kreißl) Finnigan MAT-90 (EI-Messungen, 70 eV; CI-Messungen (Isobuten) positive und negative Ionen).

Thermisch Gravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA wurde mit einem Perkin-Elmer TGA 7 Thermographischen Analysator durchgeführt. Die Proben (5-10 mg) wurden in He von 50-450 °C mit einer Heizrate von 10°C / min erhitzt.

Elementaranalysen (EA)

(Leitung M. Barth) Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalysenlabor unseres Instituts durchgeführt.

Gaschromatographie

(S. Mühl) Gaschromatograph GC 5890 A mit massenselektiven Detektor MS 5970 B (Fa. Hewlett-Packard).

Trübungsmessungen

Die Trübungsmessungen wurde mit einem Turbidimeter (Fa. Hach) des Instituts für Technische Chemie I durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturen wurden von E. Herdtweck an unserem Institut angefertigt.

15.2. Arbeitsvorschriften

1.) 1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanol (**1**).

Zu 2,50 mol Methylmagnesiumiodid in 400 ml Diethylether werden bei 0°C 99 ml (1,00 mol) Methoxyessigsäuremethylester in 200 ml Diethylether innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 15 h Rühren wird der Ansatz auf 250 g Eis gegossen. Danach wird soviel gesättigte wässrige NH₄Cl-Lösung zugegeben, bis sich gerade alles löst. Aus der wässrigen Phase wird die organische Phase mit einem 1l-Flüssig-Flüssigextraktor kontinuierlich mit Ether innerhalb 5 h extrahiert. Die organische Phase wird mit 150 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und zweimal mit Eiswasser gewaschen. Danach wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Fraktionierende Destillation bei 62-63°C/100-107 Torr ergibt 56,8 g (57 %).

– IR(Film): $\nu = 3430 \text{ cm}^{-1}$ m, 2976 s, 2932 m, 2880 m, 2821 m, 1458 s, 1387 m, 1364 m, 1281 m, 1240 w, 1196 sh, 1170 m, 1157 m, 1115 ss, 1019 vw, 1004 w, 968 sh, 959 m, 917 m, 866 w, 783 w, 681 m, 649 m.

– MS (EI): $m/z = 104 [M^+]$; 89 [$M^+ - \text{CH}_3$]; 71 [$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$]; 59 [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$]; 43 [C_3H_7^+].

– ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1,22$ (s, 6 H); 2,94 (s, 3 H); 3,06 (s, 2 H).

– C₄H₁₂O₂ (104): ber. C 57,66, H 11,61; gef. C 57,48, H 11,73.

2.) 1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol (**7**)

2500 ml Diethylamin werden in einem 6l-Kolben mit 350 ml 1,1-Dimethyloxiran und 2-3 ml 50%-iger Bortrifluorid-Etherat-Lösung versetzt. Das Gemisch wird 6 d bei 58°C unter Rückfluss gerührt. Aus dem Ansatz wird das nicht umgesetzte Diethylamin bei Normaldruck abdestilliert. Anschliessend wird das Produkt im Vakuum destilliert und mit MgSO₄ getrocknet (Siedepunkt: 67-68 °C / 100-107 Torr). Man erhält 284 ml (81 %).

– MS (EI): $m/z = 145 [M^+]$; 130 [$M^+ - \text{CH}_3$]; 86 [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$]; 59 [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$]; 43 [C_3H_7^+].

– ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1,02$ (t, 6 H); 1,13 (s, 6 H); 2,37 (s, 2 H); 2,64 (q, 4 H).

– C₈H₁₉ON (145): ber. C 66,20, H 13,10, N 9,65; gef. C 65,45, H 12,91, N 9,78.

3.) 4-Trimethyl-Ethylendiamino 2-Butanol (6)

350 ml N,N,N'-Trimethyl-Ethylendiamin und 50 ml 1-Ethoxyloxiran werden mit einigen Tropfen 50%iger Bortrifluorid-Etherat-Lösung in einen 500 ml Kolben gegeben. Unter Rühren wird 8 d das Gemisch bei 75 °C unter Rückfluss gehalten. Das nicht umgesetzte Amin wird destillativ entfernt. Das Produkt wird destilliert und mit MgSO₄ getrocknet. (Siedepunkt 79-81 °C / 100-107 Torr). Ausb. 68 %.

4.) 4-Dimethyl-Ethylendiamino 2-Butanol (5)

Die Prozedur ist dieselbe wie bei 3.), wobei N,N-Dimethyl-Ethylendiamin eingesetzt wird.

Ausbeute 74%. Siedepunkt 80-82°C / 100-107 Torr

– C₉H₂₁ON₂ (173): ber. C 62,43, H 12,14, N 15,87; gef. C 61,17, H 12,45 N 15,67.

5.) Di (2-Butanol)-Dimethylaminoethyl- Amin (8)

40 ml 4-Dimethyl-Ethylendiamino 2-Butanol (5) werden mit 1-Ethoxyloxiran versetzt und unter Bortrifluorid-Katalyse bei 80°C 12d unter Rückfluss gerührt. Nicht umgesetztes 4-Dimethyl-Ethylendiamino 2-Butanol wird abdestilliert. Anschliessend wird das Produkt im Hochvakuum (Sp. 132°C / 10⁻³ mbar) destilliert. Man erhält 31g des Amins. Ausb. 77,5 %

– IR(Film): $\nu = 3409 \text{ cm}^{-1}$ m, 2819 s, 2344 w, 1654 w, 1487 s, 1361 s, 1282 s, 894 m, 778 m

– MS (EI): m/z = 232 [M⁺]; 188 [M⁺ - N(CH₃)₂]; 159 [M⁺ - N(CH₃)₂, - C₄H₇O⁺]; 86 [C₅H₁₂N⁺]; 71 [C₄H₇O⁺]; 59 [C₃H₇O⁺]; 43 [C₃H₇⁺].

– ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1,51$ (t, 6 H); 1,36 (q, 4 H); 2,25 (d, 6 H); 2,36

(m, 4 H); 2,57 (m, 4 H); 3,46 (t, 2 H).

– C₁₂H₂₈O₂N₂ (232): ber. C 62,06, H 12,07, N 12,07; gef. C 61,90, H 12,04 N 12,25.

6.) Polyetheralkohol (Moreno Ligand) (**2**)

a.) 100 ml Polyethersäure wird mit Methanol versetzt. Das Gemisch wird auf 85 °C erhitzt und das freigesetzte Wasser mit einer Destillationsbrücke abdestilliert. Anschliessend wird das Produkt im Vakuum destilliert. Man erhält 68 ml Ester (Siedepunkt 114° C /140 Torr).

– MS (FAB): $m/z = 192 [M^+]$; $147 [M^+ - CH_3OCH_2]$; $133 [M^+ - CH_3COO]$; $117 [M^+ -$

$CH_3OCH_2CH_2O]$.

– $C_8H_{16}O_5$ (192): ber. C 50,00, H 8,33; gef. C 49,41, H 8,51.

b.) Der erhaltene Ester (50 ml) wird $MgCH_3I$ umgesetzt. Man erhält Dimethylpolyethercarbinol (**2**) (Siedepunkt 126 °C / 140 Torr).

– 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 1,17$ (s, 6 H); 3,22 (s, 2 H); 3,35 (s, 3 H);

3,38-3,59 (m, 8 H).

– $C_9H_{20}O_4$ (192): ber. C 55,67, H 10,27; gef. C 56,17, H 10,41.

7.) 2-Methyl 2-Pentanol (**3**)

Zu 2 mol Magnesium in 350 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur gleichzeitig 2,00 mol Propylbromid und 1 mol trockenes Aceton in 150 ml Diethylether innerhalb von 1h zugegeben. Nach 15h Rühren wird der Ansatz auf 250 g Eis gegossen. Danach wird soviel gesättigte wässrige NH_4Cl -Lösung zugegeben, bis sich gerade alles löst. Aus der wässrigen Phase wird die organische Phase mit einem 1l-Flüssig-Flüssigextraktor kontinuierlich mit Ether innerhalb 5 h extrahiert. Die organische Phase wird mit 150 ml gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und zweimal mit Eiswasser gewaschen. Danach wird die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet. Fraktionierende Destillation bei 62-63 °C/100-107 Torr ergibt 62,8 g (62 %).

– MS (EI): $m/z = 102 [M^+]$; $73 [M^+ - C_2H_5]$; $71 [C_4H_7O^+]$; $59 [C_3H_7O^+]$; $43 [C_3H_7^+]$.

– 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 0,94$ (t, 3 H); 1,12 (s, 6 H); 1,34 (q, 4 H).

– ^{13}C - NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 14,63$ (CH₂Me); 17,55 (CH₂Me); 29,16

(OCMe₂); 46,37 (CH₂ CH₂Me); 69,83 (OCMe₂);

– C₆H₁₄O (102): ber. C 70,59, H 13,73; gef. C 70,22, H 13,87.

8.) (Tetra-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)Titan (**9**)

Zu 100 ml Titan-tetraisopropylat wird in einem Schritt 150 ml 1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanol (**1**) zugespritzt. Das Gemisch wird unter Rühren auf ca. 110 °C erhitzt bis es siedet und eine Destillationsbrücke aufgesetzt. Der freigesetzte Isopropanol wird kontinuierlich abdestilliert bis der Siedepunkt deutlich ansteigt und nicht umgesetztes OME in den Auffangkolben erscheint. Nun wird Hochvakuum angelegt und bei gleichbleibender Temperatur der restliche Ligand (**1**) abdestilliert. Anschliessend wird weiter auf 180°C erhitzt und das entstandene Produkt destilliert (Sp. 138°C / 10⁻³ mbar). Überdies wird das Destillat durch Kolonnenkopfdestillation hoch gereinigt und man erhält eine wasserklare, mässig viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 91%

-IR(Film): $\nu = 2970 \text{ cm}^{-1}$ s, 2926 m, 2872 m, 2826 w, 1460 w, 1381 w, 1359 m, 1277 w, 1239 w, 1148 s, 1144 s, 1007 s, 920 w, 850 m, 796 m, 629 s

– ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1,23$ (s, 24 H); 3,22 (s, 8 H); 3,36 (s, 12 H). –

– ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 26,03$ (OCMe₂); 59,24 (CH₂OMe); 70,07 (OCMe₂); 81,14 (CH₂OMe).

– MS (CI neg.): m/z = 459 [M⁺]; 416 [M⁺ - C₃H₇]; 373 [M⁺ - 2 C₃H₇]; 329 [M⁺ - 3 C₃H₇].

– TiC₂₀H₄₄O₈ (459): ber. C 52,28, H 9,58, Ti 10,23; gef. C 52,11, H 9,78, Ti 10,12.

9.) (Tetra-2-Methyl-2-Pentanolato-)Titan (**11**) (Ligand **2**)

Die Prozedur ist ausgehend von Titanisopropylat dieselbe wie bei (Tetra-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)Titan. Man erhält Verbindung **11** ebenfalls als klare Flüssigkeit.

(Sp. 103°C / 10⁻³ mbar). Aubeute 86 %.

– MS (CI pos.): m/z = 437 [M⁺ - CH₃]; 409 [M⁺ - C₃H₇]; 366 [M⁺ - 2 C₃H₇].

– ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 0,85$ (t, 12 H); 1,04 (s, 24 H); 1,26 (m, 16 H).

– ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 14,78$ (CH₂Me); 17,71 (CH₂Me); 29,29 (OCMe₂); 46,53 (CH₂ CH₂Me); 70,05 (OCMe₂);

– TiC₂₄H₅₂O₄ (452): ber. C 63,71, H 11,50, Ti 10,61; gef. C 63,45, H 11,40, Ti 10,72.

10.) (Tetra-2-Methyl-2-Butanolato-)Titan (**10**) (mit Ligand **4**)

Die Prozedur ist ausgehend von Titanisopropylat dieselbe wie bei (Tetra-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)Titan. Das Produkt ist eine wasserklare, viskose Flüssigkeit. (Sp. 105°C / 10⁻³ mbar). Aubeute 88 %.

- MS (CI pos.): m/z = 381 [M⁺ -CH₃]; 367 [M⁺ -C₂H₅].
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0,84 (t, 12 H); 1,16 (s, 24 H); 1,41 (q, 8 H).
- TiC₂₀H₄₄O₄ (396): ber. C 60,60, H 11,11, Ti 12,12; gef. C 59,62, H 11,12, Ti 12,48.

11.) (Tris-1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)(Bis-Ethanolato-)Tantal (**12**)

Zu 50 ml Di-Tantal-Deca-Ethoxid wird auf einmal 80 ml Ligand **1** gegeben. Wie bei der Verbindung **9** beschrieben, wird das leichter flüchtige Ethanol abdestilliert. Es werden wiederum 50 ml 1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanol zugespritzt, um vollständigen Umsatz zu ermöglichen. Nachdem kein Ethanol mehr im Auffangkolben erscheint, wird Hochvakuum angelegt und restlicher, nicht umgesetzter Ligand **1** abdestilliert. Die Temperatur wird auf 200°C erhöht und das Produkt destilliert. Eine anschließende Reinigung am Kolonnenkopf führt zu einer leicht gelblichen, viskosen Flüssigkeit.

(Sp. 125°C / 10⁻³ mbar). Aubeute 83 %.

- MS (CI pos.): m/z = 535 [Ta(OC₂H₅)(O₂C₅H₁₁)₃]; 477[Ta(OC₂H₅)(O₂C₅H₁₁)₃ - C₃H₇];
419[Ta(OC₂H₅)(O₂C₅H₁₁)₃ - 2 C₃H₇].
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1,11 (t, 12 H); 1,14-1,16 (2s, 36 H); 1,19-1,25 (2s, 36 H); 1,28 (t, 12 H); 3,34 (s, 12 H); 3,47 (s, 18 H); 4,33 (q, 8H).
- ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 19,61 (CH₂Me); 27,17 (CMe₂); 59,76 (OMe), 67,02 (CH₂OMe), 78,18 (OCH₂Me), 83,59 (CMe₂).
- Ta₂C₃₈H₈₆O₁₆ (1160): ber. C 39,31, H 7,41; gef. C 39,21, H 7,66.

12.) (Tris-2-Methyl-2-Butanolato-)(Bis-Ethanolato) Tantal (**13**)

Zu 50 ml Di-Tantal-Deca-Ethoxid wird auf einmal 80 ml Ligand **4** gegeben. Wie bei der Verbindung **9** beschrieben wird das leichter flüchtige Ethanol abdestilliert. Es werden wiederum 50ml 1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanol zugespritzt, um vollständigen Umsatz zu ermöglichen. Nachdem kein Ethanol mehr im Auffangkolben erscheint, wird Hochvakuum angelegt und restlicher Ligand **4** abdestilliert. Die Temperatur wird auf 200°C erhöht und das Produkt destilliert. Eine anschließende Reinigung am Kolonnenkopf führt zu einer leicht gelblichen, viskosen Flüssigkeit.

(Sp. 90°C / 10⁻³ mbar). Aubeute 86 %.

- MS (CI pos.): m/z = 487 [Ta(OC₂H₅)(OC₅H₁₁)₃]; 347 [Ta(OC₂H₅)₂(OC₅H₁₁)].
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0,93 (t, 18 H); 1,17 (t, 12 H); 1,28 (s, 36 H); 1,64 (q, 12 H); 4,38 (t, 8 H).
- ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8,95 (CH₂Me); 19,78 (OCH₂Me); 28,89 (OCMe₂); 36,46 (CH₂Me); 64,12 (OCH₂Me); 67,34 (OCMe₂). – Ta₂C₃₈H₈₆O₁₀ (1064): ber. C 42,86, H 8,08; gef. C 42,31, H 8,20.

13.) Aluminiumisopropylat

Zu 27,5 g Al-Pulver wird in einem 2l Kolben 500ml trockenes Isopropanol gegeben. Ausserdem werden 0,1g HgCl₂ und 2 ml CCl₄ zugesetzt. Das Gemisch wird unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, worauf sich dieses grau färbt. Beim Einsetzen lebhafter Wasserstoffentwicklung wird eine Eiswasserkühlung angebracht. Nach Nachlassen der Wasserstoffentwicklung wird weiter gekocht, bis sich das Metall vollständig löst. Die trübe Lösung wird bei 70°C über Nacht stengelassen und anschliessend die farblose Lösung vom grauen Schleim dekantiert. Der restliche Isopropanol wird destillativ entfernt. Das Alkoholat wird bei 140-150°C/12 Torr destilliert und man erhält eine farblose, viskose Flüssigkeit.

14.) (1-Methoxy-2-Methyl-2-Propanolato-)(Bis-Isopropanolato)-Aluminium-Dimer (**14**)

Zu 100 g Aluminiumisopropylat werden 150 ml Ligand (**1**) gegeben. Das Gemisch wird bis zur Freisetzung von Isopropanol auf ca. 90°C erhitzt. Das freigesetzte Isopropanol wird mit einer Destillationsbrücke abdestilliert, bis Alkohol (**1**) im Auffangkolben erscheint. Anschliessend wird Hochvakuum angelegt und nicht umgesetzter Alkohol (**1**) abdestilliert. Die Temperatur wird auf 190°C erhöht und das Produkt destilliert. Man erhält 87g des reinen Komplexes (**14**) (Sp. 144°C / 10⁻³ mbar). Ausbeute: 87 %

- MS (CI pos.): m/z = 393 [M⁺ - 1L (103)]; 350[M⁺ - 1L (103) - C₃H₇]; 307[M⁺ - 1L (103) - 2C₃H₇]; 264[M⁺ - 1L (103) - 3C₃H₇].
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1,06 (d, 12 H); 1,17 (s, 6H); 1,34 (d, 12 H); 1,39 (d, 12 H); 3,19 (s, 3 H); 3,28 (s, 2 H); 3,38 (s, 3 H); 3,55 (s, 2 H); 4,06 (h, 2 H).
- ²⁷Al-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 86,93.
- Al₂C₂₂H₅₀O₈ (496): ber. C 53,22, H 10,08; gef. C 52,85, H 10,05.

15.) (Bis-1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol)(Mono-Isopropanolato)-Aluminium (**15**)

Zu 250 g frisch destilliertem Aluminiumisopropylat werden 400 ml 1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol (**7**) gegeben. Das Gemisch wird auf ca. 90 °C erhitzt. Das freigesetzte Isopropanol wird solange abdestilliert, bis der Siedepunkt des Destillats deutlich ansteigt und 1-Diethylamino-2-Methyl-2-Propanol (**7**) im Auffangkolben erscheint. Anschliessend wird im Hochvakuum restlicher Ligand **7** abgezogen und die Lösung auf 220°C erhitzt. Das Produkt (**15**) erscheint im Auffangkolben (Sp. 124°C / 10⁻³ mbar). Ausbeute: 81 %.

- IR(Film): ν = 2874 cm⁻¹ s, 2976 s, 2614 m, 2203 w, 2821 m, 1470 s, 1399 m, 1178 s, 1132 s, 1010 s, 807 m.

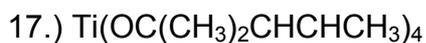
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0,96$ (t, 24 H); 1,02 (d, 6 H); 1,36 (t, 24 H); 2,10 (d, 4 H); 2,32 (d, 4 H); 2,46 (d, 4 H); 2,74 (q, 8 H); 2,86 (q, 4 H); 4,05 (h, 1 H).
- MS (Cl pos.): $m/z = 347$ [M^+]; 315 [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_2\text{H}_5$]; 289 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$]; 231 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - 2\text{O}_2\text{H}_5$].
- $^{27}\text{Al-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 67,67$.
- $-\text{AlC}_{19}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{N}_2$ (374): ber. C 60,96, H 11,50, N 7,49; gef. C 60,86, H 11,74, N 7,77.

16.) Barium-Aminodialkoxid (**18**)

Zu 2,3g Ba-Metall werden 10ml Di (2-Butanol)-Dimethylaminoethyl-Amin (**8**) gespritzt. Das Gemisch wird unter Rückfluss auf 230°C erhitzt. Der freigesetzte Wasserstoff wird durch ein Quecksilberventil abgeleitet. Es wird das Gemisch weitere 3h gerührt, bis sich das Metall vollständig gelöst hat. Anschliessend wird aus dem Gemisch restlicher Ligand (**8**) abdestilliert und ein gelbes Gel erhalten, welches bei -35°C nach mehreren Wochen auskristallisiert. Ausbeute: 89%

- IR(Film): $\nu = 3364 \text{ cm}^{-1}$ m, 2954 s, 2823 s, 1724 w, 1728 w, 1654 w, 1577 m, 1458 s, 1295 m, 1152 m, 1049 m, 933 m, 871 w, 775 m.
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0,92$ (t, 12 H); 1,37 (q, 8 H); 2,28 (d, 12 H); 2,38 (m, 8 H); 2,68 (m, 4 H); 3,49 (t, 4 H).
- $\text{BaC}_{24}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_4$ (597): ber. C 48,24, H 8,70, N 9,38; gef. C 49,19, H 9,43 N 9,23.

Weitere Synthesen:



Die Synthese verläuft analog zu Komplex **9**.

- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1,19$ (s, 24 H); 2,20 (d, 8 H); 5,11 (d, 8 H); 5,84 (tt, 4 H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 28,82$ ($\text{OC}\underline{\text{Me}}_2$); 47,92 ($\underline{\text{CH}}_2\text{Me}_2$); 70,06 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{Me}_2$); 118,39 ($\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 133,96 ($\underline{\text{C}}\text{HCH}_2$).
- $\text{TiC}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (444): ber. C 64,86, H 9,91, Ti 10,60; gef. C 64,71, H 10,12, Ti 10,60.



Die Synthese verläuft analog zu Komplex **9**.

- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0,84$ (t, 12 H); 1,45 (q, 8 H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 8,28$ ($\text{CH}_2\underline{\text{Me}}_2$); 31,41 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Me}$); 87,38 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{CH}_2\text{Me}$).
- $\text{TiC}_{28}\text{H}_{60}\text{O}_4$ (508): ber. C 66,14, H 11,81, Ti 9,44; gef. C 63,59, H 11,10, Ti 10,10.

16. Literatur

1. (a) C. Chaneliere, J.L. Autran, R.A.B. Devine, B. Balland, Mater. Sci. Eng., **1998**, R22, 269-322. (b) H. Treichel, A. Mitwalsky, N.P. Sandler, D. Tribula, Adv. Mater. Opt. Electron. **1992**, 1, 299.
2. U. Teravaninthorn, Y. Miyahara, T. Moriizumi, Jpn. J. Appl. Phys., **1987**, 26, 2116.
3. (a) R.F. Cava, W.F. Peck, J.J. Krajewski, Nature **1995**, 377, 215. (b) R.F. Cava, J.J. Krajewski, J. Appl. Phys., **1998**, 83, 1613. (c) R.F. Cava, W.F. Peck, J.J. Krajewski, Appl. Phys. Lett., **1997**, 70, 1396. (d) R.B. van Dover, R.M. Fleming, F. Schneemeyer, Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet., **1998**, 823.
4. H.E. Hintermann, H.Gass, Oberfläche-Surface **1971**, 12, Nr. 10, 177-180.
5. W.E. Sawyer, A. Mann, US Patent 229335 **1880**.
6. (a) J.W. Aylsworth, US Patent 553296 **1896**. (b) A. de Lodyguine, US Patent 575002 **1897**.
7. L. Mond, C. Langer, F. Quincke, J.Chem.Soc. **1890**, 57, 749.
8. R. Hoelbling, Angew. Chem. **1927**, 40, 655.
9. S. Schlamming, Charakterisierung kristallographischer und elektrischer Eigenschaften von Hoch-Epsilon-Dielektrika, Diplomarbeit, Regensburg **1998**.
10. a.) M.H. Chisholm, Chemtracts-Inorg. Chem. **1992**, 4, 301. b.) A. Yamamoto, S. Kambara, J. Am. Chem. Soc. **1959**, 81, 2663. c.) R.E. Reeves, Mazzeno L.W., Jr., J. Am. Chem. Soc. **1954**, 76, 2533. d.) R.C. Mehrotra, P.N. Kapoor, J. Less common Metals **1965**, 8, 419. e.) R.C. Mehrotra, P.N. Kapoor, J. Less common Metals **1966**, 10, 237.
11. Jay J. Senkevich, Seshu B. Desu, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Va.- *Semiconductor International*, 6/1/**1998**.
12. D.C. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, Chem. Rev. **1993**, 93, 1205 and ref. therein.
13. L.G. Hubert-Pfalzgraf, Coord. Chem. Rev. **1998**, 178-180, 967 and references therein.
14. J.-O. Carlson, Thin Solid Films **1985**, 130, 261-282.
15. D. Butte, P. Martin, K. Nestler, Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde **1997**, 331-333.
16. M.A. Liebermann, A.J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharge and Materials Processing, Wiley, New York, **1994**.

17. J.G. Eden, Photochemical Vapor Deposition, Wiley, New York, **1992**.
18. R.A. Fischer, Chem. Unserer Zeit **1995**, 29, 141.
19. Diplomarbeit, Klaus Lehmbacher, Tech. Uni. München **1996**
20. a.) F. Maury, Chem. Vap. Deposition, **1996**, 2, 113. b.) Beipielsweise:
Precursorkatalog, 1999, INORGTECH
21. a.) R.C. Mehrotra, R. Bohra, Metal carboxylates, Academic Press, London, **1978**. b.) R.C. Mehrotra, R. Bohra, D.P. Gaur, Metal β -diketonates and allied derivatives, Academic Press, London **1978**.
22. A. Kareiva, C.J. Harlan, D.B. MacQueen, R.L. Code, A.R. Barron, Chem. Mater. **1996**, 8, 2331.
23. E.H. Walker, M.L. Breen, A.W. Apblett, Chem. Mater. **1998**, 10, 1265; A.W. Apblett, J. Lei and G.D. Georgeva, MRS Proc. **1992**, 271, 77; A.M. Bahl, S. Krishnaswamy, N.G. Masssand, D.J. Burkey, T.P. Hanusa, Inorg. Chem. **1997**, 36, 5413.
24. M.A. Horner, A.J. Vega, R.B. Flippeh, Chem. Mater. **1994**, 6, 1903.
25. K.G. Caulton and L.G. Hubert-Pfalzgraf, Chem. Rev., **1990**, 90, 969.
26. R.C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, Chem. Rev., **1994**, 94, 215, ibidem **1994**, 94, 1643.
27. a.) Moshier, R.W., Sievers R.E. Gas Chromatography of Metal Chelates, Pergamon Press, Oxford, **1965**. b.) Richardson, M.F., Sievers R.E. Inorg. Chem., **1971**, 10, 498. c.) Sievers R.E. Coordination Chemistry, Kirschner, S. (ed), Plenum Press, New York, **1969**, p 275. d.) Eisentraut, K.J., Sievers R.E., J. Inorg. Nucl. Chem. **1967**, 29, 1931.
28. L.G. Hubert-Pfalzgraf, H. Guillon, Appl. Organometal. Chem. **1998**, 12, 321 and ref. therein.
29. V.G. Kessler, S. Daniele, L.G. Hubert-Pfalzgraf, A. Gleizes, Chem. Mater., **1994**, 6, 2306.
30. L.G. Hubert Pfalzgraf, H. Guillon, Appl. Organomet. Chem. **1998**, 12, 321.
31. M. Langlet, D. Walz, P. Maroge, J.C. Joubert, Thin Solid Films **1992**, 221, 44.
32. M. Veith, S. Mathur, S. Mathur, Polyhedron, **1998**, 17, 1005.
33. a) S. Boulmaaz, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.C. Daran, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **1993**, 30, 583. b) L.G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, R. Papiernik, J. Vaissermann, J. Mater. Chem. **1997**, 7, 753.
34. S. Parola, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1997**, 23, 4631; R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, S. Parola, S.

- Jagner, F. Soares-Carvalho, P. Thomas and J.P. Mercurio, MRS Proc. **1994**, 346, 285.
35. V.W. Day, T.A. Eberspacher, W.G. Klemperer, S. Liang, Chem. Mater, **1995**, 7, 1607.
36. W.S. Rees, Jr., M.W. Carris, W. Hesse, Inorg. Chem. **1991**, 30, 4479.
37. Rees Jr., W.S, Caballero, C.R., Hesse W., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 31 **1992**, 6, 735-736.
38. a) A.A. Wernberg, H.J. Gysling, Chem. Mater. **1992**, 4, 900. (b) P.C. Buskirk, S.M. Bilodeon, J.F. Roeder, P.S. Kirilin, Jpn. J. Appl. Phys. **1996**, 35, 2520.
38. Igumenov, I.K., Semyannikov, P.P., Belaya, S.V., Polyhedron **1996**, 15, 24, 4521-4530.
40. Hubert-Pfalzgraf, L.G., Labrize, F. Polyhedron, **1994**, 13, 14, 2163-2172.
41. D.C. Bradley, F.M. Abdel Halim, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1950**, 3450.
42. A.N. Sarkar, Phil. Mag., **1926**, 2, 1153.
43. M.C. Aggrawal, R.C. Mehrotra, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem **1984**, 14, 139.
44. M. Aggrawal, C.K. Sharma, R.C. Mehrotra, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem **1983**, 13, 571.
45. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, Metal Alkoxides, Academic Press, London **1978**.
46. R.C. Mehrotra, Pure Appl. Chem. **1988**, 60, 1349.
47. R.C. Mehrotra, J. Indian Chem. Soc. **1982**, 59, 715.
48. J.V. Singh, R.C. Mehrotra, J. Coord. Chem. **1984**, 13, 273.
49. J.V. Singh, R.C. Mehrotra, J. Coord. Chem. **1984**, 62, 1003.
50. J.V. Singh, R.C. Mehrotra, Z. Anorg. Allg. Chem. **1984**, 522, 211.
51. R.R. Goel, N.C. Jain, R.C. Mehrotra, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. **1981**, 11, 345.
52. R.C. Mehrotra, Pure Appl. Chem. **1988**, 60, 1349.
53. R.K. Mehrotra, R.C. Mehrotra, Can. J. Chem. **1961**, 39, 795.
54. R.C. Mehrotra, J.M. Batwara, P.N. Kapoor, Coord. Chem. Rev. **1980**, 31, 67.
55. R. Jain, A.K. Rai, R.C. Mehrotra, Polyhedron **1986**, 5, 1017.
56. C.S. Springer Jr, D.W. Meek, R.E. Sievers, Inorg. Chem. **1967**, 6, 1105.
57. R.K. Mehrotra, R.C. Mehrotra, Can. J. Chem., **1961**, 39, 795.
58. R. Belcher, C.R. Carnley, J.R. Mayer, W.I. Stephen, P.C. Uden, Analyt. Chim. Acta **1970**, 50, 423.
59. Y.P. Singh, A.K. Rai, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. **1982**, 12, 85.

60. Y.P. Singh, S. Saxena, A.K. Rai, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1984**, *14*, 237.
61. R.C. Mehrotra, R.Bohra, D.P. Gaur, *Metal b-Diketonates and Allied Derivatives*. Academic Press, London **1978**.
62. J.J. Fortman, R.E. Sievers, *Inorg.Chem.* **1967**, *6*, 2022.
63. R.C. Fay, T.S. Piper, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2303.
64. R.C. Fay, T.S. Piper, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 500.
65. R.C. Fay, T.S. Piper, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 348.
66. F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, 1st edn. Wiley Eastern Reprint, New Dehli **1973**.
67. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, *Metal alkoxides*, Academic Press, London, **1968**.
68. L.G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 727.
69. Goel, S.C., Chiang, M.Y. und Buhro, W.E., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4646
70. Goel, S.C., Kramer, K.S., Chiang, M.Y. und Buhro, W.E., *Polyhedron*, **1990**, *9*, 61.
71. Goel, S.C., Kramer, K.S., Gibbons, P.C. und Buhro, W.E., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3620.
72. McCullen, A.K., Tilley, T.D., Rheingold, A.L. und Geib, S.J., *Inorg. Chem*, **1989**, *28*, 3772.
73. Geerts, R.L., Huffman, J.C. und Caulton, K.G., *Inorg. Chem*, **1986**, *25*, 1803.
74. Sanchez, C. und Livage, J. *New J. Chem.*, **1990**, *14*, 513.
75. Sanchez, C. und Inn, M.J., *Non-Cryst. Sol.*, **1992** (in the press).
76. Goel, S.C., Chiang, M.Y. und Buhro, W.E., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4646
77. E.P. Turevskaya, N. Kozlova, V. Shreider, N. Ya Turova. *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *53*, 573.
78. a.) E. Suzuki, S. Kusano, H. Hatayama, M. Okamoto, Y. Ono, *Chem. Mater.*, **1997**, *7*, 2049. b.) T. Kemmitt, W. Henderson, *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 1031.
79. R.C. Mehrotra, A.K., *Polyhedron*, **1991**, *10*, 17, 1967-1994.
80. S. Teischner, *Comptl Rendul.*, **1953**, 237, 810.
81. H.Funk, J.Schormuller, W. Hensinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *205*, 361.
82. R.K. Mehrotra und R.C. Mehrotra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 198.
83. R.H. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2673.
84. T. Mole und E.A. Jeffery, *Organoaluminium Compounds*. Elsevier, Amsterdam

1972.

85. J.J. Esich, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol.1, Ch.6. Pergamon, Oxford **1982**.
86. H. Schumann, M. Frick, B. Heymer, F. Girgsdies, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 512, 117-126.
87. C.N. McMahon, S.G. Bott, A.R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3129-3137.
88. R.C Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta (Reviews)* **1967**, 1, 99.
89. R. Anwander, F.C.Munck, T. Priermeier, W. Scherer, O. Runte, W.A. Herrmann, *Inorg.Chem.* **1997**, 36, 3545.
90. Massiani, M.C., Paiernik, R., Hubert-Pfalzgraf, L.G. und Daran, J.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 301.
91. Matchett, M.A., Chiang, M.Y. und Buhro, W.E., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 358.
92. Caulton, K.G. und Hubert-Pfalzgraf, L.G. , *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 969.
93. W.S. Rees, Jr., D.A. Moreno, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* **1991**, 1759.
94. Sirio, C., Poncelet, O., Hubert-Pfalzgraf, L.G., Daran, J.C. und Vaisserman, J., *Polyhedron*, **1992**, 11, 177.
95. Schmid, R., Ahamdane, H. und Mosset, A., *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 190, 237.
96. Schmid, R., Mosset, A. und Galy, J., *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 179, 167.
97. Bradley, D.C., *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1317.
98. L.G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, A. Bennaceur, J.C. Daran, J. Vaissermann, *Polyhedron* **1997**, 16, 1223.
99. M. Sharma, A. Singh, R.C. Mehrotra, *Polyhedron*, **2000**, 19, 77-83.

100. M.H. Chisholm, Chemtracts – Inorg. Chem. **1992**, 4, 301.
101. A. Yamamoto, S. Kambara, J. Am. Chem. Soc. **1959**, 81, 2663.
102. R.E. Reeves, Mazzeno L. W., Jr., J. Am. Chem. Soc. **1954**, 76, 2533.
103. R.C. Mehrotra, P.N. Kapoor, J. Less Common Metals **1965**, 8, 419.
104. R.C. Mehrotra, P.N. Kapoor, J. Less Common Metals **1966**, 10, 237.
105. M.H. Chisholm, I.P. Parkin, W.E. Streib, O. Eisenstein, Inorg. Chem. **1994**, 33, 812.
106. J.A. Marsella, K.G. Moloy, K.G. Caulton, J. Organometal. Chem **1980**, 201, 389.
107. J.C. Huffman, K.G. Moloy, K.G. Caulton, Inorg. Chem. **1988**, 27, 2190.
108. V. Abada, Dissertation, University of Montpellier, December **1997**.
109. G.J. Gainsford, T. Kemmit, C. Lensink, N.B. Milestone, Inorg. Chem. **1995**, 34, 746.
110. G.J. Gainsford, T. Kemmit, N.B. Milestone, Inorg. Chem. **1995**, 34, 5244.
111. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid State Chem., **1998**, 18, 259.
112. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, J. Non-Cryst. Solids, **1987**, 89, 206.
113. T. Kemmit, M. Daghish, Inorg. Chem., **1998**, 37, 2063.
114. A.C. Jones, T.J. Leedham, P.J. Wright, M.J. Crosbie, P.A. Lane, D.J. Williams, K.A. Fleeting, D.J. Otway, P. O'Brien, Chem. Vap. Deposit., **1998**, 4, 46.
115. T.J. Boyle, R.W. Schwartz, R.J. Doedens, J.W. Ziller, Inorg. Chem. **1995**, 34, 1110-1120.
116. T.J. Boyle, T.M. Alam, E.R. Mechenbier, Inorg. Chem. **1997**, 36, 3293-3300.
117. D.C. Bradley, C.E. Holloway, J. Chem. Soc. A **1968**, 1316.
118. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., John Wiley & Sons, New York **1988**.
119. F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, Inorg. Chem., **1988**, 27, 3166.
120. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, New York, **1978**.
121. N.Y. Turova, A.V. Korolev, D.E. Techebukov, Polyhedron, **1996**, 15, 21, 3869-3880.
122. W.A. Herrmann, N.W. Huber, T. Priermeier, Angew. Chem. Int. Ed., **1994**, 33, 105.

- 123 a.) M.H. Chisholm, *Chemtracts-Inorg. Chem.* **1992**, *4*, 301. b.) A. Yamamoto, S. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2663. c.) R.E. Reeves, Mazzeno L.W., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2533. d.) R.C. Mehrotra, P.N. Kapoor, *J. Less common Metals* **1965**, *8*, 419. e.) R.C. Mehrotra, P.N. Kapoor, *J. Less common Metals* **1966**, *10*, 237.
124. O. Poncelet, L.G. Hubert-Pfalzgraf, L. Toupet, J.C. Daran, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2045.
125. a.) T.J. Boyle, R.W. Schwartz, R.J. Doedens, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1110.
b.) T.J. Boyle, R.W. Schwartz, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 243.
126. Hubert-Pfalzgraf, L.G., *New J. Chem.*, **1987**, *11*, 663
127. D.C. Bradley, *Polymetallic Metal Alkoxides, Organosiloxanes and Organometalloxanosiloxanes*. In *Organic Polymers*. Academic Press, New York **1962**.
128. G.Pfeifer und T. Flora, *Magy. Kem. Foly.* **1964**, *70*, 375.
129. J.Y. Chane-Ching und L.C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, 83, 86.
130. H.Sayilkan, E.Arpac, E. Sener, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, **1997**, *27(10)*, 1437-1452.
131. A. Kareiva, C.J. Harlan, D.B. MacQueen, R.L. Code, A.R. Barron, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2331.
132. R. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Tech.*, **1993**, *23*, 26
133. L. G. Hubert-Pfalzgraf, O. Poncelet, and J.C. Daran, *MRS Proc.* **1990**, *180*, 73.
134. D. Hoebbel, T. Reinert and H. Schmidt, *Mater Res. Soc. Proc.*, **1996**, *435*, 461
135. a) R.J.P. Corriu and D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1420 and ref. therein; b) A. Vioux, D. Leclercq, *HCR Concise Review*, **1996**, *3*, 65.
136. S.C. Goel, M.Y. Chiang, P.C. Gibbons, W.E. Buhro, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **1992**, *271*, 3. N. Stenou, F. Ribot, K. Boubekour, J. Maquet, C. Sanchez, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1079.
137. T.E. Denler, J.F. Bertone, A. Agrawal, V.L. Colvin, T.J. Trentler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1613.
138. Zanella, P., Rosetto, G., Bianese, F.O., Porchia, M. und Williams, J.O., *Chem. Mater.*, **1991**, *3*, 225.
139. Carlsson, J.O., *Acta Chem. Scand.*, **1991**, *45*, 864.

140. a.) Bradley, D.C. Chem. Rev., **1989**, 89, 1317. b.) Bradley, D.C., Philos. Trans. R. Soc. London, Series A, **1990**, 360, 167.
141. Jeffries, P.M., Girolami, G.S., Chem. Mater., **1989**, 1, 8
142. Bradley, D.C., Chem. Rev, **1989**, 89, 1317.
143. Bradley, D.C., Philos. Trans. R. Soc. London, Series A, **1990**, 360,167.
144. Vaartstra, B.A., Caulton K.G., Chisholm, M.J. und Jones, D.L., 203rd Am. Chem. Soc. Meeting, San Francisco, April **1992**, INOR 185.
145. Tim Nandi, M., Rhubright, D. und Sen, A., Inorg. Chem., **1990**, 29, 3065.
146. Jeffries, P.M. und Girolami, G.S., Chem. Mater. **1989**, 1, 8.
147. R.S. Macomber, J.C. Ford und W.H. Wenzel, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. **1977**, 7,111.
148. a.) L.G. Hubert-Pfalzgraf, Applied Organomet. Chem. **1992**, 6, 627-643; b.) L. Syper, Roczn. Chem. **1973**, 47, 433-439; c.) P.D. Bartlett, E.B. Lefferts, J. Am. Chem. Soc. **1955**, 77, 2804-2805.
149. a.) B.D. Murray, H. Hope, P.P. Power, J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 169-173; b.) J. Hvoslef. H.Hope, B.D. Murray, P.P. Power, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1983**, 1483-1439; c.) B.D. Murray, P.P. Power, J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 7011-7015; d.) M.M. Olmstead, P.P. Power, G. Sigl, Inorg. Chem. **1986**, 25, 1027-1033; e.) T.V. Lubben, P.T. Wolczanski, J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 424-435; f.) T.V. Lubben, P.T. Wolczanski, G.D. Van Dyne, Organometallics **1984**, 3,977-983.
150. H.A. Stecher, A. Sen, A.L. Rheingold, Inorg. Chem **1989**, 28, 3280-3282.
151. a.) A.P. Purdy, A.D. Berry, R.T. Holm, M. Fatemi, D.K. Gaskill, Inorg. Chem. **1989**, 28, 2799-2803; b.) J. Zhao, K.H. Dahmen, H.O. Marcy, L.M. Tonge, T.J. Marks, B.M. Wessels, C.R. Kannewurf, Appl. Phys. Lett. **1989**, 53, 1750-1752
152. R. Gardiner, D.W. Brown, P.S. Kirilin, A. Rheingold, Chem. Mater. **1991**, 3, 45-50
153. a.) W.S. Rees, K.A. Dippel, M.W. Carris, C.R. Caballero, D.A. Moreno, W.Hesse, Better Ceramics Through Chemistry, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., in press; b.) K. Timmer, C.I. Spee, A. Mackor, H. Meinema, EP 405634 A2 **1991**.
154. S.C. Goel, M.A. Matchett, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 1844-1845.

155. K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake, J.C. Huffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1498-1499.
156. S.C. Goel, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4640-4646.
157. M.A. Matchett, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 358-360.
158. S. Boulmaaz, R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1331-1336.
159. O. Poncelet, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.C. Daran, R. Astier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1846-1848.
160. P. Barbier, *Compt. Rend.*, **1899**, *128*, 110.
161. S. Archer, C.M. Suter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 4296-4305.
162. W. Enz, H. Leuenberger, *Helv. Chim. Acta*, **1946**, *6*, 1048-1060.
163. S.M. Damo, K.C. Lam, A. Rheingold, M.A. Walters, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1635.
164. H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, Verlag Chemie **1972**.
165. K. Woo, W.I. Lee, J.S. Lee, S.O. Kang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42(7)*, 2378-83.
166. A.C. Jones, T.J. Leedham, P.J. Wright, M.J. Crosbie, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8(8)*, 1773-1777.
167. C. Jimenez, M. Paillous, R. Madar, J.P. Senateur, A.C. Jones, *J. Phys. IV Fr.*, **1999**, *9*, Pr8-569.
168. J.H. Lee, S.W. Rhee, *J. Mater. Res.*, **1999**, *14*, 3988
169. A.C. Jones, P.A. Williams, J.F. Bickley, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1428-1433
170. J.F. Roeder, B.C. Hendrix, F. Hintermaier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**, *19*, 1463-1466.
171. S.H. Ra, P.P. Phule, *J. Mater. Res.*, **1999**, *14*, 4259.
172. S. Lim, J.C. Lee, D.S. Sohn, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1548-1554.
173. H. Kadokura, Y. Okuhara, M. Mitsuya, *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, *6*, 5, 225-229.
174. H. Schuhmann, S. Wernik, B.C. Wassermann, *J. Org.-Met. Chem.*, **2001**, *621*, 317-326.
175. J.A. Francis, S.G. Bott, A.R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3305-3310.
176. J.A. Francis, C.N. McMahon, S.G. Bott, A.R. Barron, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4399-4416.
177. D.A. Atwood, J.A. Jegier, S. Liu, *Organometallics*, **1999**, *18*, 976-981.
178. C.N. McMahon, S.G. Bott, A.R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**,

- 3129-3137.
179. Tolman, C.A. Chem. Rev. **1977**, 77, 313.
 180. Benn, R., Rufinska, A., Lehmkuhl, H, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1983**, 22, 779.
 181. Haaland, A., Samdal, S., Stokkeland, O., Weidlein, J., J. Organomet, Chem. **1977**, 134, 165.
 182. Albright, T.A., Burdett, J.K., Whangbo, M.H., Orbital Interactions in Chemistry, Wiley: New York **1985**, Kapitel 14, 273.
 183. Appleton, T.C., Clark, H.C., Manzer, L.E., Coord. Chem. Rev., **1973**, 10, 335.
 184. M.D. Healy, M.B. Power, A.R. Barron, Coord. Chem. Rev., **1994**, 130, 63.
 185. McMahon, C.N., Francis, J.A., Barron, A.R., J. Chem. Crystallogr. **1997**, 27, 167.
 186. D.F. Shriver, P.W. Atkins **1997** , 389 Wiley VCH
 187. Guillon, H., Daniele, S., Hubert-Pfalzgraf, L.G., Bavoux, C., Inorg. Chim. Acta **2000**, 304, 99-107.
 188. a) Burtman, V, J. Mater. Sci. Lett. **1998**, 17, 1491. b) Hinds, B.J., McNeely, R.J., Studebaker, D.B., Marks, T.J., Hogan, T.P, Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Feng, X, Miller, D.J. J. Mater. Res. **1997**, 12, 1214-1236.
 189. Studebaker, D.B., Neumayr, D.A., Hinds, B.J., Stern, C.L. und Marks, T.J. , Inorg. Chem. **2000**, 39 (15), 3148-3157.
 190. Swarner, F.W., Hauser, C.R., J. Am. Chem. Soc. **1950**, 72, 1352.