

**Erzeugung dünner funktionaler Schichten durch chemische
Gasphasenabscheidung von Metallen mit
Organometallkomplexen**

Dissertation

**zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg**

vorgelegt von

Florian Moritz

aus Marne

Hamburg 1999

Erster Gutachter: Prof. Dr. J. Heck
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. A. Reller
Mündliche Prüfung: März 1999

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in der Zeit vom Oktober 1994 bis September 1998 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Heck für die Überlassung des Themas und die gute Betreuung während meiner Promotion.

Frau Dipl. Phys. P. Kreutzer, Frau I. Ralya, Herrn Dr. A. Portmann danke ich genauso für die REM-Aufnahmen, wie Frau Dr. U. Hagenau und den Herren Prof. Dr. U. Behrens, Dr. J. Körnich, Dr. J. Hanss für die Lösung der Röntgenstrukturanalysen und Dr. S. Kneip, dem „Godfather“ der Kapillarenbeschichtung, ohne dessen Arbeiten ein Großteil dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Bei Herrn Prof. Dr. C. Benndorf bedanke ich mich für die XPS-Messungen.

Den Glasbläsern T. Roth und J. Köster danke ich für die Umsetzung auch der „wildesten“ Ideen in Glasgeräte.

Der NMR-Abteilung des Instituts, insbesondere Herrn Dr. E. Haupt und Frau G. Eggers, sowie allen Mitgliedern des Fachbereichs, die zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich für ihre Unterstützung.

Dr. Jan Hanss danke ich für seine ständige Hilfsbereitschaft und seinen guten Rat in allen Lebenslagen. Ihm, Harald Kelm, Marshall Anderson und Dr. Death verdanken Sanchez und ich spannende Wochenenden in Dänemark und Rotenburg/Wümme.

Außerdem gilt mein Dank:

meiner Familie für ihre immerwährende Unterstützung, Ute für aufmunternde Gespräche während des gemeinsamen Leidensweges, Jan für die „stundenlang duftende, swingende Musik“ während der gemeinsamen Zeit im Labor, Bernhard, Thomas, Sven, Timo, Lars, Olli, Hans, Maik und allen übrigen Arbeitskreismitgliedern und Austauschstudenten für vergnügliche Stunden auch abseits des Laboralltags, Doro, zum einen für ihre Arbeit als B-Teil-Praktikantin, zum anderen für gemütliche Stunden bei Kaffee und Kuchen oder Pizza und Bier...

... und natürlich der BAND.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	CVD-Verfahren	5
	2.1 Precursorverbindungen	5
	2.2 Der Abscheidungsprozeß	6
	2.3 Energiezufuhr für den CVD-Prozeß	9
	2.3.1 Photolytische Abscheidung	9
	2.3.2 Thermische Abscheidung	10
	2.3.3 Plasma-gestützte Abscheidung.....	11
	2.3.3.1 Plasma	11
	2.3.3.2 PECVD.....	13
3	Schichtcharakterisierung	17
	3.1 Röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie	17
	3.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie	18
4	Boride: Darstellung korrosionsbeständiger, leitfähiger Schichten	19
	4.1 Titanborid	20
	4.2 Niobboride	22
	4.2.1 Precursorsynthese	22
	4.2.2 Syntheserversuche zur Darstellung weiterer Precursor	24
	4.3 Abscheidung von Niob- und Titanborid-Schichten mit Hilfe der PECVD	32
	4.4 XPS-Untersuchungen an Borid-Schichten	32
5	Innenbeschichtung von Kapillaren	46
	5.1 Mögliche Anwendungsgebiete	46
	5.2 Beschichtungsverfahren	47
	5.2.1 Aufbau der CVD-Anlage	49
	5.2.2 Eingesetzte Precursorverbindungen	53
	5.3 CVD zur Erzeugung katalytisch aktiver Schichten	54
	5.3.1 Palladium-CVD.....	56
	5.3.1.1 Palladium-Precursor.....	59
	5.3.2 Rhodium-CVD	64
	5.4 Strong Metal Support Interactions (SMSI)	66

5.5 Ergebnisse der Beschichtungen	68
5.6 Charakterisierung der Schicht.....	73
5.7 Katalyse in der Kapillare.....	80
5.7.1 Enthalogenisierung chlorierter Verbindungen	80
5.7.1.1 Durchführung von Versuchen zur Dechlorierung von Chlorbenzol.....	83
5.7.1.2 Dechlorierung von 1,2,4-Trichlorbenzol.....	91
5.7.1.3 Durchführung von Versuchen zur Dechlorierung von 1,2-Dichlorethan	92
5.7.2 Abbau von Chlorfluorkohlenwasserstoffen (CFC)	95
5.7.2.1 Enthalogenisierung von 1,1,2-Trichlortrifluorethan in der Kapillare.....	99
5.7.3 Die Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen	106
5.7.4 Hydrogenierung von Kohlendioxid	113
5.7.5 Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche während der Kapillarreaktionen	126
6 Zusammenfassung - Summary	132
7 Experimenteller Teil	136
7.1 Allgemeines	136
7.2 Precursorsynthese.....	137
7.3 Durchführung der Beschichtungsversuche... ..	142
7.3.1 ...in der Plasma-CVD Anlage	142
7.3.2 ...zur Innenbeschichtung von Kapillaren.....	142
7.4 Durchführung von Reaktionen in der Kapillare.....	143
8 Anhang.....	144
8.1 NMR-Spektren	144
8.1.1 $[\eta-(H_3CC_5H_4)Nb-\mu-(B_2H_6)]_2$	144
8.1.2 $\eta-(C_5H_5)NbN(C_3H_7)CH=CHN(C_3H_7)Cl_2$	145
8.1.3 $\eta-(C_5H_5)NbN(C_4H_9)CH=CHN(C_4H_9)Cl_2$	146
8.2 Kristallographische Daten	147
8.2.1 $[\eta-(H_3CC_5H_4)Nb-\mu-(B_2H_6)]_2$	147
8.2.2 $\eta-(C_5H_5)NbN(C_3H_7)CH=CHN(C_3H_7)Cl_2$	153
8.3 Abbildungsverzeichnis	158
8.4 Tabellenverzeichnis.....	161
8.5 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien.....	162
8.6 Entsorgung	162

Häufig verwendete Abkürzungen

CVD	Chemical Vapor Deposition
AACVD	Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition
OMCVD	Organometallic Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
IR	Infrarot
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
SMSI	Strong Metal Support Interactions
VOC	flüchtige organische Verbindung (volatile organic compound)
CFC 113	1,1,2-Trichlortrifluorethan
^t Bu	tert. Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
DAD	1,4-Diaza-1,3-butadien
ⁱ DAD	Bis(isopropyl)glyoxaldiimin
^t DAD	Bis(tert.-butyl)glyoxaldiimin
DME	Dimethoxyethan
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
hfac	1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonato-
Me	Methyl
SiMe ₃ Cl	Trimethylchlorsilan
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
RT	Raumtemperatur

1 Einleitung

In vielen Bereichen der Technik sind Werkstoffe mit speziellen Eigenschaften gefragt, sei es als Bauteil in Apparaturen oder beim Einsatz in Katalysator-Systemen. Zum Erreichen der gewünschten Eigenschaften ist es oft notwendig, die Oberflächen der Grundwerkstoffe mit dünnen funktionellen Schichten zu veredeln.

Im einfachsten Fall kann dies durch Aufbringen von Anstrichen oder Lacken geschehen. Die Chip-Technik allerdings benötigt neue Werkstoffe und neue Funktionen, die das Auftragen extrem dünner Schichten erfordern. Diese können mit Hilfe von physikalischen oder chemischen Abscheidungen aus der Gasphase erhalten werden (Physical bzw. Chemical Vapor Deposition, PVD, CVD).

Im PVD-Verfahren wird das abzuscheidende Material im Hochvakuum durch Energiezufuhr (Elektronenstrahl, Laser, Induktion, Sputtern) in die Gasphase gebracht und dann auf der Substratoberfläche niedergeschlagen (Abbildung 1). Es können sehr reine Schichten erhalten werden. In der Vergangenheit wurde es hauptsächlich benutzt, um Gold, Aluminium und andere Metallfilme für integrierte Schaltkreise (IC) abzuscheiden. Schwierigkeiten bereitet die Herstellung von Legierungen, wie sie für IC-Anwendungen benötigt werden. Außerdem ist bei diesem Verfahren die Aufwachsrate sehr gering.

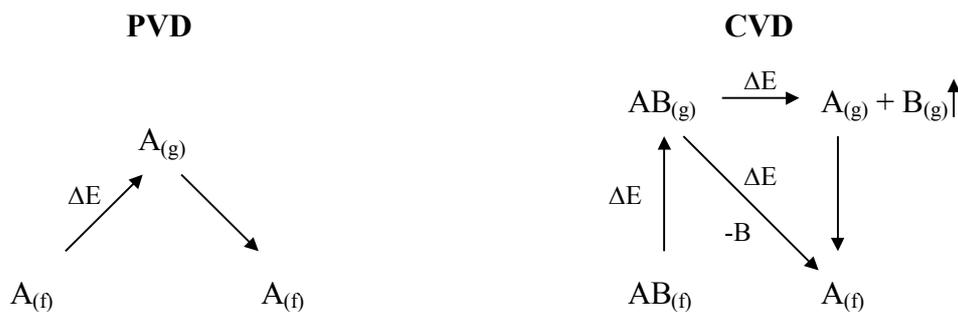


Abbildung 1: schematische Darstellung der Vorgänge in den PVD- und CVD-Verfahren

Beim CVD-Verfahren werden ein oder mehrere flüchtige anorganische oder organometallische Vorläuferverbindungen (engl.: Precursor) in der Gasphase in einen Reaktor transportiert, wo sie durch Energiezufuhr zersetzt und auf einem Substrat als dünner Film abgeschieden werden. Flüchtige Nebenprodukte werden aus dem Reaktor abgepumpt. Oft werden inerte Trägergase,

wie Stickstoff oder Argon, benutzt, um die Transportrate der festen oder flüssigen Precursor in den Reaktor zu erhöhen. Es können aber auch reaktive Gase wie Wasserstoff, Ammoniak oder Sauerstoff eingesetzt werden, die sich als reduzierende oder oxidierende Agentien an der Filmausscheidung beteiligen.

Das CVD-Verfahren, speziell das OMCVD-Verfahren, bei dem organometallische Precursor eingesetzt werden, hat die Vorteile der Kontrolle der Schicht-Stöchiometrie, milder Prozeßbedingungen und die Möglichkeit zu großflächiger Beschichtung.¹

Zahlreiche Organometall-Verbindungen können als Single-Source-Precursor dienen. Diese enthalten nicht nur die Elemente, aus denen die abzuscheidende Schicht bestehen soll, schon im Molekül, sondern geben auch deren stöchiometrisches Verhältnis vor. So ist es möglich, Precursor für bestimmte Schichten „maßzuschneidern“.

Die zur Zersetzung von Organometall-Verbindungen benötigte Energie ist relativ gering (ca. 200 – 400 °C). Dadurch ist es möglich, auch thermisch sensitive Substrate zu beschichten.

Ein weiterer Vorteil des CVD-Verfahrens gegenüber anderen Abscheidungstechniken, wie der PVD, ist die Möglichkeit, topographisch komplexe Oberflächen mit einer gleichmäßigen Schichtdicke zu belegen. Außerdem kann eine selektive Abscheidung nur auf einer bestimmten Oberfläche, der „growth surface“, und nicht auf einer anderen, der „non-growth surface“, vorgenommen werden.²

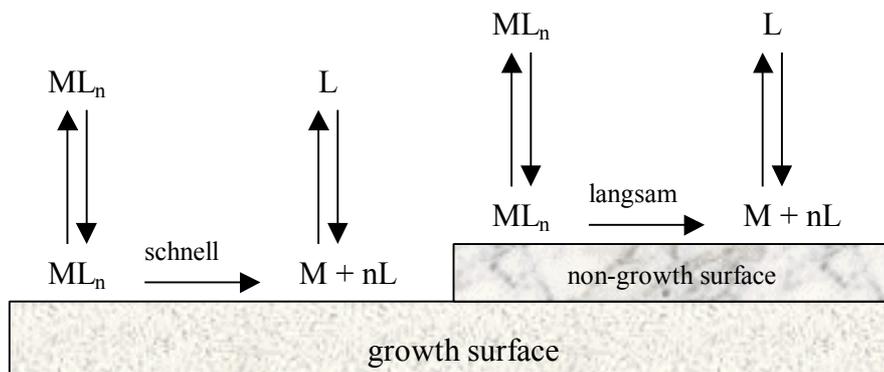


Abbildung 2: selektive Abscheidung durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf den verschiedenen Oberflächen

Die selektive Abscheidung beruht auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den

¹ A.N. MacInnes, M.B. Power, A.R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 11

² a) T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith, in *Chemistry of Metal CVD*, Hrsg.: T.T. Kodas, M.J. Hampden Smith, VCH, Weinheim, **1994**, Kap. 9; b) W.L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1372

das Metall enthaltenden Molekülen, den Zwischen- und Reaktionsprodukten und den verschiedenen Oberflächen. Ein Beispiel dafür ist die selektive Abscheidung von Kupfer aus Bis(hexafluoroacetylacetonato)kupfer auf Platin, der „growth surface“, während auf SiO₂, der „non-growth surface“, nichts abgeschieden wird.³

Einige Metalle ermöglichen eine selektive Beschichtung, wenn Reaktivgase wie H₂ oder O₂ verwendet werden. Die katalytisch aktiven Metalle sind dabei reaktive Stellen für die Adsorption und Dissoziation der CVD-Precursormoleküle und vereinfachen in Gegenwart von Reaktivgasen wie H₂ oder O₂ die Entfernung von Ligandenfragmenten von der Oberfläche durch katalytische Reduktion oder Oxidation.⁴

Die CVD von Metallen hat aber auch einige Nachteile, aufgrund derer sie noch keine weitverbreitete industrielle Anwendung gefunden hat. Die Schichteigenschaften entsprechen nicht immer den Erwartungen und der Abscheidungsprozeß ist zum Teil nicht verläßlich vorhersagbar. Ein Beispiel für die nicht-adäquaten Filmeigenschaften ist die Aluminium-CVD. Hier ist es nicht möglich, gleichmäßige Schichten einer Aluminium-Legierung herzustellen, was bisher die Anwendung in der Mikroelektronik verhindert hat.⁵

Die schlechte Vorhersagbarkeit versagt bisher der selektiven Wolfram-CVD den Weg in die Mikroelektronik, da es große Schwierigkeiten gibt, die Abscheidungscharakteristiken zu reproduzieren.⁶

Im OMCVD-Prozeß gibt es verschiedene Abscheidetechniken, die sich in der Art der Energiezufuhr unterscheiden. Man unterteilt in rein thermische, plasmaunterstützte, photothermische oder photochemische Verfahren. Sie basieren darauf, daß eine in der Gasphase oder als Aero-

³ M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, 1, 39

⁴ a) S.Mtojima, L.Hasegawa, S.Kagiya, S.Asakura, M.Kamaguchi, H.Iwanaga, *J.Phys.IV* **1993**, 3, 599

b) S.Mtojima, Y.Itoh, S.Asakura, H.Iwanaga, *J.Mater.Sci.* **1995**, 30, 5049

c) F.J.Narciso-Romero, F. Rodriguez-Reinoso, *J.Mater.Sci.* **1996**, 31, 779

d) S.Mtojima, S.Asakura, M. Hirata, H.Iwanaga, *Mater.Sci.Eng.* **1995**, B34, L9

e) H.Iwanaga, M.Kawaguchi, S.Motojima, *Jpn.J.Appl.Phys.* **1993**, 32, 105

f) H.Matsumara, H.Ihara, *J.Appl.Phys* **1988**, 64, 6505

g) Z.Yuan, R.J.Puddephat, *Adv.Mater.* **1994**, 6, 51

h) C.Y.Xu, T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith, *Chem.Mater.* **1995**, 7, 1539

i) W.B.Lin, T.H.Warren, R.G.Nuzzo, G.S.Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11644

j) W.B.Lin, B.C.Wiegand, R.G.Nuzzo, G.S.Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5977

k) O.Lehmann, M.Stuke, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61, 2027

l) Z.Yuan, D.T.Jiang, S.J.Naftel, T.K.Sham, R.J.Puddephatt, *Chem.Mater.* **1994**, 6, 2151

⁵ M.G. Simmonds, W.L. Gladfelter, in *Chemistry of Metal CVD*, Hrsg.: T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith, VCH, Weinheim, **1994**, Kap. 2

⁶ J.R. Creighton, J.E. Parmeter, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1993**, 18, 175

sol vorliegende Verbindung durch Energiezufuhr zersetzt wird und sich die gewünschte Komponente als dünne Schicht abscheidet.

In dieser Arbeit soll sich u.a. näher mit der Abscheidung von Borid-Schichten, speziell Niobborid-Schichten, befaßt werden. Diese haben vielversprechende elektrische Eigenschaften und gute Wärmeleitfähigkeiten, sowie eine extreme Härte, die sie für Anwendungen in der Halbleitertechnik oder als Verschleißschutzüberzug (Coating) interessant erscheinen lassen. Es wird die Synthese einiger Niob-Bor-haltiger Single-Source-Precursor vorgestellt. Mit Hilfe der Plasma-aktivierten Abscheidung werden daraus Borid-Schichten dargestellt, die mit XPS-Messungen auf ihre quantitative Zusammensetzung hin untersucht werden. Dabei wird ein besonderes Gewicht auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Precursor und der aus ihnen erhaltenen Schicht gelegt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird ein thermischer CVD-Prozeß in einem neuartigen Verfahren zur Innenbeschichtung von Kapillaren mit Metall- oder Metalloxidfilmen eingesetzt. Diese Beschichtungen haben das Ziel

- die Reflektivität der Innenfläche gegenüber Röntgenstrahlung zu verbessern oder
- durch gezielte Erzeugung einer Verteilung von Mikrokristalliten heterogen-katalysierte Reaktionen in Gasen oder Gasgemischen einzuleiten, wenn diese die Kapillare durchströmen.

Es wird versucht, einige Reaktionen, die mit auf konventionellem Weg hergestellten Katalysatoren ablaufen, in den metallbeschichteten Kapillaren durchzuführen. Eine mögliche Anwendung könnte der Einsatz in Microfluid-Netzwerken sein, in denen Kapillaren kleinste Mengen einer Verbindung oder eines Reaktionsproduktes an einen definierten Ort auf der Oberfläche leiten.⁷

⁷ E.Delamarche, A.Bernard, H.Schmid, A.Bietsch, B.Michel, H.Biebuyck, *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, *120*, 500

2 CVD-Verfahren

2.1 Precursorverbindungen

Der Einsatz von Organometall-Verbindungen bringt der OMCVD im Vergleich zum klassischen CVD-Verfahren einige wichtige Vorteile (Tabelle 1).

Tabelle 1: Klassische CVD und OMCVD im Vergleich⁸

Klassische CVD	OMCVD
Als Precursor dienen binäre Elementhalogenide und -hydride (AlCl ₃ , TiCl ₄ , NH ₃ , CH ₄); eingeschränkte Variationsmöglichkeit	Als Precursor dienen „maßgeschneiderte“ Organometall-Verbindungen; große strukturelle und stoffliche Vielfalt
Kinetisch inerte Precursor, hohe Aktivierungsenergien	Kinetisch labile Precursor, niedrige Aktivierungsenergien, Soll-Bruchstellen im Molekül, Möglichkeit zur β-H-Eliminierung
Hohe Prozeßtemperaturen (> 800 °C); nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht; beschränkt auf thermodynamisch stabile Phasen	Substratschonende Prozeßbedingungen (25 bis 600 °C); fern vom thermodynamischen Gleichgewicht; Abscheidung thermodynamisch metastabiler (neuer) Phasen möglich
Etablierte Prozeßtechnik	Neue Prozeßtechnik
Auf Mehrkomponentenstrategie beschränkt	Einkomponentenstrategie möglich
Selektive Beschichtung nur selten möglich	Selektive Beschichtung grundsätzlich möglich

Die für bestimmte Anwendungsgebiete „maßgeschneiderten“ Single-Source-Precursor müssen allerdings eine Reihe von Kriterien erfüllen, um im CVD-Prozeß eingesetzt werden zu können:⁹

- 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

⁸ R.A. Fischer, *Chem. unserer Zeit* **1995**, 29, 141

⁹ F. Maury, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 113

gasförmig

- Stabil über einen längeren Zeitraum während der Aufbewahrung
- Leichte Darstellbarkeit in guter Ausbeute und Qualität

2.2 Der Abscheidungsprozeß

Um die CVD praktisch durchführen zu können, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Der Precursor muß flüchtig und bis zur Verdampfer Temperatur thermostabil und für die Oberflächenreaktionen thermolabil sein. Das Substrat muß vorbehandelt sein, d.h. entfettet, sowie im Plasma gesputtert¹⁰ sein, dadurch werden auch an Reaktorwänden anhaftende Verunreinigungen wie adsorbiertes Wasser entfernt.¹¹ Dies verringert den Einbau von Verunreinigungen, wie z.B. Sauerstoff in die Schicht.

Der Vorgang, der zur Zersetzung des Precursors und zur Abscheidung der Schicht führt, kann in verschiedene Schritte unterteilt werden (Abbildung 3):

1. Massentransport des organometallischen Precursors in den Reaktor zum Abscheidungsort. Dazu muß der Precursor hinreichend flüchtig und bei dieser Temperatur thermostabil sein, so daß ein gleichmäßiger und konstanter Zustrom des Precursors in die Gasphase gewährleistet ist.
2. Gasphasenreaktionen: dadurch können durch Bildung einer reaktiven Precursorverbindung entweder sehr reine Schichten entstehen, meistens steigt aber durch ungewollte Reaktionen der Grad an Verunreinigungen.
3. Massentransport des Intermediats zum Substrat
4. Adsorption auf der Substratoberfläche
5. Oberflächenreaktionen, bei denen Liganden freigestzt werden können
6. Diffusion der Metallatome auf der Oberfläche an die Stelle der Keimbildung; die Diffusion ist abhängig vom Fluß der Moleküle zum Substrat, der Substrattemperatur, der Struktur des Substrats, den Geschwindigkeiten möglicher Oberflächenreaktionen sowie dem Design des Reaktors
7. Schichtwachstums auf der Oberfläche
8. Desorption von Nebenprodukten

¹⁰ J. Laimer, H. Stoeri, P. Roedhammer, *Thin Solid Films* **1990**, 191, 77

¹¹ Y. Ishii, T. Aoki, S. Miyazawa, *J. Vac. Sci. Technol B2* **1984**, 1, 49

Die Eliminierung und die Desorption von Nebenprodukten sind ebenfalls für die Reinheit der Schicht verantwortlich. Sie hängen von den Ligand-Substrat-Wechselwirkungen und der Möglichkeit zu weiteren Oberflächenreaktionen ab.

9. Abtransport der Nebenprodukte aus dem Reaktor: Der effektive Abtransport der desorbierten Liganden und Ligandenfragmente hängt vom Druck bei der Abscheidung, Anwesenheit von reaktiven Trägergasen, wie Wasserstoff, und dem Reaktor-Design ab. Wasserstoff ist wegen Oberflächen-katalysierten Reaktionen besonders zum Abtransport von organischen Liganden geeignet.

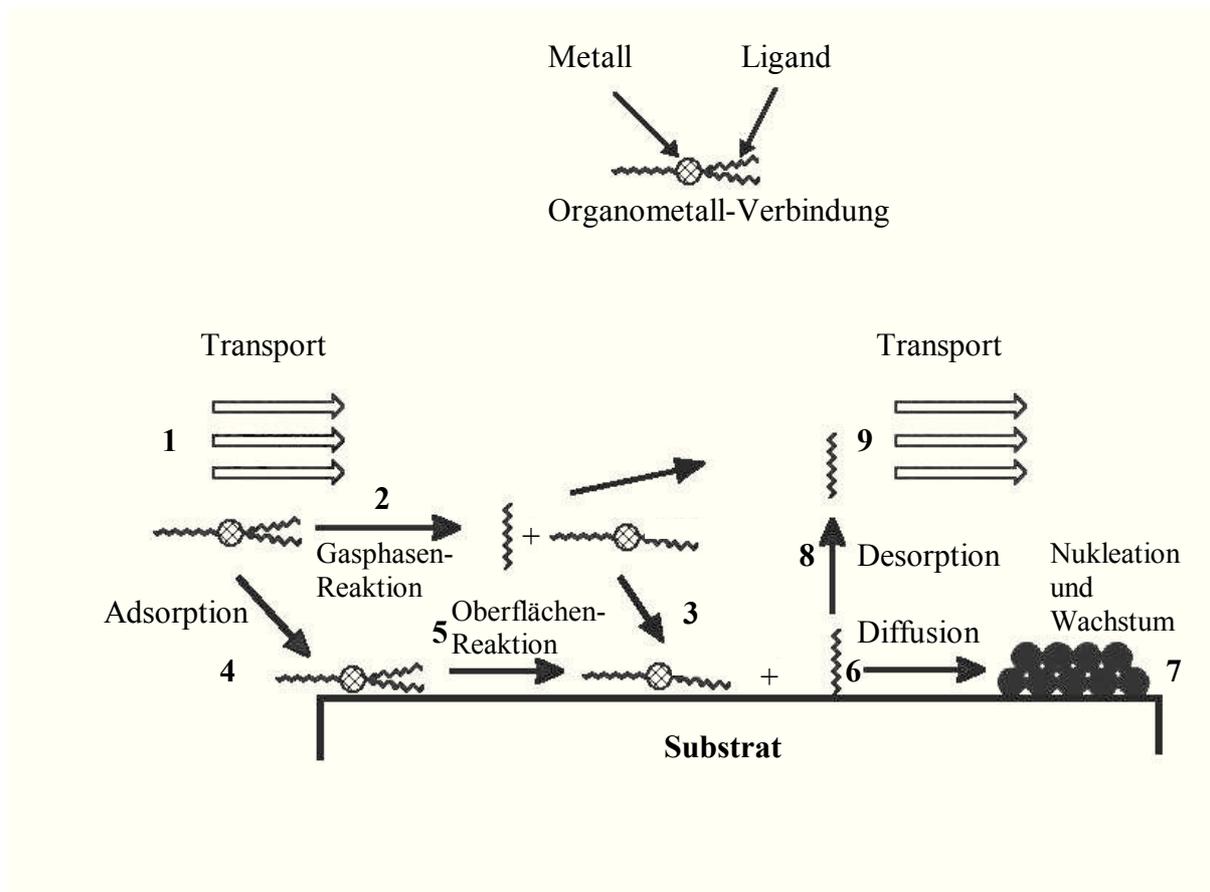


Abbildung 3: Grundlegende Schritte beim CVD-Prozess¹²

Ziel im CVD-Prozess ist es, möglichst reine Schichten darzustellen, da Verunreinigungen die gewünschten Eigenschaften, sei es beim Einsatz als Halbleiter, sei als Katalysator oder als Hartstoff, herabsetzen. Leider ist es nicht immer möglich, den Grad an Verunreinigung gering zu halten, da sich, abhängig vom Precursor und verwendeten Reaktor, nicht alle für die Reinheit verantwortlichen Parameter in gewünschter Weise steuern lassen.

¹² M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 8

Je nach Art der Wechselwirkung zwischen wachsender Schicht und Substrat, der Thermodynamik der Adsorption und der Kinetik des Kristallwachstums gibt es drei mögliche Wachstumsprozesse (Abbildung 4):¹³

- Schicht- oder Franck-van der Merwe-Wachstum: Die erste Schicht bildet eine Monoschicht auf dem Substrat. Es folgt eine zweite, schwächer gebundene Schicht. Diese kann sich auch schon bilden, wenn die Monoschicht das Substrat noch nicht vollständig bedeckt. Es folgen weitere Schichten. Beispiele: Pd, Ag, Pt auf Au und Au auf Pt oder Ag
- Schicht plus Insel oder Stranski-Krastonow-Wachstum: Nach anfänglichem Schichtwachstum erfolgt Keimbildung in Form von Inseln, wenn die Metall-Metall-Wechselwirkungen schwächer werden. Diese Art tritt oft bei gespannten Monoschichten und nachfolgender Beschichtung auf und hängt vom Substrat und der Abscheidungstemperatur ab. Beispiel: Ag auf W
- Beim dritten Modus, dem Insel oder Volmer-Weber-Wachstum bilden kleine Tropfen oder Cluster Keime auf der Oberfläche. Weiteres Wachstum erfolgt an diesen Stellen. Die Wechselwirkungen zwischen den abgeschiedenen Atomen untereinander sind größer als zum Substrat. Beispiel: Aluminium-Filme aus $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$

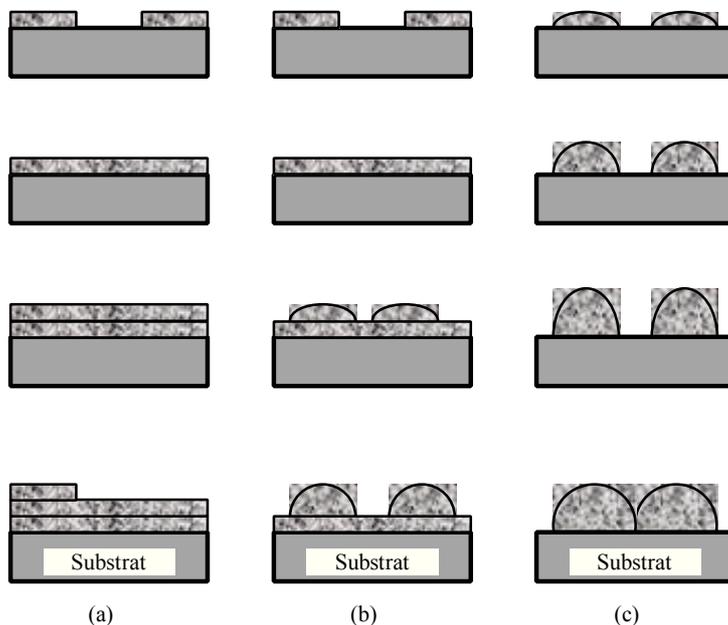


Abbildung 4: Verschiedene Arten des Wachstums beim CVD-Prozess, (a) Schicht- oder Franck-van der Merwe-Wachstum, (b) Schicht plus Insel oder Stranski-Krastonow-Wachstum, (c) Insel oder Volmer-Weber-Wachstum

Die attraktive Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Metall in Konkurrenz zur thermi-

¹³ J.T. Spencer, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 145

schen Energie entscheidet über die Beweglichkeit der Metallteilchen und den Ort der Abscheidung. Die Bestimmung der Adsorptionsenergie E_{ads} des Metall kann nach dem Young-Ansatz erfolgen, wobei die ersten beiden Wechselwirkungsenergien nur näherungsweise bekannt sind, der Oberfläche/Metall-Term in der Regel aber nicht bekannt ist.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface/gas}} + E_{\text{metal/gas}} - E_{\text{surface/metal}}$$

Ob sich die Metallteilchen bei einer bestimmten Temperatur bewegen, hängt von E_{ads} ab. Ist $E_{\text{ads}} < 0$, erhält man eine vollständige Benetzung (Lagenwachstum nach Franck und van der Merwe), bei $E_{\text{ads}} > 0$ entstehen dreidimensionale Inseln (Volmer-Weber-Wachstum).¹⁴

2.3 Energiezufuhr für den CVD-Prozeß

Prinzipiell stehen verschiedene Techniken in den CVD-Verfahren zur Verfügung, die Energie für den Zersetzungsprozeß zuzuführen:

- Photolytische Abscheidung
- Pyrolytische oder thermische Abscheidung
- Plasma-gestützte Abscheidung

2.3.1 Photolytische Abscheidung

Im photolytischen Abscheidungsprozeß wird eine fokussierende Lichtquelle verwendet, die die benötigte Energie liefert, um den Photoprozeß auszulösen, der schließlich zur Zersetzung des Komplexes und der Abscheidung des festen Materials führt. Als Lichtquellen dienen dafür Laser, mit denen man ohne Schwierigkeiten einen Lichtstrahl ausreichender Intensität, Auflösung und Energie erzeugen kann, der für ein kontrollierten CVD-Prozeß notwendig sind.

¹⁴ H.-J.Freund, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 444

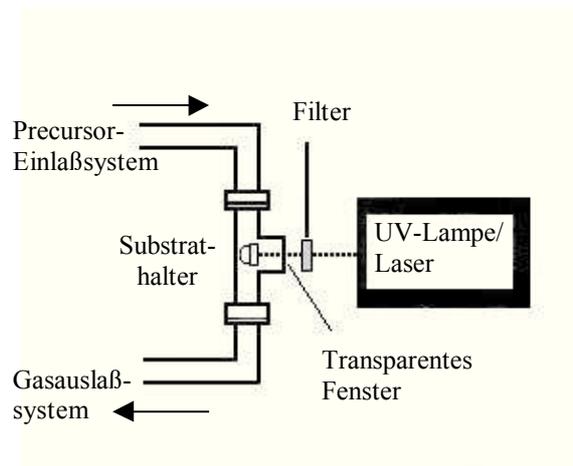


Abbildung 5: Skizze eines Reaktorsystems für einen photochemischen CVD-Prozeß¹³

2.3.2 Thermische Abscheidung

Im thermischen CVD-Prozeß wird die Energie für die ablaufenden Oberflächenreaktionen in Form von Wärme zugeführt. Aus einem gasförmigen Stoff wird ein dünner Film eines Feststoffes auf einem Substrat aufgetragen. Dazu wird der ausreichend flüchtige Precursor in der Gasphase an ein beheiztes Substrat herangeführt, an dem die Zersetzung erfolgt.

In vielen Fällen wird der Precursor aber auch in einem Trägergasstrom an den Abscheidungsart herangeführt.

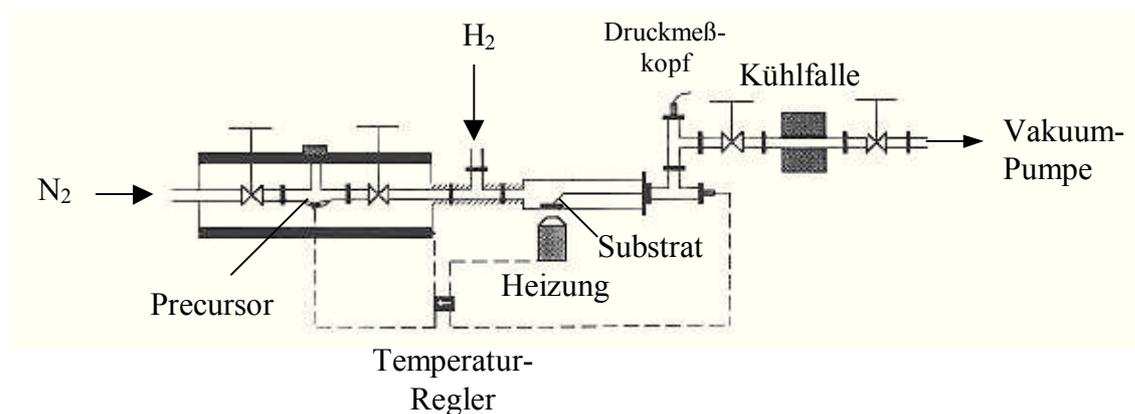


Abbildung 6: Skizze eines thermischen CVD-Reaktors¹⁵

Durch die Temperatur des Substrats kann schon eine Vorzersetzung des Precursors stattfinden. Der vorzersetzte Precursor adsorbiert auf dem Substrat. Durch laterale Diffusion beweglich

¹⁵ V. Bhaskaran, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition*, 1997, 3, 281

wird er auf der Oberfläche dort eingebaut, wo die Energie dafür am geringsten ist.

Eine andere Möglichkeit des Precursortransports ist die Spray-CVD¹⁶ oder auch die Aerosol Assisted CVD (AACVD). Der Precursor wird in einem Lösungsmittel gelöst, ein Aerosol generiert, in eine vorgeheizte Zone geleitet und dann auf dem Substrat zersetzt. Dadurch werden die Anforderungen von hohen Precursorgas-Dampfdrücken und hoher Temperatur-Stabilität umgangen. Aerosole bieten außerdem hohe Transportraten des Precursors zum Substrat, hohe Abscheidungsraten sowie die reproduzierbare Abscheidung von binären Materialien. Toluollösungen von (hfac)Ag(SEt₂) und Cu(hfac)₂, Pd(hfac)₂ und Cu(hfac)₂, und (hfac)Ag(SEt₂) und Pd(hfac)₂ gestatten die Abscheidung von Ag-Pd, Cu-Pd oder Ag-Cu Legierungen (hfac: 1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonato-; Et: Ethyl-).¹⁷

Die pyrolytische CVD hat die höchsten Abscheidungsraten und liefert von den verschiedenen CVD-Prozessen die reinsten Metallschichten.

2.3.3 Plasma-gestützte Abscheidung

2.3.3.1 Plasma

Ein Plasma ist ein quasineutrales, teilweise oder vollständig ionisiertes Gas. Die Zahl der positiven und negativen Ladungsträger ist ungefähr gleich.

$$n^+ \approx n^-$$

Beim Plasma spricht man auch vom 4. Aggregatzustand, der die Eigenschaften eines Gases mit denen eines elektrisch leitenden Mediums vereint. Plasmen sind überwiegend von Leuchterscheinungen begleitet, was auf die große Zahl von Photonen im Plasma hinweist.

Je nach Art der Einkopplung der Hochfrequenz wird eine kapazitive oder induktive Anregung unterschieden. Außerdem kann in zwei Arten von Plasmen unterteilt werden: Hochtemperatur- und Niedertemperaturplasmen.

Im Hochtemperaturplasma herrschen Drücke von einigen 100 mbar, außerdem wird von außen viel Energie zugeführt. Dadurch sind die Energien der einzelnen Teilchen nahezu gleich, d.h.,

¹⁶ A.A. Wernberg, H.J. Gysling, A.J. Filo, T.T. Blanton, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 946

¹⁷ a) Congying Xu, M. J. Hampden-Smith; T. T. Kostas, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 746; b) Chongying Xu, M. J. Hampden-Smith, and T.T. Kostas, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1539; c) Chongying Xu, M. J. Hampden-Smith; T.T. Kostas; E.N. Duesler; A.L. Rheingold; G. Yap, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4767

die Elektronentemperatur entspricht der Iontemperatur und der der Neutralteilchen, $T_e \cong T_i \cong T_n$.

Es herrscht ein lokales thermisches Gleichgewicht. Die Teilchentemperaturen liegen bei ca. $10^3 - 10^4$ K. Anwendungen finden Hochtemperaturplasmen in Plasmaschmelzschneidern und -bohrern, also in der Materialbearbeitung.

Laborplasmen sind in den meisten Fällen Niedertemperaturplasmen, diese sind nicht-isotherme Plasmen, bei denen die Temperaturen der Elektronen wesentlich größer sind als die Temperaturen der Atome oder Moleküle. Es herrschen geringe Drücke ($10^{-1} - 10$ mbar), so daß die Stoßhäufigkeit wegen der geringen Teilchendichte klein ist. Dadurch ist die Zeit, in der die Teilchen beschleunigt werden groß und damit die kinetische Energie der leichteren Teilchen wesentlich höher als die der Teilchen mit größerer Masse.

$$T_e \geq T_i \cong T_n$$

Die Elektronentemperatur T_e beträgt $10^4 - 10^5$ K. T_i und T_n wird im wesentlichen durch die Umgebungstemperatur bestimmt. Im Vergleich zum Hochtemperaturplasma sind die Temperaturen der ionischen oder neutralen Teilchen wesentlich niedriger, wodurch im Plasma andere Prozesse stattfinden.

Ein Plasma entsteht, wenn nach einer Primärionisation ein Elektron vor dem Stoß mit einem weiteren Teilchen im hochfrequenten Wechselfeld genug Energie aufgenommen hat, um Sekundärionisation zu bewirken. Die so entstehenden Elektronen nehmen wieder Energie aus dem elektrischen Feld auf und die Ionisation setzt sich nach dem Schneeballprinzip fort, und zwar so lange bis die Zahl der entstehenden Elektronen sich die Waage hält mit der Zahl der Elektronen, die durch Rekombination mit Ionen oder Anlagerung an Moleküle, sowie durch Verluste an den Wänden verlorengehen. Man spricht dann von einer selbständigen Entladung. Die Spannung, bei der die Elektronen genügend Energie zur Sekundärionisation aufnehmen, heißt Zündspannung.

Ein Plasma kann nur gezündet werden, wenn ungebundene Elektronen vorhanden sind und die Ionisationsrate mindestens so groß ist wie die Verluste durch Anlagerung, Rekombination und Abdrift. Voraussetzung für eine ausreichende Elektronendichte, die durch Sekundärionisation entsteht, ist die Energieaufnahme der Elektronen aus dem elektrischen Feld. Dafür muß die Plasmafrequenz der Elektronen größer sein als die Frequenz des anregenden Feldes.

Durch eine Anregung von 13.56 MHz wird nur Elektronen, nicht aber den zu trägen Protonen und schwereren Ionen Energie zugeführt. Das erklärt auch die unterschiedlichen Temperaturen von Elektronen und Ionen.

Durch die im Vergleich zu den Ionen höhere Beweglichkeit der Elektronen verarmt die wandnahe Zone an Elektronen, und es bildet sich gegenüber den Wänden ein positives Plasmapotential aus. In diesen Raumladungszonen ist die Anregungsrate und damit auch die Zerfallsrate angeregter Zustände geringer als im Plasma, wodurch auch die Strahlungsemission geringer ist. Diese Zonen werden auch Dunkelräume genannt.¹⁸ Durch partielle Ladungstrennung in den Raumladungszonen entsteht eine Bias genannte Eigengleichvorspannung zwischen Plasma und Wand oder Elektrode. Ihr Betrag hängt vom Verhältnis der Elektrodenflächen ab, die mit dem Plasma in Berührung stehen¹⁹, außerdem vom Druck und von der Plasmaleistung.¹⁰

$$U_{SB} \propto \sqrt{\frac{P_{HP}}{p}}$$

U_{SB} : Self-Bias-Spannung; P_{HP} : Hochfrequenzleistung; p : Druck

Im Proportionalitätsfaktor treten noch einige weitere Prozeßparameter auf, wie die Elektronenbeweglichkeit, die von der Art der Ionisation abhängt, geometrische Angaben und die Frequenz des Plasmas. Die Self-Bias-Spannung ist also neben der Plasmaleistung und dem Druck auch noch von der Apparatur abhängig, in der die Abscheidung durchgeführt wird.

Durch die Bias-Spannung werden die Ionen in Richtung auf die entstehende Schicht beschleunigt. Die so übertragende Energie begünstigt die Abscheidungsrate, indem die Beweglichkeit der adsorbierten Atome erhöht wird und Ligandenfragmente leichter desorbieren. Über die Bias-Spannung ist die Atom-Beweglichkeit auch vom Prozeßdruck abhängig, da mit sinkendem Druck die mittlere freie Weglänge und damit die Beschleunigungsstrecke von Ionen im Bias-Feld zunimmt. Je größer die Beschleunigungsstrecke der Ionen ist, um so höher ist die Energie, mit der sie auf das Substrat treffen.

2.3.3.2 PECVD

Die Plasma-Enhanced-CVD wurde entwickelt, um Abscheidungen bei niedrigen Substrattemperaturen durchführen zu können. Ein Vorteil ist, daß die zur Abscheidung aus der Gasphase benötigte Energie zur Zersetzung des Precursors nicht mehr thermisch zugeführt werden muß (800 °C – 1200 °C). Im Plasma wird der Nichtgleichgewichtszustand zwischen energiereichen

¹⁸K. Schade, G. Suchanek, H.-J. Tiller, *Plasmatechnik*, 1. Aufl., Verlag Technik GmbH, Berlin, 1990

¹⁹D.W. Hess, D.B. Graves in *Chemical Vapor Deposition*, (Hrsg.: M.L. Hitchman, K.F. Jensen), Academic Press, London, Kap.7, 1993

Elektronen einerseits und energiearmen Ionen und Neutralteilchen andererseits ausgenutzt. Dabei gibt es zwei Effekte:

1. Kinetischer Effekt:

Reaktionen, die hohe Aktivierungsenergien erfordern, lassen sich mit Hilfe eines Plasmas durch stoßinduzierte Energieübertragung und hohe Elektronenenergien stark beschleunigen.²⁰

2. Thermodynamischer Effekt:

Im Plasma dominieren reversible Reaktionen zwischen Atom und Radikalen, so daß es zur Einstellung partieller chemischer Gleichgewichte kommen kann, die unter „normalen“ Bedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht nicht möglich sind. Es lassen sich ebenfalls thermodynamisch instabile oder metastabile Teilchen erzeugen.

Dennoch sind Substrattemperaturen von 150 – 400 °C für die PECVD vielfach notwendig. Die Variation der Substrattemperatur ermöglicht in gewissem Maße eine thermodynamische Kontrolle der Reaktionen auf der Substratoberfläche. Die Adsorption von leicht gebundenen Spezies kann verhindert, die Desorption gebundener, gleichmäßig auf der Oberfläche verteilter Adsorbate gefördert werden. Außerdem erhöht sich die Mobilität von adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche mit steigender Substrattemperatur. Dadurch wird ein gleichmäßiges Schichtwachstum ermöglicht.

Nachteile der PECVD sind die erhöhte Fremdkörpereinbau in die Schichten und Belastung der Substrate durch Partikelbombardement, wodurch Sputterprozesse eintreten können.

Das Remote PECVD-Verfahren (Downstream-Plasma, indirektes Plasma), die räumliche Trennung von Plasma und zu beschichtendem Substrat bei plasmagestützten Abscheidungsprozessen, wurde entwickelt, um diese Substratbeschädigung bei empfindlichen Materialien, z.B. III/V-Halbleiter, zu minimieren.

Weitere Vorteile des Remote-Verfahrens gegenüber Standard-Plasmaabscheidungen liegt in den unterschiedlichen Reaktionsabläufen begründet.²¹

Bei einem Parallelplattenreaktor werden alle Reaktionsgase in das Plasma eingeleitet. Dadurch entstehen eine Vielzahl angeregter Spezies und Fragmente, die auf verschiedenen Wegen mit-

²⁰ S. Vrepek, *Thin Solid Films* **1985**, 130, 237

²¹ G. Lucovsky, D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol.* **1987**, A5, 2231

einander reagieren können. Dies tritt besonders bei organometallischen Substanzen auf. Beim Downstream-Verfahren wird durch räumliche Abgrenzung von Plasma und Reaktionszone erreicht, daß nur das Anregungsgas im Plasma angeregt wird.

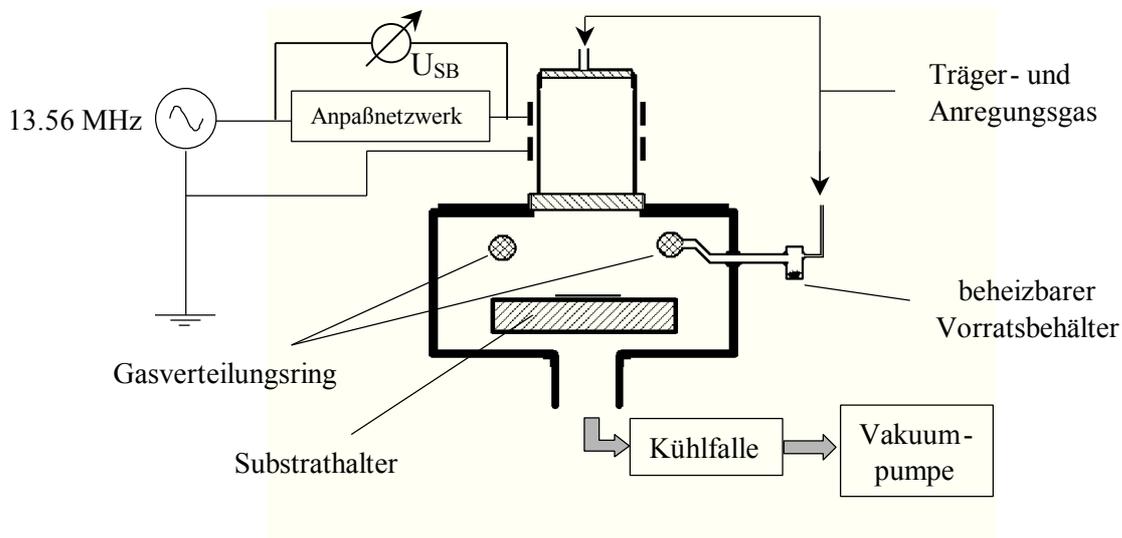


Abbildung 7: Skizze des Remote PECVD-Reaktors

Meistens werden Edelgase, wie Helium oder Argon, oder Reaktivgase, wie Ammoniak, Distickstoffoxid oder Sauerstoff, eingesetzt. Im Falle der Edelgase findet ein Energietransfer aus dem Plasma in die Reaktionszone über metastabile Teilchen statt, bei reaktiven Gasen sind Radikale die Energieträger. Die angeregten Spezies gelangen dann in die eigentliche Reaktionskammer, wo sie sich mit den Quellgasen mischen und reagieren. Durch Wahl des Anregungsgases können die in der Reaktionszone ablaufenden Prozesse variiert werden.

Der Reaktor besteht aus einem Edelstahlzylinder, auf dem ein Quarzglasrohr aufgeflanscht ist. An diesem sind die Elektroden befestigt. Seitlich am Reaktor sind der Precursoreinlaß und ein Druckmeßkopf angebracht. Das Vorratsgefäß ist über ein Metallrohr mit dem Gasverteilungsring im Reaktor verbunden, über den der Precursor in den Reaktionsraum gelangt.

Direkt unter dem Metallring befindet sich der Substrathalter, der über eine Widerstandsheizung erwärmt werden kann. Die Gase werden mit Hilfe eines Vakuumsystems abgepumpt. Reaktor und Vorratsbehälter werden mit Hilfe eines Heizbandes erwärmt und auf die notwendige Verdampfungstemperatur gebracht.



Abbildung 8: Remote PECVD-Reaktor

Die Anregungs- und Trägergase können über das Quarzglasrohr und den Precursoreinlaß zugeführt werden.

Der Hochfrequenzgenerator erlaubt die Messung sowohl der eingestrahnten als auch der reflektierten Leistung. Die reflektierte Leistung resultiert aus dem Impedanzunterschied zwischen Generator und Verbraucher, in diesem Fall dem Reaktor, den Elektroden, dem Plasma, den Zuleitungen und dem Anpassungsnetzwerk. Das Anpassungsnetzwerk (Matchbox) gleicht die Impedanz des Verbrauchers mit der Ausgangsimpedanz des Generators ab, so daß die reflektierte Leistung möglichst minimiert wird und die abgegebene Leistung auf den Verbraucher übertragen wird.

3 Schichtcharakterisierung

Von den möglichen Methoden zur Schichtcharakterisierung werden im folgenden zwei näher beschrieben, da sie für diese Arbeit relevant sind und die dargestellten Schichten mit ihrer Hilfe näher bestimmt werden.

3.1 Röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie²²

Eine Möglichkeit zur Schichtcharakterisierung ist die röntgenstrahlunginduzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), die mit Einschränkungen Aussagen über die quantitative Zusammensetzung der Schicht erlaubt und Informationen über die Bindungszustände liefert. Diese Methode wird auch als Elektronen-Spektroskopie für die Chemische Analyse (ESCA) bezeichnet.

Im Ultrahochvakuum wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Energie $h \cdot \nu$ bestrahlt, die ausreicht, kernnahe Elektronen der bestrahlten Atome herauszulösen.

Die photoelektronischen Verfahren sind oberflächenempfindliche Verfahren. Während die anregenden Photonen bis zu einigen Mikrometern in die Schicht eindringen können, reicht die Energie der freigesetzten Elektronen nur aus, um eine Schichtdicke von ca. 1nm zu durchdringen. Die Energie der Elektronen, die auf dem Weg aus dem Festkörper heraus Energieverluste erleiden, bildet in der Energieanalyse den Untergrund, während die der ungebremsten Elektronen zu einigermaßen scharfen Peaks führt.

Für die kinetische Energie dieser Elektronen gilt die Beziehung:

$$E_k = h \cdot \nu - E_B - \Phi_S$$

E_k : kinetische Energie, $h \cdot \nu$: Energie der Röntgenstrahlung, E_B : Bindungsenergie, Φ_S : Spektrometer-Austrittsarbeit

Ein Teil der Photonenenergie $h \cdot \nu$ ist nötig, um die Bindungsenergie des Elektrons im Atom zu überwinden. Ein anderer Teil wird für die Spektrometer-Austrittsarbeit benötigt. Diese ist eine gerätespezifische Größe, die sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer ergibt und für ein Abbremsen der Elektronen auf dem Weg zum Analysator sorgt.

Die so zugängliche Energie E_B entspricht nicht genau der im Ausgangszustand des Atoms gegebenen Bindungsenergie. Sie ist vermindert um eine Relaxationsenergie, die aus der Neuord-

²² M.Töwe, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 1997

nung der verbleibenden Elektronen resultiert und die kinetische Energie beeinflusst. Die Bindungsenergie kann in den meisten Fällen aber ausreichend genau bestimmt werden. Sie ist jeweils charakteristisch für ein Elektron in einer Atomsorte. Dabei ergeben sich aber vom Bindungspartner abhängige Verschiebungen. Diese chemischen Verschiebungen nehmen mit wachsender Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner zu. Daraus lassen sich dann Schlüsse über die Bindungsverhältnisse in der Probe ziehen.

Außerdem sind in den Spektren noch weitere scharfe Peaks zu sehen, die von Auger-Elektronen verursacht werden.

3.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Im Hochvakuum wird die elektrisch leitende Probe mit einem Elektronenstrahl abgetastet. Dabei wird die Probe erwärmt, aber ein kleiner Teil der Energie wird auch in die Emission von niederenergetischen Sekundärelektronen umgesetzt. Diese werden gemessen und ihre Intensitäten in verschiedene Helligkeitsstufen der Raster-Bildpunkte umgewandelt. Daneben werden Auger-Elektronen emittiert und Röntgenstrahlen erzeugt, die z.T. als kontinuierliche Bremsstrahlung entsteht, zum Teil aber auch als charakteristische, analysierbare Strahlung die vorhandenen Elemente anzeigt. Da der EDX-Detektor mit einem Beryllium Fenster von der Probenkammer abgetrennt ist, lassen sich nur Elemente ab der zweiten Langperiode analysieren.²³

²³ G. Lawes, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, John Wiley & Sons, New York, 1987
18

4 Boride: Darstellung korrosionsbeständiger, leitfähiger Schichten

Die Nebengruppenelemente bilden mit kleinatomigen Hauptgruppenelementen häufig Strukturen, bei denen B, C und N in den Lücken des vom Metall gebildeten Gitters sitzen. Man spricht dann von interstitiellen Boriden, Carbiden und Nitriden. Sie besitzen eine große Härte und eine vom Metallgitter herrührende Leitfähigkeit, die sogar größer sein kann als die des zugrunde liegenden Metalls. Auch ihre Farbe und der Glanz kennzeichnen sie als metallisch.

Anwendung finden sie in der Beschichtung von Werkstoffen (Coating).

Übergangsmetall-Boride zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte, Härte und gute elektrische und thermische Leitfähigkeiten aus. Sie sind allerdings auch relativ spröde, wodurch sie in ihren Anwendungen eingeschränkt sind.

Boride sind metallische Leiter mit spezifischen Widerständen bei Raumtemperatur von 3 - 200 mΩcm (Kupfer: 1.7 mΩcm bei 18 °C²⁴).

Einige der Boride sind Supraleiter bei tiefen Temperaturen. So hat ZrB₁₂ eine kritische Temperatur von T_c = 12 K, für ZrB, TaB und HfB liegt T_c bei 3 - 4 K, für Nb₂B und Ta₂B beträgt T_c = 4.74 K. NbB wird bei T_c = 8.25 K supraleitend.

Für NbB₂ berichteten Leyarovska und Leyarovski²⁵ eine Sprungtemperatur von T_c=0.62 K, während für NbB_x mit x ~ 2.5 T_c bei 6 K bestimmt wurde.²⁶ Messungen der Druckabhängigkeit ergaben ein T_c = 9.4 K.²⁷

Übergangsmetall-Boride der Gruppen 4-6 des Periodensystems sind chemisch inert in verdünnten und teilweise sogar konzentrierten Säuren und Basen, besonders in nicht-oxidierenden Reagentien. Unter oxidierenden Bedingungen steigt die Inertheit mit steigendem Bor-Gehalt an.²⁸

TiB₂, ZrB₂, VB, VB₂ und NbB₂ reagieren langsam mit wässrigen Alkalihydroxidlösungen. Gegen Oxidation an Luft bei Raumtemperatur sind die Boride resistent. Von nicht-oxidierenden Salzschnmelzen werden sie ebensowenig angegriffen wie von Metallschnmelzen, die selber nicht leicht Boride bilden.

Wegen der guten Eigenschaften bezüglich Schmelzpunkt, Härte, Korrosionsbeständigkeit usw.

²⁴ C.Gerthsen, H.Kneser, H.Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin 1977, 232

²⁵ L.Leyarovska, E.Leyarovski, *J. Less-Common Met.* 1970, 67, 249

²⁶ A.S.Cooper, E.Corenzwit, L.D.Longinotti, B.T.Matthias, W.H.Zachariasen, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1970, 67, 313

²⁷ J.E.Schirber, D.L.Overmeyer, B.Morosin, E.L.Venturini, R.Baughman, D.Emin, H.Klesnar, T.Aselage, *Phys.Rev.B: Condens Matter* 1992, 45, 10787

²⁸ N.N.Greenwood in *Compr.Inorg.Chem.*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1.Aufl., 1973

finden Boride Anwendungen als Hartstoffschichten (Coating) für Schneidwerkzeuge aus Metall, Schmelztiegel und Elektroden in der Metallveredelung, sowie in Aluminium-Reduktionszellen.

Die Nachteile, bedingt durch die Sprödigkeit, können umgangen werden, indem sie als Coating für weniger spröde Metalle eingesetzt werden.

Einige der Übergangsmetall-Boride zeigen ähnlich den Carbiden, Siliciden und Nitriden katalytische Aktivitäten, so z.B. in der Oxidation von Wasserstoff²⁹ und der oxidativen Dehydrokondensation von Methan zu Ethylen und Ethan.³⁰

Aufgrund der hohen Stabilitäten und der besonderen chemischen Eigenschaften sind die attraktivsten Diboride die der Gruppe 4 des Periodensystems, sowie NbB₂ und TaB₂.

Im folgenden sollen einige titan- und niobhaltige Single-Source-Precursor vorgestellt werden, mit denen es möglich sein sollte, entsprechende Boridschichten mit Hilfe von CVD-Verfahren herzustellen.

4.1 Titanborid

Für Titandiborid-Schichten gibt es verschiedene Anwendungen. In der Halbleitertechnik kann es als Diffusionsbarriere eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung als Korrosionsschutz für Kathoden in der Aluminiumproduktion.

Die klassische Herstellung kann aus den Elementen, aus den Oxiden oder aus Titandioxid und Borcarbid durch Reduktion mit Kohlenstoff erfolgen. Diese Methoden benötigen Temperaturen über 2000 °C und sind keine Beschichtungsverfahren.

Ein CVD-Verfahren zur Herstellung dünner Schichten geht von den Halogeniden aus, die mit Wasserstoff bei 1100 - 1300 °C zu Titandiborid reduziert werden.³¹

Erste Versuche zur Abscheidung von Titandiborid-Schichten mit Hilfe der MOCVD wurden von Girolami et. al. unternommen.³² Sie verwendeten Tris(tetrahydroborato)titan(III),

²⁹ N.V. Vlasenko, N.I. Il'chenko, G.I. Golodets, *Kinet. Katal.*, **1986**, 27, 1341

³⁰ a) N.I. Il'chenko, L.N. Raevskaya, A.I. Bostan, G.I. Golodets, *Kinet. Katal.*, **1991**, 32, 873

b) N.I. Il'chenko, L.N. Raevskaya, A.I. Bostan, G.I. Golodets, *Kinet. Katal.* **1991**, 32, 880

³¹ a) P.Ehrlich, *Z.Anorg. Chem.* **1949**, 259, 1

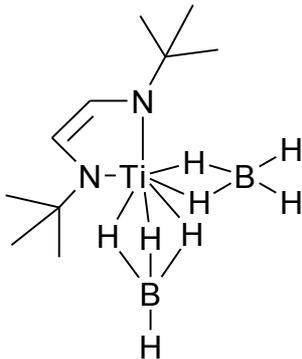
b) J.T. Norton, H.Blumenthal, S.J.Sindeband, *J.Metals* **1949**, 1, 749

c) I.E.Campbell, C.F. Powell, D.H.Nowicki, B.W.Gonser, *J.Electrochem.Soc.* **1949**, 96, 318

³² J. A. Jensen, J. E. Gozum, D. M. Pollina, G.S.Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1643

(Ti(BH₄)₃ · dme) für die thermische CVD und erhielten bei Abscheidetemperaturen von 200 °C amorphe TiB₂-Schichten. Die Sublimationstemperatur von (Ti(BH₄)₃ · dme) beträgt ca. 60 °C (10⁻⁴ mbar). Bei einer Substrattemperatur von 450 °C entstehen spiegelnd schwarze, undurchsichtige, den elektrischen Strom leitende Schichten. Sie zeigen geringe Verunreinigungen von Sauerstoff und Kohlenstoff.³³

Ein anderer sauerstofffreier Precursor ist ein Diazabutadien-stabilisierter Titanbis(tetrahydroborato)-Komplex.³⁴ Da der Diazadien-Ligand auch isoliert



stabil ist, erwartet man keinen Einbau von Kohlenstoff oder Stickstoff in die Schicht. Allerdings könnte mit Komplexen deren Liganden B, C und N enthalten auch ternäre oder quaternäre Phasen gebildet werden, die ebenfalls als Verschleißschutzschichten geeignet sind.³⁵

Die Erwartungen wurden allerdings nur zum Teil erfüllt, da bei thermischer CVD hauptsächlich TiN-Schichten mit Verunreinigungen von Kohlenstoff und Bor entstehen. Bei plasmagestützter CVD ist der Kohlenstoff-Gehalt höher, was für eine Plasmapolymerisation des organischen Liganden spricht. Man erhält Ti(C,N,B)-Schichten.

Durch Zusatz von Ammoniak als Reaktivgas wird die ammonolytische Abspaltung des Diazadienliganden begünstigt, so daß kohlenstoffarme Schichten gebildet werden.³³

Auch Titanocentetrahydroborat ist für den Einsatz im CVD-Verfahren geeignet³⁶ und sollte eine Schicht aus Titanborid ergeben. Aber auch hier wird der Kohlenstoffanteil, verursacht durch die beiden Cyclopentadienyl-Liganden, nicht unerheblich sein.

Titanocentetrahydroborat kann aus Titanocendichlorid und Natriumborhydrid in Dimethoxyethan hergestellt werden.³⁷ Der Nachteil als Precursor liegt in der extrem hohen Luftempfindlichkeit, was die Handhabbarkeit im CVD-Prozeß erschwert.

³³ M. Kleine, *Dissertation*, TU München, 1994

³⁴ W.A. Herrmann, M. Denk, W. Scherer, F.-R. Klingan, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, C21

³⁵ L.Hultman, G.Hakansson, J.-E.Sundgren, I.Petrov, F.Adibi, J.E.Green, *Thin Solid Films* **1991**, 205, 153

³⁶ R.F.Hicks, H.D.Kaesz, US Patent 5,130,172, **1992**

³⁷ C.R.Lucas, *Inorg.Synth.* **1977**, 17, 91

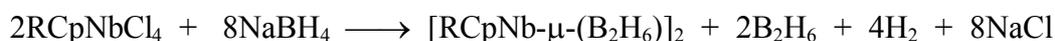
4.2 Niobboride

Aus der Literatur sind einige Verbindungen bekannt, die als Precursor zur Darstellung von Niobborid-Schichten in Frage kommen, so wie entsprechend zum Titanborid das Niobocentetrahydroborat.³⁶ Die Darstellung erfolgt aus Niobocendichlorid und NaBH₄.³⁸ Dieser Precursor hat ebenfalls den Nachteil der hohen Luftempfindlichkeit. Auch der Einsatz des ansa-Bis(cyclopentadienyl)niob(III)-Komplex [Nb(η⁵-C₅H₄-CMe₂-η⁵-C₅H₄)(η²-BH₄)],³⁹ ebenfalls luftempfindlich, ist möglich, läßt aber aufgrund des relativ großen organischen Liganden einen hohen Kohlenstoffanteil in der Schicht erwarten.

Das gleiche gilt für den Boryl-Komplex (η⁵-C₅H₅)₂Nb[BH₂(C₈H₁₄)], dessen Darstellung aus Niobocentrihydrid⁴⁰ und 9-Borabicyclononan erfolgen kann.⁴¹ Die bisher genannten Precursor haben ein Niob-Bor-Verhältnis von 1:1, das sich evtl. auch in der abgeschiedenen Schicht widerspiegeln wird. Precursor, die ein Nb:B-Verhältnis von 1:2 vorgeben, können z.B. vom Typ [Cp⁺Nb-μ-(B₂H₆)]₂ sein (Cp⁺: η⁵-C₅H₅, η⁵-C₅H₄Me⁴²; η⁵-C₅Me₅⁴³; η⁵-C₅Me₄Et, η⁵-C₅H₄^tBu⁴⁴). Von diesen Precursoren kann erwartet werden, daß sie NbB₂-Schichten ergeben.

4.2.1 Precursorsynthese

Die Darstellung des unsubstituierten Cyclopentadienyl- bzw. des Methyl-substituierten cyclopentadienylhaltigen Komplexes soll hier näher beschrieben werden. Sie kann aus der Umsetzung von η⁵-C₅H₄RNbCl₄ (R: H, Me) mit einem Überschuß an NaBH₄ in Dimethoxyethan erfolgen.



³⁸ a) C.R.Lucas, M.L.Green, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1005

b) C.R.Lucas, *Inorg.Synth.* **1976**, 16, 107

³⁹ N.J.Bailey, M.L.H.Green, M.A.Leech, J.F.Saunders, H.M.Tidswell, *J.Organomet.Chem.* **1997**, 538, 111

⁴⁰ a) W.P.Fehlhammer, W.A.Herrmann, K.Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorg. Chemie, Bd.3* (Hrsg.: G. Brauer, 3.Aufl., Enke, Stuttgart, **1981**, 1968; b) F.N.Tebbe, G.W.Parshall, *J.Amer.Chem.Soc.* **1971**, 93, 3793

⁴¹ J.F.Hartwig, S.R.De Gala, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 3661

⁴² F.Moritz, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1994**

⁴³ J.Bercaw in G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel (Hrsg.), *Compr.Organomet.Chem.*, Pergamon Press, New York, **1982**, 3, 765

⁴⁴ H.Brunner, G.Gerhart, W.Meier, J.Wachter, B.Nuber, M.L.Ziegler, *J.Organomet.Chem.* **1992**, 436, 313

Aus einem Toluol/Pentan (1:1)-Gemisch können violette Kristalle gezogen werden. Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe P-1. Die Zellkonstanten betragen $a = 7.653(2)\text{\AA}$, $b = 10.622(2)\text{\AA}$, $c = 10.860(3)\text{\AA}$, $\alpha = 102,00(2)^\circ$, $\beta = 98.56(2)^\circ$, $\gamma = 105.40(2)^\circ$. Eine Elementarzelle wird aus zwei Molekülen gebildet. Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum und besteht aus zwei auf einer Achse liegenden $\text{H}_3\text{CCp-Nb}^{\text{III}}$ -Einheiten, die durch zwei $(\text{B}_2\text{H}_6)^{2-}$ -Gruppen verbrückt sind. Die beiden vierzähligen $(\text{B}_2\text{H}_6)^{2-}$ -Liganden sind senkrecht zur Achse durch die Niob-Atome angeordnet und bilden eine symmetrische, verbrückende $(\mu\text{-H})_2\text{H}_t\text{B-BH}_t(\mu\text{-H})_2$ -Einheit. Die Liganden sind über jeweils vier Hydrido-Brücken mit den Niob-Atomen verbunden. Formal läßt sich eine Doppelbindung zwischen den beiden quadratisch-pyramidal koordinierten Niob-Atomen ermitteln. Diese haben dann jeweils 14 Valenzelektronen. Der Nb-Nb-Abstand ist mit 2.9511\AA allerdings wesentlich größer als der im Komplex $\text{Nb}_2\text{Br}_6(\text{SC}_4\text{H}_8)_3$ für eine formale Doppelbindung ermittelte Wert von 2.728\AA .⁴⁵ Derartige Schwankungen in der Metall-Metall-Bindungslänge bei einer bestimmten Bindungsordnung sind nicht ungewöhnlich, da Metall-Metall-Abstände sehr flexibel auf Brückenliganden reagieren.

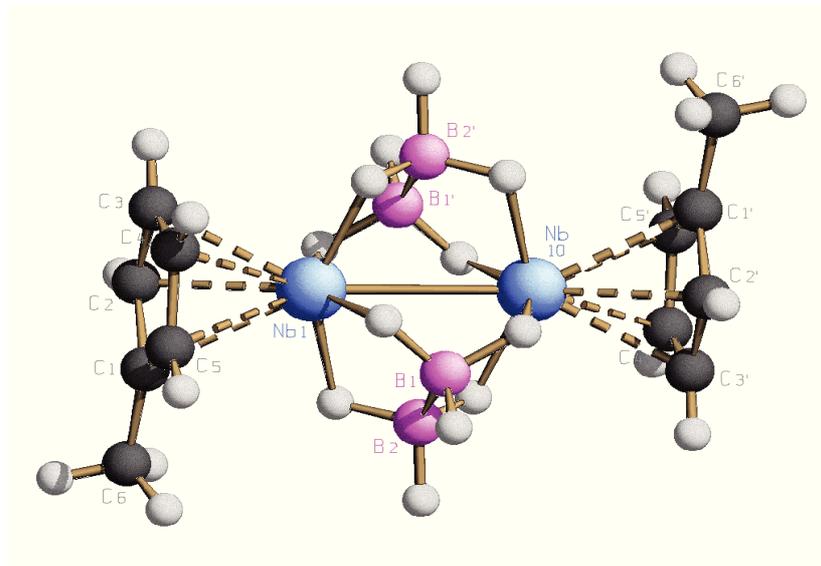


Abbildung 9: Röntgenstruktur des Precursors $[\text{MeCpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$

Der B-B-Abstand beträgt 1.775\AA und liegt im üblichen Bereich der B-B-Abstände (B_5H_9 : $1.653 - 1.751\text{\AA}$ und B_5H_{11} : $1.712 - 1.875\text{\AA}$ ⁴⁶). Die Nb-B-Abstände betragen $2.400 - 2.417\text{\AA}$ und liegen damit im Bereich anderer Borhydrido-Komplexe. Der Nb-B-Abstand in

⁴⁵ J.L.Templeton, W.C.Dorman, J.C.Clardy, R.E.McCarley, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1263

⁴⁶ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, *Borverbindungen*, Springer-Verlag, Berlin, 8.Aufl., **1979**, *54*, T120, 5

$\text{Cp}_2\text{Nb}[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})]$ beträgt 2.40 Å,⁴¹ in $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ 2.35 Å⁴⁷ (Cp^* : Me_5C_5) und in $\text{Cp}^*_2\text{Nb}[\text{H}_2\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3-3\text{-}^t\text{Bu})]$ 2.348 Å.⁴⁷ In der Borylverbindung $\text{Cp}_2\text{Nb}[\text{BH}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ beträgt der Nb-B-Abstand 2.292 Å,⁴¹ was in etwa der Summe der Kovalenzradien entspricht, so daß eine Nb-B-Bindung vorliegt. Im hier diskutierten Fall liegt keine Nb-B-Bindung vor, aufgrund der großen Stabilität können aber noch Nb-B-bindende Wechselwirkungen angenommen werden.⁴⁴ Das könnte die große Stabilität der Verbindung erklären.

Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe stehen parallel zu der von den Bor-Atomen aufgespannten Ebene.

Die Bindungsabstände stimmen gut mit denen des Komplexes $[\text{EtMe}_4\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$ überein, der einen Ethyltetramethylcyclopentadienyl-Liganden statt des Methylcyclopentadienyl-Liganden enthält (Tabelle 2).⁴⁴

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $[\text{MeCpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$ und $[\text{EtMe}_4\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$

Bindungen	$[\text{Cp}^1\text{Nb}(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$ Cp ¹ : MeCp, [Å]	$[\text{Cp}^2\text{Nb}(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$ Cp ² : EtMe ₄ Cp, [Å]	Winkel $[\text{Cp}^1\text{Nb}(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$	[°]
Nb(1)-Nb(1a)	2.9511 (10)	2.940 (1)	B(1a)-Nb(1)-Nb(1a)	52.17(12)
Nb(1)-B(1)	2.400 (5)	2.401 (4)	B(2)-Nb(1)-Nb(1a)	52.07(12)
Nb(1)-B(2)	2.417 (5)	2.408 (4)	B(2a)-Nb(1)-Nb(1a)	52.42(12)
Nb(1)-B(1a)	2.400 (5)	2.401 (3)	B(1)-Nb(1)-B(2)	43.3(2)
Nb(1)-B(2a)	2.408 (5)	2.405 (4)	B(1a)-Nb(1)-B(1a)	104.1(2)
B(1)-B(2)	1.776 (8)	1.76 (6)	B(2)-Nb(1)-B(1a)	88.5(2)
			B(2)-Nb(1)-B(2a)	104.5(14)
			B(1a)-Nb(1)-B(2a)	43.3(2)
			Nb(1)-B(1)-Nb(1a)	75.9(2)
			Nb(1)-B(2)-Nb(1a)	75.4(14)

Für die Verbindungen mit Butylcyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- bzw. Cyclopentadienylliganden liegen keine Strukturdaten vor.

4.2.2 Syntheseversuche zur Darstellung weiterer Precursor

Außer den bereits aufgeführten Verbindungen sind in der Literatur bis auf einen Catechol-substituierten Komplex, $\text{Cp}_2\text{NbH}_2(\text{BCat})$ (Cat=1,2-O₂C₆H₄, Phenylen-1,2-dioxy-)⁴¹ keine weiteren organometallischen Niob-Bor-Verbindungen bekannt.⁴⁸ Das zeigt die Schwierigkeiten,

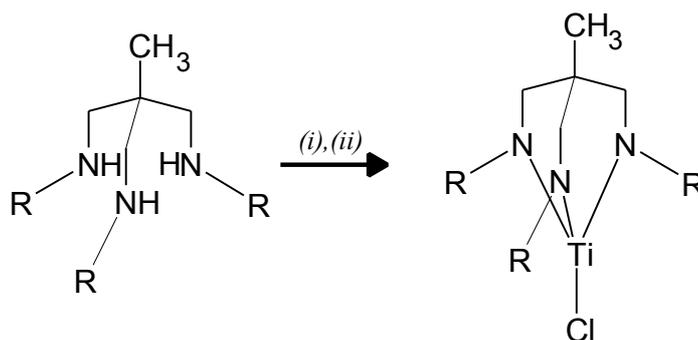
⁴⁷ D.R. Lantero, D.L. Ward, M.R. Smith, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9699

⁴⁸ H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882

die mit der Synthese und Charakterisierung solcher Verbindungen verbunden sind.

Ziel der nachfolgend beschriebenen Versuche war es, sublimierbare niob- und borhaltige Verbindungen zu synthetisieren. Dazu sollten Liganden eingeführt werden, die die Flüchtigkeit der Substanz erhöhen und leicht abgespalten werden können. Tripodale Amidoliganden⁴⁹ haben bei Umsetzung mit $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$ (Schema 1) und ZrCl_4 destillierbare Komplexe ergeben.⁵⁰

Schema 1: Synthese von tripodalen Amido-Titan-Komplexen, (i) 3 LiBu^n ; (ii) $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$



Syntheseversuche mit NbCl_5 und $\text{NbCl}_4(\text{thf})_2$ ⁵¹ und diesem Liganden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ergaben ein weder NMR-, ESR- oder IR-spektroskopisch näher identifizierbares Öl (Schema 1: (i) 3 LiBu^n ; (ii) NbCl_5 bzw. $\text{NbCl}_4(\text{thf})_2$).

Mit Titan und Zirkonium gelang die Darstellung flüchtiger Monocyclopentadienyl-1,4-Diaza-1,3-butadien-Komplexe,⁵² woraufhin die Synthese ähnlicher Verbindungen mit Niob als Zentralatom versucht wurde. Es sollen isopropyl- und tert.-butylsubstituierte Verbindungen eingesetzt werden, da sich von diesen eine höhere Flüchtigkeit als von phenyl- oder cyclohexylsubstituierten Diazabutadienen versprochen wird.

Bei der Reaktion von Cyclopentadienylniobtetrachlorid mit 2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-3,6-diaza-4-octen ($(\text{TMS})_2^t\text{DAD}$) entsteht $\text{CpNb}^t\text{DADCl}_2$. Die Darstellung von $(\text{TMS})_2^t\text{DAD}$ gelingt durch eine zweifache Reduktion mit Kalium und eine auf jeden Re-

⁴⁹ L.H.Gade, N.Mahr, *J.Chem.SOC. Dalton Trans.*, **1993**, 489

⁵⁰ a) B.Findeis, M.Schubart, L.H.Gade, F.Möller, I.Scowen, M.McPartlin, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1996**, 125;

b) S.Friedrich, L.H.Gade, Wan-Sheung Li, M.McPartlin, *Chem.Ber.* **1996**, 129, 1287

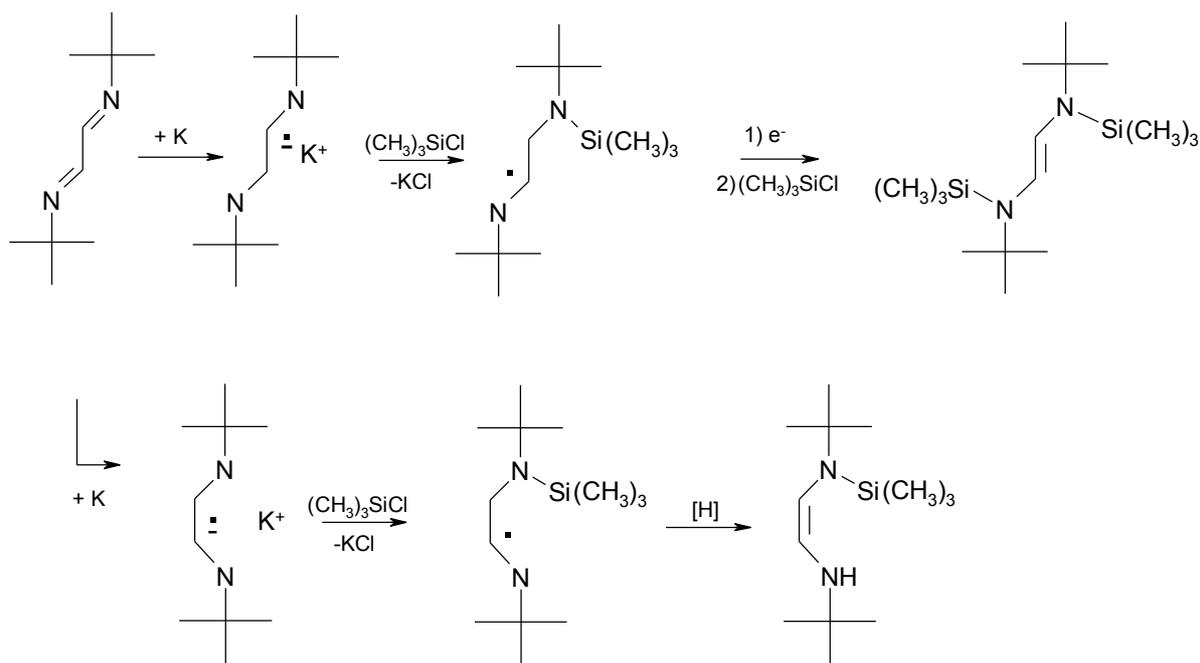
⁵¹ L.E.Manzer, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 525

⁵² a) H.J.Rieger, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1992**; b) C.Trompke, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1992**

duktionsschritt folgende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan (Schema 2).⁵³

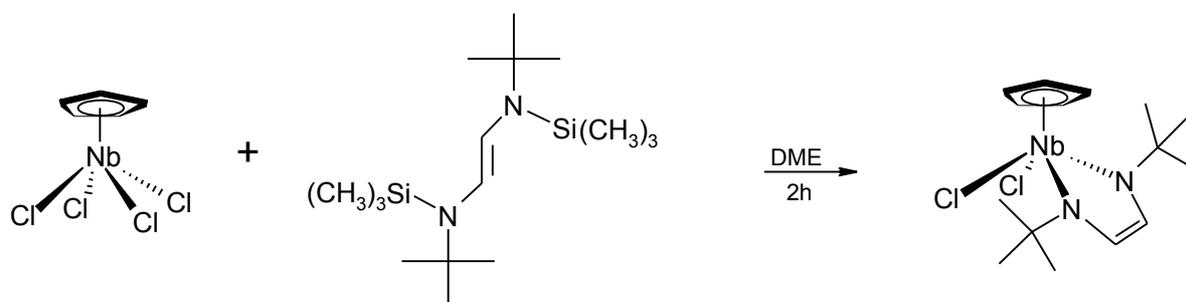
Die bei der Reduktion zunächst entstehenden E- und Z-Radikalanionen reagieren unter KCl – Abspaltung zu den neutralen Radikalen ab. Das Z-Radikal ist für eine zweite Silylierung zu sperrig und reagiert durch eine Abstraktionsreaktion ab. Das ESR-Spektrum der neutralen Radikale hat einen g-Wert von 2.005 und Hyperfeinaufspaltungskonstanten von $a_H = 4.4$ G und $a_N = 5.65$ G.

Schema 2



Aus CpNbCl_4 und $(\text{TMS})_2^t\text{DAD}$ kann dann $\text{CpNb}^t\text{DADCl}_2$ durch Rühren in Dimethoxyethan (DME) nach zwei Stunden in Form orange-roter Kristalle erhalten werden.

Schema 3



Die Struktur dieser Verbindung ist bekannt,⁵⁴ die erstmals mit Hilfe einer photochemisch akti-

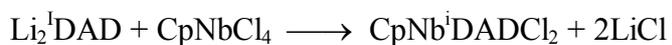
⁵³ H.tom Diek, B.Bruder, K.-D.Franz, *Chem.Ber.* **1983**, *116*, 136

⁵⁴ L.G.Hubert-Pfalzgraf, A.Zaki, L.Toupet, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1609

vierten Ligandenaustauschreaktion aus $\text{CpNbCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ und Di-tert-butylethandiimin (^iDAD) bei einer Reaktionszeit von 10 Tagen erhalten werden konnte. Auf dem hier erarbeiteten Syntheseweg (Schema 3) ist die Zielverbindung in wesentlich kürzerer Zeit und in größeren Ausbeuten zugänglich.

Die Verbindung mit einem isopropylsubstituierten DAD-Liganden kann auf diese Weise nicht dargestellt werden, da bei dem Reduktionsschritt mit Kalium eine Hydridabstraktion eintritt und die weitere Darstellung der disilylierten Verbindung nicht gelingt.

Bei der Umsetzung des in situ hergestellten, zweifach Lithium-reduzierten Di-isopropylethandiimins (^iDAD) mit CpNbCl_4 entsteht $\text{CpNb}^i\text{DADCl}_2$ entsprechend nur in schlechter Ausbeute.



Umkristallisation in Dichlormethan ergeben für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 10).

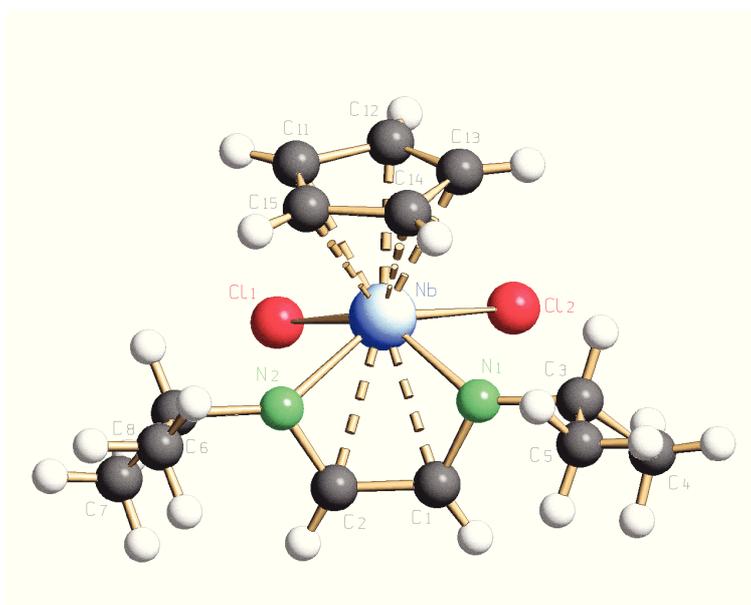
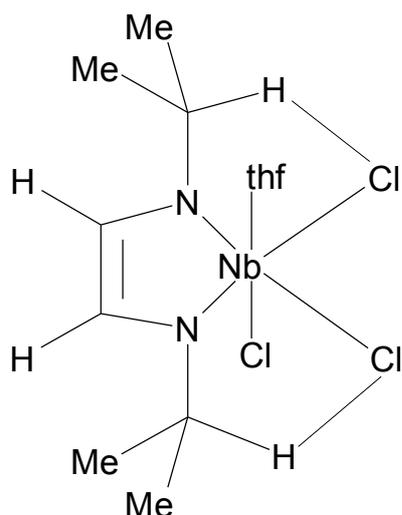


Abbildung 10: Röntgenstruktur von $\text{CpNb}^i\text{DADCl}_2$

Die Verbindung hat eine *piano-stool*-Geometrie mit den Chloratomen in cis-Position. Das Niobatom bildet mit dem Diazadienliganden einen metallacyclischen Fünfring mit einem σ^2, π -Diazametallacyclopenten-Charakter. Der Abstand des Nb-Atoms zu den Ethylen-C-Atomen beträgt $2.465(2)$ Å und ist damit nur unwesentlich länger als der p-Bindungsabstand des Nb-Atoms zu den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienyl-Liganden. Der Winkel zwischen der

von N(1)-Nb-N(2) und der von N(1)-C(1)-C(2)-N(2) aufgespannten Ebene beträgt 58.24°.



Im Gegensatz zu Bis(isopropyl)glyoxaldiimin- und Bis(cyclohexyl)glyoxaldiiminniobhalogeniden⁵⁵ lassen sich in diesem Fall keine intramolekularen C-H...Cl-Wasserstoffbrücken feststellen. Der Abstand der Chloratome zu den Methinprotonen beträgt im Mittel 3.588 Å, während im Bis(isopropyl)glyoxaldiiminniobchlorid der entsprechende Abstand auf 2.68 Å verkürzt ist.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]

Nb-N(1)	2.007(2)	C(1)-C(2)	1.401(3)
Nb-N(2)	2.021(2)	N(1)-Nb-N(2)	83.93(8)
Nb-C(12)	2.393(3)	N(1)-Nb-Cl(1)	139.57(6)
Nb-C(13)	2.401(2)	N(2)-Nb-Cl(1)	84.81(6)
Nb-C(14)	2.419(2)	N(1)-Nb-Cl(2)	85.54(6)
Nb-C(15)	2.422(2)	N(2)-Nb-Cl(2)	141.56(6)
Nb-C(11)	2.428(3)	Cl(1)-Nb-Cl(2)	79.65(3)
Nb-C(1)	2.464(2)	C(1)-N(1)-C(3)	121.5(2)
Nb-C(2)	2.466(2)	C(1)-N(1)-Nb	91.73(14)
Nb-Cl(1)	2.519(7)	C(3)-N(1)-Nb	141.9(2)
Nb-Cl(2)	2.530(7)	C(2)-N(2)-C(6)	122.5(2)
N(1)-C(1)	1.371(3)	C(2)-N(2)-Nb	91.52(14)
N(1)-C(3)	1.486(3)	C(6)-N(2)-Nb	140.4(2)
N(2)-C(2)	1.361(3)	N(1)-C(1)-C(2)	117.9(2)
N(2)-C(6)	1.482(3)	N(2)-C(2)-C(1)	118.6(2)

Um einen Niob-Bor-haltigen Precursor zu erhalten, wird CpNb^tDADCl₂ mit NaBH₄ umgesetzt. Das Ergebnis ist eine grüne, ölige, paramagnetische, in Pentan lösliche Verbindung.



Das ESR-Spektrum einer toluolischen Lösung von CpNb^tDADBH₄ zeigt bei Raumtemperatur ein für eine einkernige, paramagnetische Niob-Verbindung (I = 9/2) typisches Zehn-Linien-Spektrum mit einem g-Wert g_{iso} = 1.956 und einer Hyperfeinkopplungskonstanten A_{iso} = 118 G

⁵⁵ T.Spaniel, H.Görls, J.Scholz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1962

(Abbildung 11).

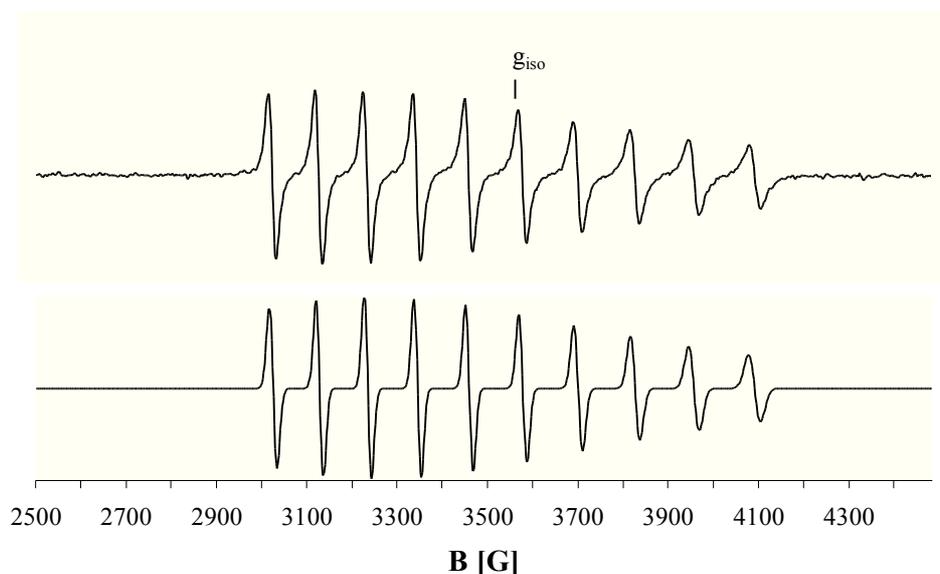


Abbildung 11: ESR-Spektrum des Produktes aus der Reaktion von $\text{CpNb}^{\text{t}}\text{DADCl}_2$ mit NaBH_4 , (oben: exp., unten: simuliert), $g_{\text{iso}} = 1.956$; $A_{\text{iso}} = 118 \text{ G}$; gemessen in Toluol bei Raumtemperatur

Diese Werte liegen im Bereich anderer Nb(IV)-Verbindungen. So hat Cp_2NbCl_2 einen isotropen g -Wert $g_{\text{iso}} = 1.9766$ und eine Hyperfeinkopplungskonstante $A_{\text{iso}} = 114.6 \text{ G}$. Das ESR-Spektrum zeigt aber auch, daß nur eine paramagnetische Verbindung mit $S = \frac{1}{2}$ entstanden ist. Das NMR-Spektrum wiederum gibt aufgrund des Paramagnetismus keine eindeutige Hinweis über den Aufbau der Verbindung, zeigt aber anhand der vielen tert-Butyl-Signale, daß es sich um ein Substanzgemisch handelt. Die Signale der Protonen des Cyclopentadienylliganden lassen sich wegen einer extremen Linienverbreiterung bei der paramagnetischen Verbindung nicht erkennen.

Das IR-Spektrum zeigt Absorptionsbanden im Bereich von terminalen Bor-Wasserstoffschwingungen, bei 2444 und 2408 cm^{-1} . Die Banden für $\mu\text{-H}$ -Brückenschwingungen liegen bei 2003 cm^{-1} und 1934 cm^{-1} . Im Vergleich dazu befinden sich die Banden im IR von Cp_2NbBH_4 bei 2446 und 2408 cm^{-1} und, $\text{Bu}_4\text{NB}_3\text{H}_8$ zeigt Schwingungsbanden bei 2438 , 2388 , 2301 , 2117 und 2073 cm^{-1} . Der Tantalaboran-Komplex $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2\text{B}_4\text{H}_8$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$) zeigt Schwingungsbanden bei 2567 , 2544 , 2530 cm^{-1} ($\nu(\text{B-H}_t)$) und 2076 , 2057 cm^{-1} ($\nu(\text{B-H}_b)$).⁵⁶ Das läßt deutlich werden, daß auch in diesem Fall ein Niobboran entstanden ist (Abbildung 12).

Leider konnte die luftempfindliche Substanz nicht genauer identifiziert werden.

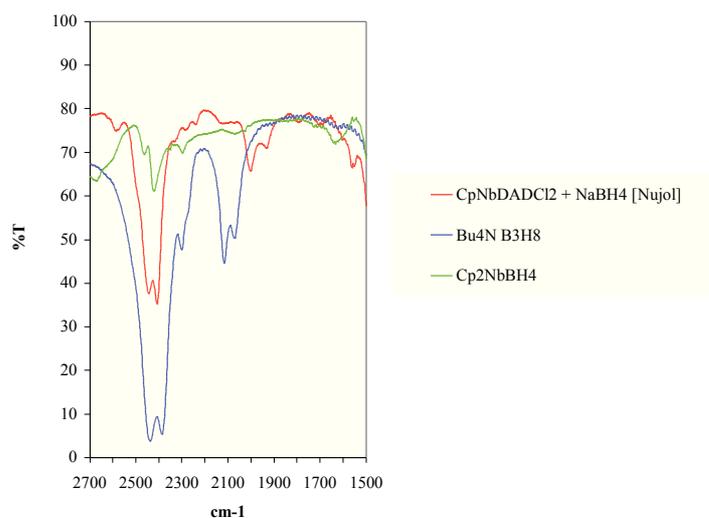
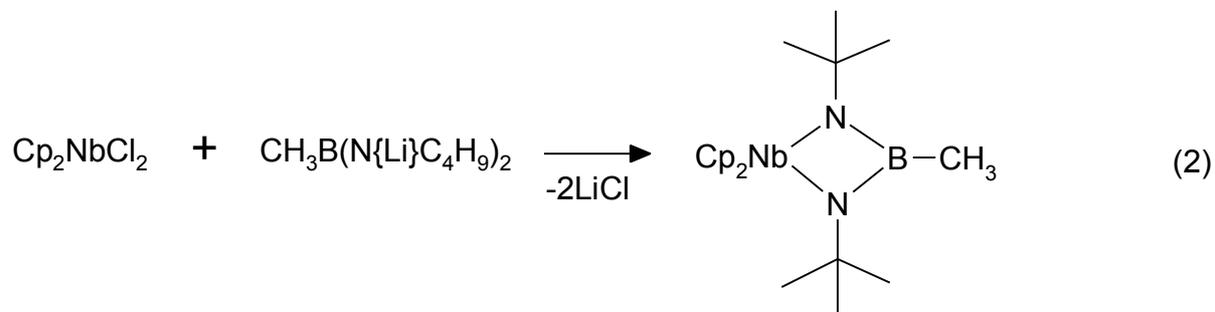
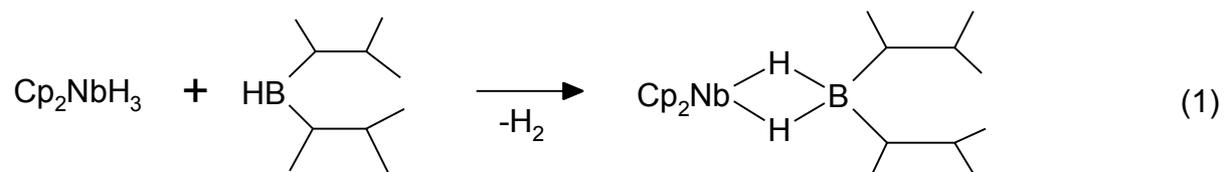


Abbildung 12: IR-Spektren von $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{B}_3\text{H}_8$ [blau], Cp_2NbBH_4 [grün] und dem Produkt aus der Reaktion von $\text{CpNb}^t\text{DADCl}_2$ mit NaBH_4 [rot, in Nujol]

Bei dem Versuch, die Verbindung durch Säulenchromatographie über Al_2O_3 (5 % Wasser) zu reinigen, trat Zersetzung ein. Sublimationsversuche waren ebenfalls erfolglos und ergaben kein flüchtiges Produkt.

Die Synthesen weiterer geeigneter Precursor scheiterten an der Instabilität der erhaltenen Verbindungen und den nicht weiter auftrennbaren Substanzgemischen. Versucht wurde u.a. die Einführung von Alkylgruppen am Boratom (HBR_2) (1), die Reaktion mit Aminoboranen ($\text{CH}_3\text{B}(\text{NHR})_2$, R: tert.-Butyl) (2) und die Umsetzung der Niob-Verbindung mit B_3H_8^- -Salzen (3).

⁵⁶ S. Aldridge, H. Hashimoto, M. Shang, T.P. Fehlner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 207



4.3 Abscheidung von Niob- und Titanborid-Schichten mit Hilfe der PECVD

Die Zersetzung der Ti-B- bzw. Nb-B-haltigen Precursor (Abbildung 13) wird in einer Remote-PECVD-Anlage vorgenommen. Unter Inertgasatmosphäre werden die Verbindungen in das Voratsgefäß der Anlage überführt. Die Abscheidebedingungen werden, wenn möglich, für alle verwendeten Precursor gleich gehalten, das Plasma bei einer Leistung von ca. 25 W gezündet.

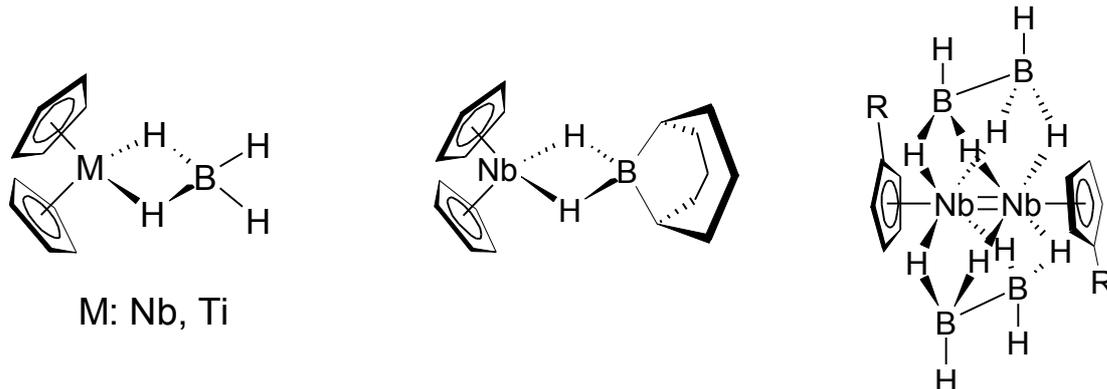


Abbildung 13: Precursor für die Abscheidung von Boridschichten

Als Anregungsgas wird Argon verwendet. Nur in einem Versuch wird Stickstoff eingesetzt. Bei einer Temperatur von ca. 100 °C und einem Druck von 0.5 mbar werden die Verbindungen verdampft. Als Trägergas dient Argon. Das Substrat (Si) wird auf einer Temperatur von ebenfalls 100 °C gehalten. Die Abscheidungsdauer beträgt zwei Stunden.

Die Analytik der Schichten erfolgt hauptsächlich im Hinblick auf deren Zusammensetzung. Mit Hilfe von XPS-Messungen läßt sich der Einfluß der vorgegebenen Stöchiometrie im Precursor auf die Schichtzusammensetzung untersuchen.

4.4 XPS-Untersuchungen an Borid-Schichten

Von den Proben werden zunächst Übersichtsspektren im Bereich von 1000 – 0 eV aufgenommen, danach weitere Spektren mit einer besseren Auflösung in den Bereichen der einzelnen Bindungszustände der Elemente. Zum Vergleich wurde eine Niobdiborid-Pulver-Probe vermessen (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

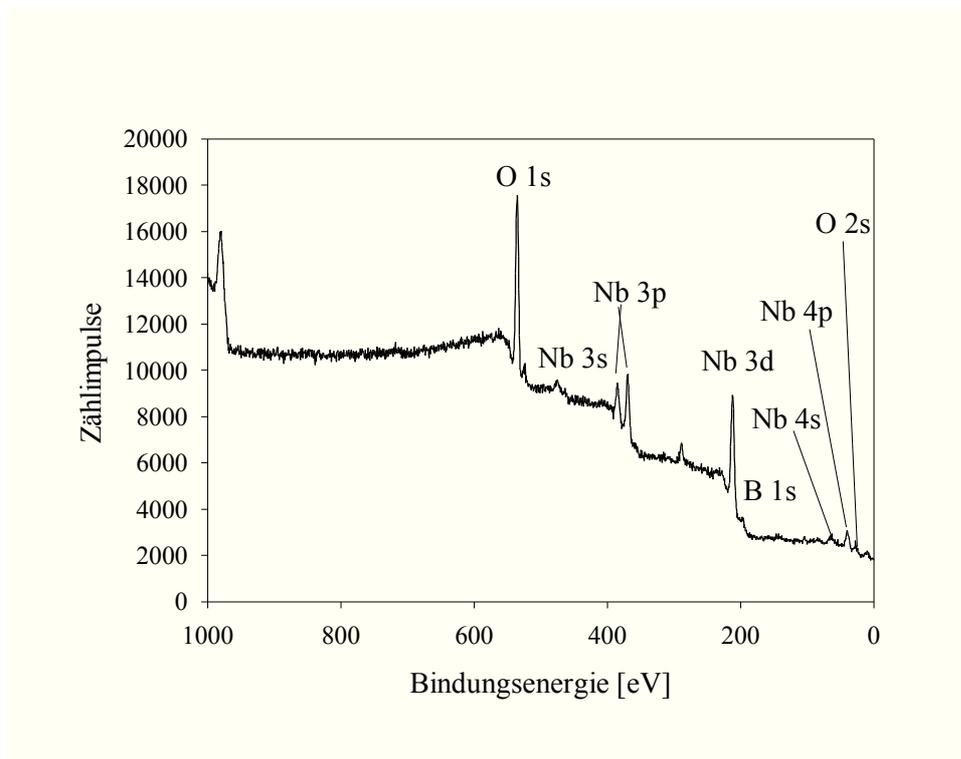


Abbildung 14: XPS-Spektrum eines NbB₂-Pulvers

Die Signale im Spektrum stammen von den Zuständen O 1s, Nb 3s, Nb 3p, Nb 3d und B 1s. Die Signale bei hohen Bindungsenergien stammen von Auger-Elektronen, die bei kleineren Energien von Nb 4s, Nb 4p und O 2s.

Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Schicht werden die Flächen unter den intensivsten Peaks der einzelnen Elemente herangezogen. Zur Bestimmung der Peakflächen wird der Untergrund, verursacht u.a. von inelastisch gestreuten Elektronen entlang einer linearen Basislinie unter dem Signal abgezogen (Abbildung 15) und die Fläche durch Integration ermittelt.⁵⁷

Allerdings entsprechen die Flächenverhältnisse nicht den Mengenverhältnissen der in der Probe enthaltenen Elemente. Zwei zur Signalintensität proportionale Faktoren sind dafür verantwortlich: die Energieabhängigkeit des Spektrometers bei der Detektion der Elektronen und die unterschiedlich großen Wirkungsquerschnitte hinsichtlich der Photoemission. Um die Peakflächen entsprechend umzurechnen, werden atomare Empfindlichkeitsfaktoren (atomic sensitivity factors, ASF) verwendet. Diese geben an, um welchen Faktor das Signal eines Elementes dasjenige eines gleichkonzentrierten Bezugselementes mit dem definierten Empfindlichkeitsfaktor 1

⁵⁷ Zur Ermittlung der Peakflächen wurde das Programm XPSPEAK95 3.1 herangezogen.

übersteigt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Bindungsenergien der Elemente und ASF ausgewählter Bindungszustände

Element/Bindungs- zustand	ASF ⁵⁸	Bindungsenergie ⁵⁹ [eV]
F 1s	1	685
O 1s	0.66	531
Ti 2p _{3/2}	1.2	454
N 1s	0.42	399
C 1s	0.25	285
Nb 3d _{5/2}	1.4 (3d _{5/2}); 2.4 (3d)	205
Nb 3d _{3/2}	-	208
Cl 2p _{3/2}	0.73	198
Cl 2p _{1/2}	-	199
B 1s	0.13	192

Der ASF wird als Divisor auf die aus den Spektren gewonnenen Flächen angewandt. Die Faktoren variieren abhängig vom Spektrometertyp und sind in diesem Fall auf den F 1s-Zustand normiert.

Mit dem hier verwendeten ASF für Nb (3d) und B (1s) wird aus den Übersichtsspektren ein Gehalt von 35 at% Niob und 65 at% Bor gefunden, was für NbB₂ auch zu erwarten war. Die ASF scheinen also für die Ermittlung der Zusammensetzung der Schicht geeignet zu sein. Das Sauerstoffsignal stammt von auf dem Niobdiborid-Pulver adsorbiertem Sauerstoff und wurde nicht berücksichtigt. Die große Menge Sauerstoff läßt sich durch die große Oberfläche erklären, die das eingesetzte Pulver dem Sauerstoff zur Adsorption bietet. Problematisch für die Bestimmung der Peakflächen ist die geringe Intensität des Bor-Signals bei 196 eV, das teilweise vom Untergrundrauschen überlagert wird, wodurch die rechnerische Auswertung einer Kurve unter dem Peak erschwert wird. Außerdem liegt auch noch das Signal des Cl 2p-Zustandes bei 202 eV. Kleine Mengen von chlorhaltigen Verunreinigungen sind in fast allen Spektren zu finden, selbst in der NbB₂-Vergleichsprobe. Überlagerungen der Signale der drei Elemente lassen

⁵⁸ C.D. Wagner in *Practical Surface Analysis* (D.Briggs, M.P.Seah, Hrsg.) Vol.I, 2.Aufl., J.Wiley and Sons, **1990**, Appendix 6

⁵⁹ XPS International, Inc., Japan, <http://www.xpsdata.com>

eine große Ungenauigkeit in der quantitativen Bestimmung erwarten.

Das Spektrum zeigt für Niob die Peaks des 3p- und 3d-Zustandes. Bei einer entsprechenden Auflösung ist die Aufspaltung der Signale in Dubletts zu sehen. Diese wird verursacht durch Spin-Orbital-Kopplungseffekte und tritt bei p-, d- und f-Zuständen auf ($l=1, 2, 3$; $s=1/2$). Die Bindungsenergie des $3p_{3/2}$ -Zustandes liegt bei 369 eV, die des $3p_{1/2}$ bei 385 eV. Das intensivere Signal ist allerdings das Dublett des 3d-Zustandes, das deshalb auch zur Auswertung herangezogen wurde. Die Bindungsenergien von $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ liegen bei 211 bzw. 214 eV.

Die chemische Verschiebung der Signale hängt von den formalen Oxidationszahlen der Atome ab, sowie der lokalen chemischen und physikalischen Umgebung. Atome mit einem höheren positiven Oxidationszustand zeigen eine höhere Bindungsenergie aufgrund der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen photoemittierten Elektronen und dem Kern des Ions.

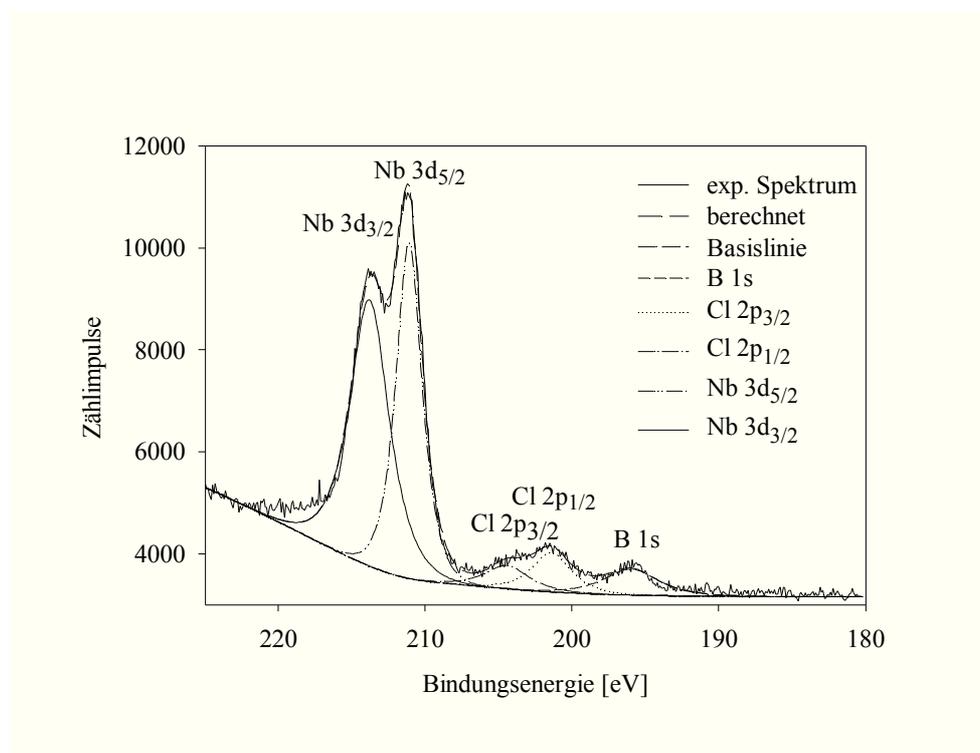
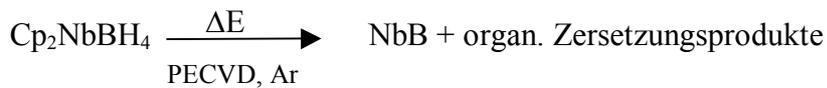


Abbildung 15: XPS-Spektrum von NbB_2 mit berechneten Peaks

Der Kohlenstoff-Peak wird in XPS-Spektren allgemein als Referenz verwendet. Die genannten Literaturdaten beziehen sich auf den C 1s-Zustand bei 285 eV. Das ist der Grund, warum in den in dieser Arbeit betrachteten Spektren sämtliche Bindungsenergien um ~ 3 eV zu höheren Energien verschoben sind, da hier das Signal des C 1s-Zustandes hier bei 288 eV liegt.

Bei der Untersuchung der Schicht, abgeschieden aus dem Precursor Cp_2NbBH_4 , erhält man ein

etwas anderes XPS-Spektrum (Abbildung 16).



Die organischen Zersetzungsprodukte können aus Cyclopentadien bestehen oder auch aus Kohlenstoff, der in die Schicht mit eingebaut wird. Eine genaue Analytik ist nicht möglich, da am Plasmareaktor kein Massenspektrometer angeschlossen ist.

Auffällig ist der relativ große C 1s-Peak und der sehr kleine B 1s-Peak im XPS-Spektrum, der die sinnvolle Auswertung der Spektren erschwert. Unternimmt man trotzdem eine Peakflächen-Bestimmung erhält man für die Zusammensetzung der Schicht:

5 at% Nb, 6 at% B, 35 at% O, 54 at% C

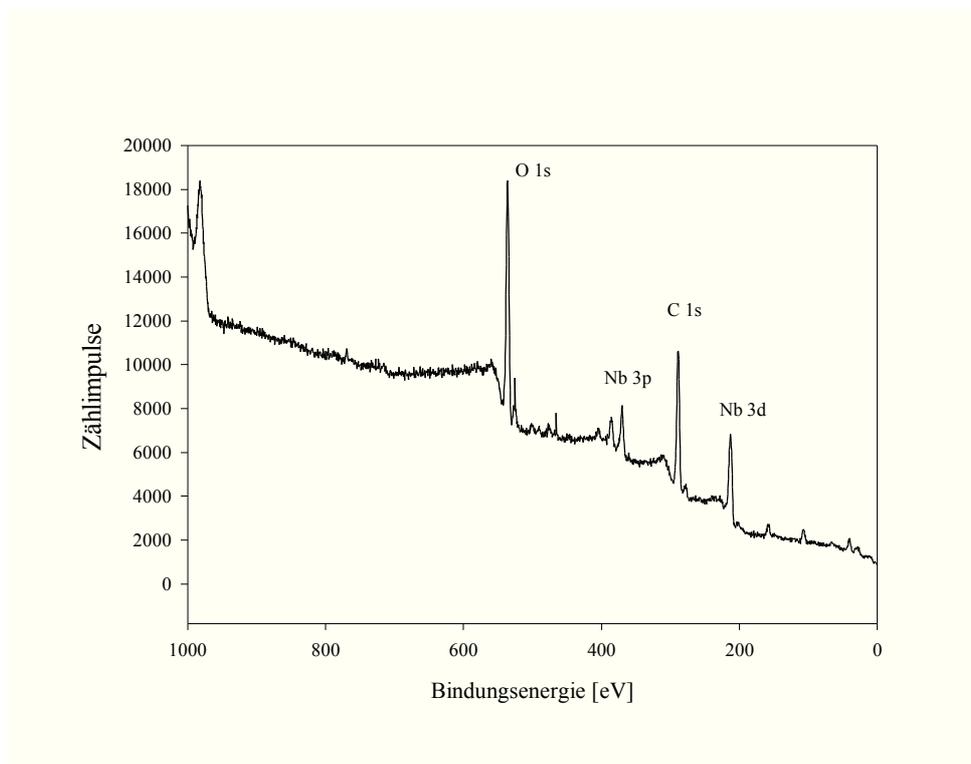


Abbildung 16: XPS-Spektrum einer Schicht abgeschieden aus Niobocenborhydrid

Der hohe Kohlenstoff-Gehalt in der Schicht wird durch die Cyclopentadienylliganden verursacht. Gründe für den hohen Sauerstoffanteil sind möglicherweise die Adsorption von Luftsauerstoff auf der Schicht während der Zeit zwischen Abscheidung und XPS-Messung, sowie Undichtigkeiten in der Plasmaanlage. Traut man allerdings der Berechnung, spiegelt sich das Verhältnis von Nb zu B im Precursor auch im Nb- und B-Gehalt der Schicht wider.

Versucht man, das Spektrum des 3d-Zustandes zu berechnen, stellt man fest, daß aufgrund der

Linienbreite und einer leichten Verschiebung der Bindungsenergien zu höheren Energiewerten (ca.1-2 eV im Vergleich zum NbB₂) mehrere Bindungszustände vorliegen müssen. In diesem Fall wird eine relativ gute Anpassung durch die Annahme eines zusätzlichen 3d-Zustandes erreicht. Unterschieden wird in „High- und Low-Bindingenergies“ (HBE, LBE). Begründet werden kann dies durch die andere chemische Umgebung des Niobs, verursacht durch ein anderes Niob zu Bor-Verhältnis (1:1) und zusätzlich vorhandenen Kohlenstoff und Sauerstoff.

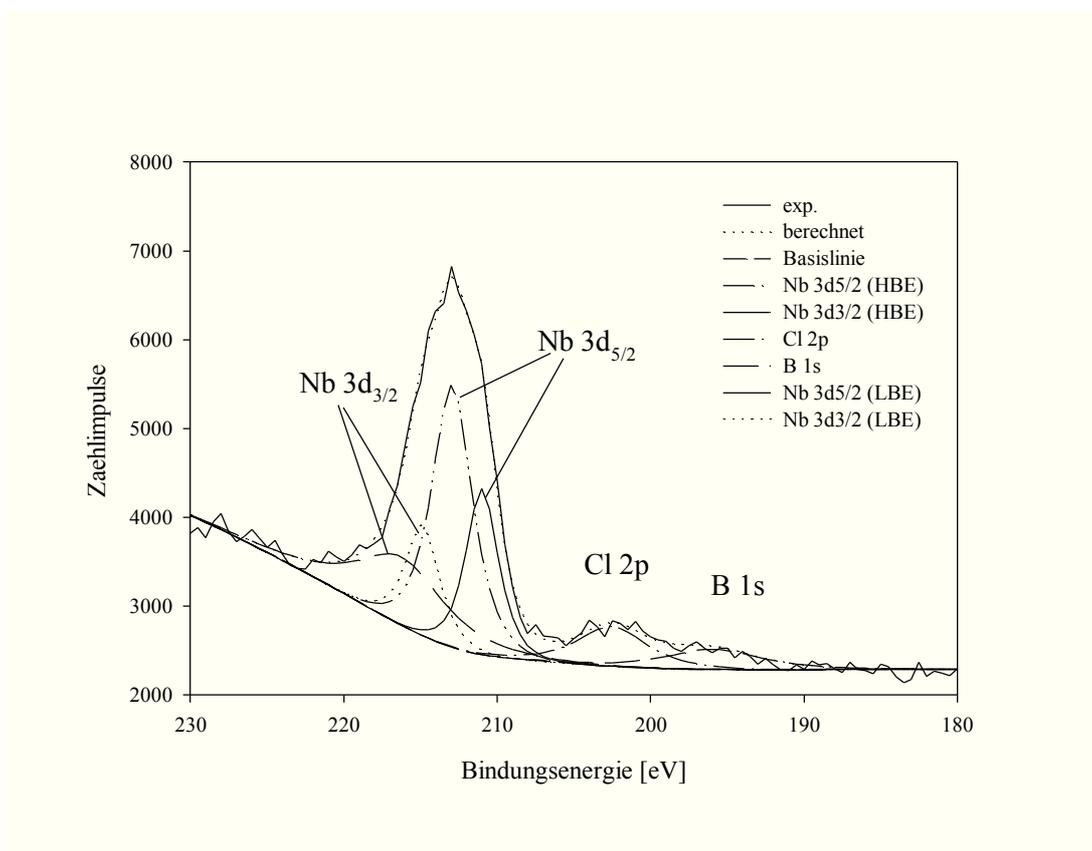
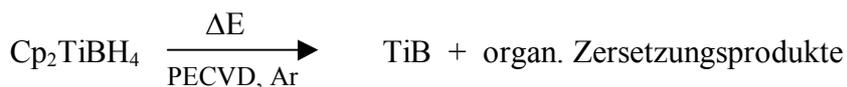


Abbildung 17: experimentelle und berechnete XPS-Spektrum, Precursor: Niobocenborhydrid

Titanocenborhydrid kann auf ähnliche Art abgeschieden werden. Dabei wird eine blau-violett glänzende Schicht erhalten.



Auch in diesem Fall ist eine hohe Sauerstoff- und Kohlenstoff-Konzentration vorhanden. Das Auftreten eines Peaks des N 1s-Zustandes spricht für Leckagen in der Zersetzungsapparatur oder in den Zuleitungen (Abbildung 18).

Aus den Peakflächen wird die quantitative Zusammensetzung der Schicht bestimmt:

14 at% Ti, 13 at% B, 26 at% C, 4 at% N, 43 at% O.

Durch zehnmütiges Sputtern der Schicht mit Argon-Ionen, wobei ca. 50 Å von der Oberfläche abgetragen werden, kann der Sauerstoff-Gehalt etwas verringert werden. Er ist aber immer noch so hoch, daß die Undichtigkeiten in der Anlage deutlich werden:

12 at% Ti, 12 at% B, 40 at% C, 3 at% N, 33 at% O.

Auch diese Schicht enthält viel Kohlenstoff, verursacht durch die Cyclopentadienyl-Liganden. Das im Precursor vorgegebene Verhältnis (1:1) zwischen Titan und Bor in der Schicht wird eingehalten.

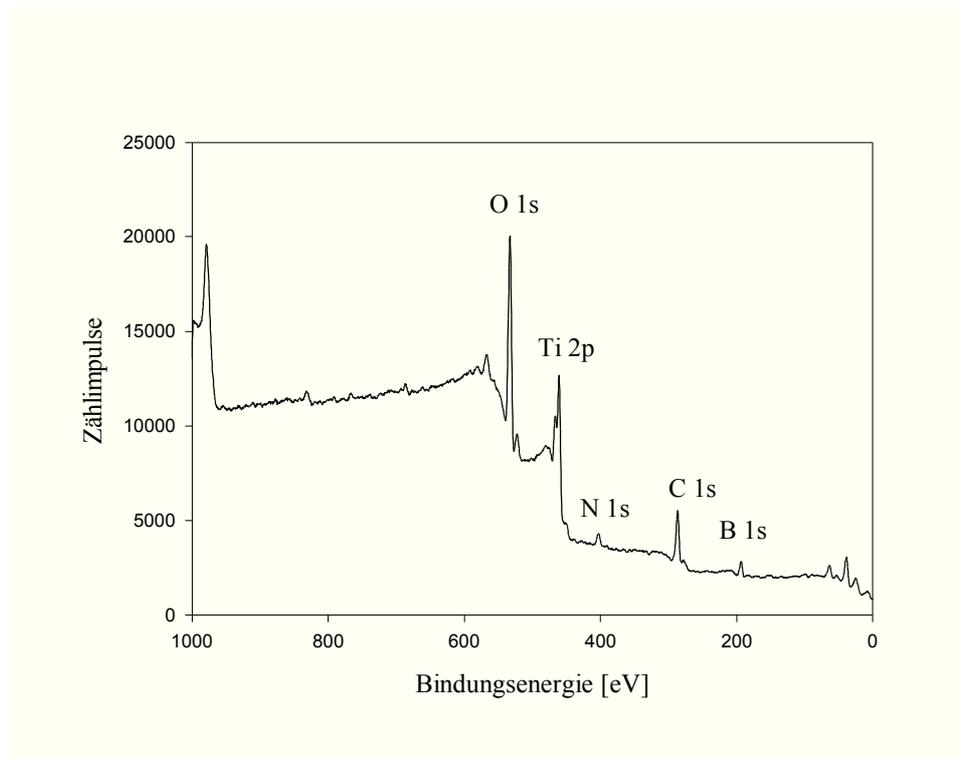


Abbildung 18: XPS-Übersichtsspektrum einer Schicht abgeschieden aus dem Precursor Titanocenborhydrid

In Abbildung 19 ist zu beobachten, daß nach dem Sputterprozeß sowohl die Bindungsenergien der Zustände bei niedrigeren Energien liegen, als auch die Linienbreite durch Veränderungen der chemischen Umgebung in der Schicht zugenommen hat, d.h., daß die Schicht durch das Sputtern in ihrer Zusammensetzung verändert worden ist.

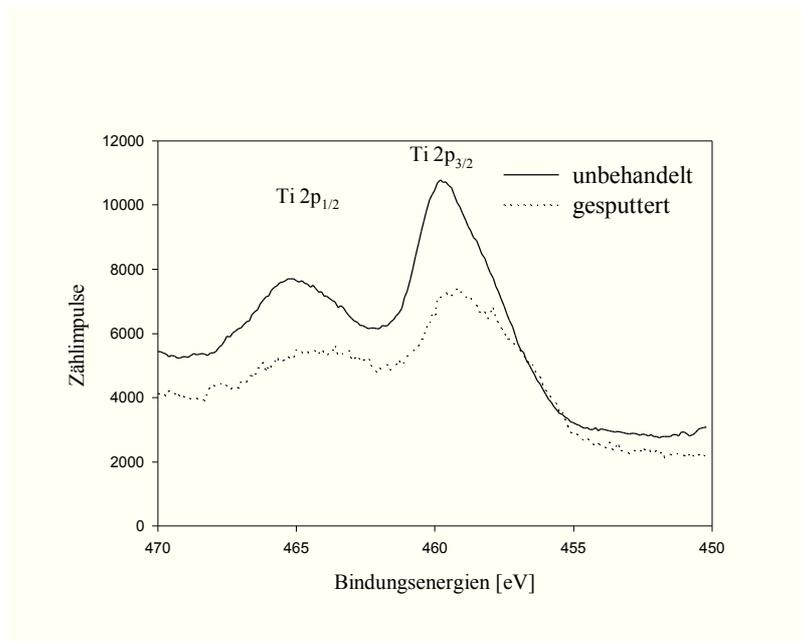
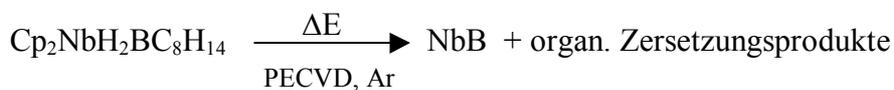


Abbildung 19: Ti 2p-Zustände vor und nach Sputtern der Schicht

Eine weitere mögliche Verbindung, die das Nb:B-Verhältnis von 1:1 vorgibt, ist $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}$.



$\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}$ scheint als Precursor in CVD-Prozessen eher ungeeignet zu sein, da auch nach einem längeren Beschichtungsprozeß nur sehr dünne Filme erhalten werden. Im Spektrum sind dementsprechend auch die Peaks der Si 2s und Si 2p-Zustände bei 156 bzw. 105 eV zu sehen, die vom als Substrat verwendeten Silizium-Wafer stammen (Abbildung 20). Der B 1s-Peak geht fast im Rauschen unter, so daß die quantitative Bestimmung der Schicht erschwert wird (Abbildung 21). Der Precursor ist nicht flüchtig genug. Auch bei Verdampfungstemperaturen von 100 – 140 °C und unter Einsatz von Ar als Trägergas gelangt nicht genügend Substanz in den Reaktionsraum.

Eine Auswertung der durch Integration ermittelten Peakflächen ergibt für die Zusammensetzung der Schicht:

2 at% Nb, 3 at% B, 22 at% C, 73 at% O.

Neben der extrem dünnen Schicht ist auch ein großer Gehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff zu beobachten. Der hohe Sauerstoff-Anteil in der Schicht kann von Undichtigkeiten in der Anlage

oder aus vorhandenem Restgas stammen, oder er kann von OH-Gruppen auf der Oberfläche des verwendeten Silizium-Wafers verursacht worden sein.

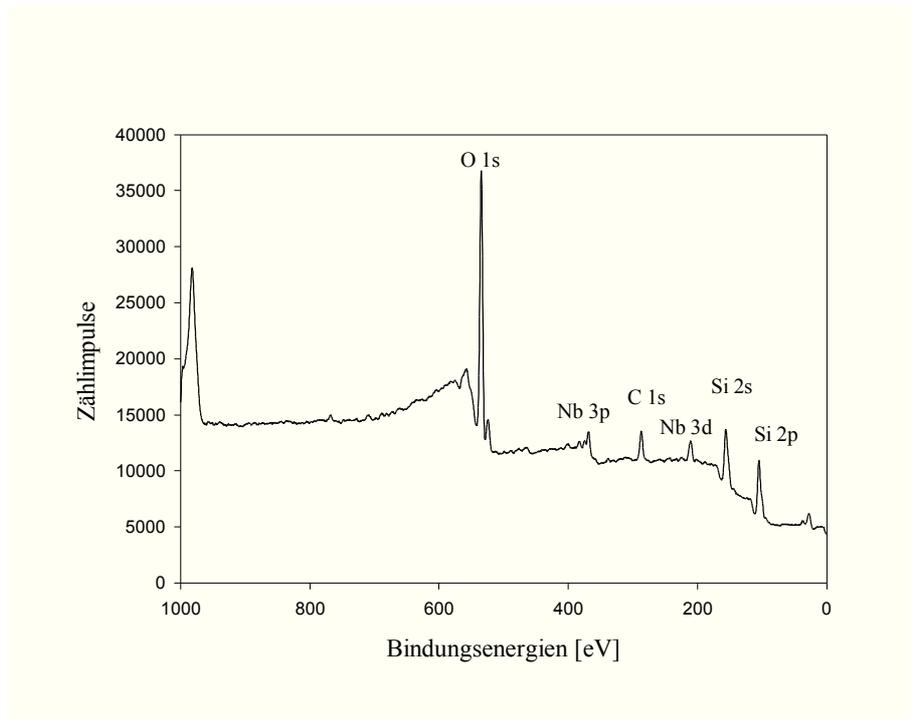


Abbildung 20: XPS-Spektrum einer Schicht abgeschieden aus dem Precursor $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}$

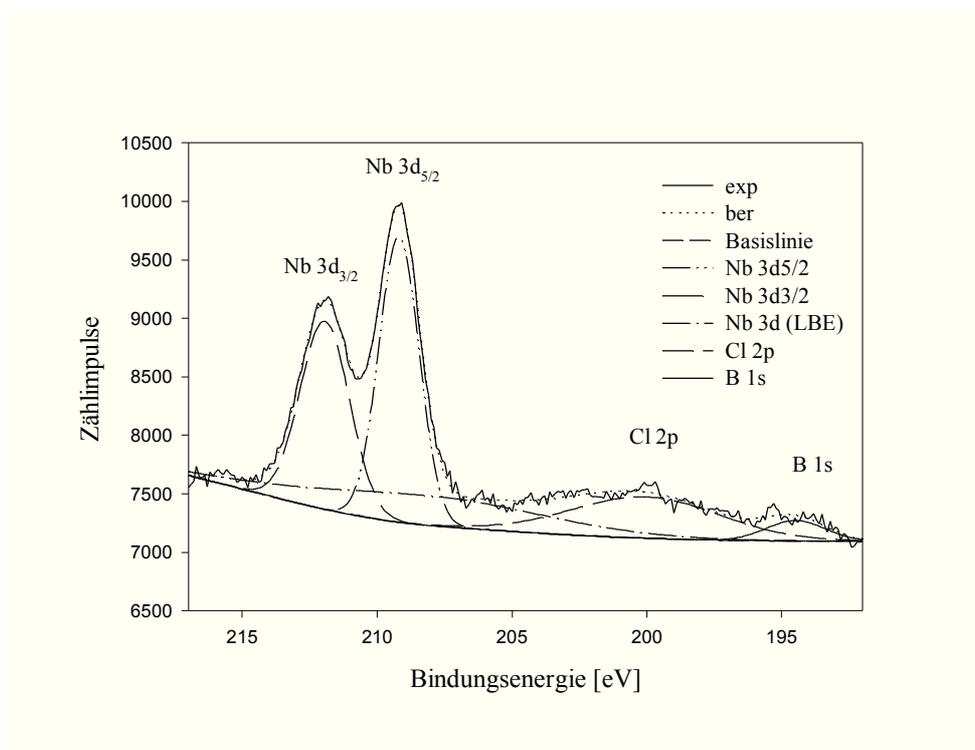


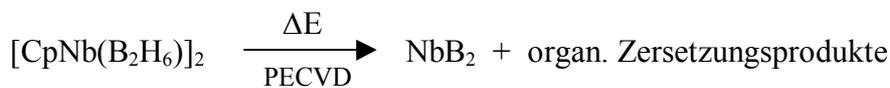
Abbildung 21: Entfaltung der Nb 3d-, Cl 2p und B 1s-Zustände

Ein weiterer Nb 3d-Zustand mit einer sehr großen Linienbreite kann angepaßt werden, der

dann von Nb in einer etwas anderen Umgebung stammen könnte (oxidisch, carbidisch).

Auch in dieser Schicht sind leichte Verunreinigungen durch Chlor zu sehen. Sie wurden bei der Berechnung der Zusammensetzung der Schicht nicht berücksichtigt, da sie nicht im eigentliche Beschichtungsprozeß, sondern erst nachträglich bei der Entnahme des Substrats aus dem Reaktor oder bei der Probenvorbereitung eingebracht worden sein können (NaCl durch Berühren des Substrats mit den Fingern, Verunreinigungen an Pinzetten oder im Aufbewahrungsgefäß).

NbB₂-Schichten sollten aus Verbindungen abgeschieden werden können, die ein Nb:B-Verhältnis von 1:2 vorgeben, wie es bei [CpNb(B₂H₆)₂] der Fall ist.



Allerdings ist auch diese Verbindung relativ schwer flüchtig, so daß man bei der Abscheidung mit [CpNb(B₂H₆)₂] als Precursor ebenfalls eine extrem dünne Schicht erhält. Dies wird wiederum deutlich durch das Auftreten der Signale der Si 2s und Si 2p Zustände im Übersichtsspektrum. Diese stammen vom als Substrat verwendeten Silizium-Wafer (Abbildung 22).

Die quantitative Bestimmung der Schichtzusammensetzung wird durch das verschwindend geringe Signal des Bor 1s-Zustandes erschwert. Nach Auswertung der rechnerischen Anpassung erhält man:

4 at% Nb, 7 at% B, 24 at% C, 65at% O.

Der hohe Wert des Sauerstoffgehaltes kann auch hier wieder durch nachträgliche Adsorption oder von OH-Gruppen auf der Oberfläche des Si-Wafers verursacht worden sein. Auffällig ist, daß sich die Stöchiometrie des Precursor in der Schicht widerspiegelt. Allerdings sollte auch dieses Ergebnis nicht überbewertet werden, da es durch die geringe Intensität des Bor-Signals verfälscht sein kann.

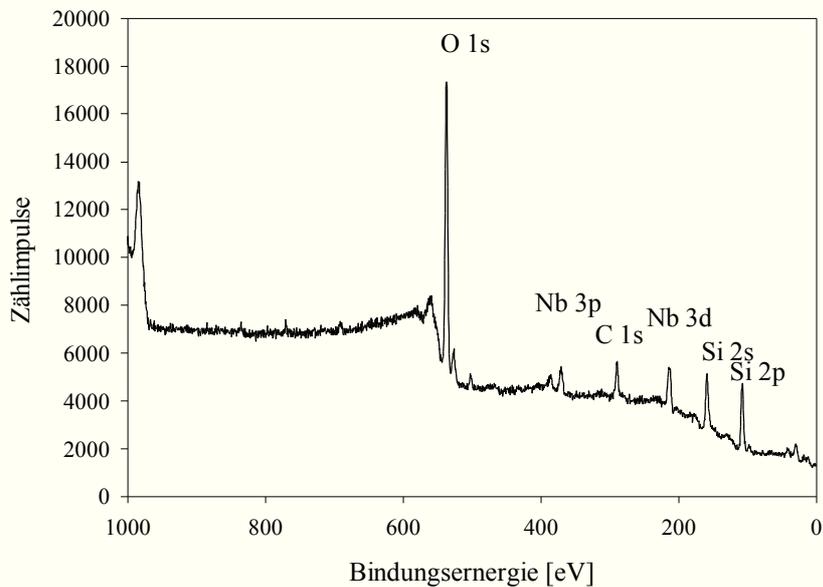


Abbildung 22: XPS-Übersichtsspektrum, Precursor $[\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)_2]_2$

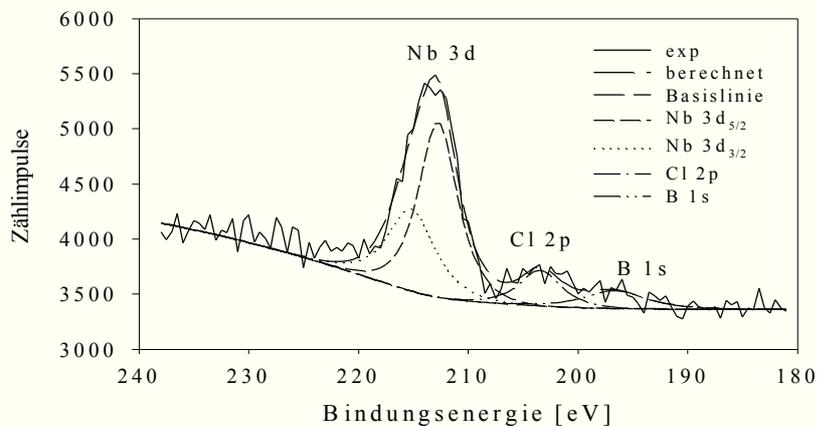


Abbildung 23: rechnerische Anpassung an die Nb 3d-, Cl 2p- und B 1s-Zustände

Die Energien der Nb 3d-Bindungszustände liegen mit 212.7 eV (Nb 3d_{5/2}) und 215.2 eV (Nb 3d_{3/2}) bei etwas höheren Energien als für NbB₂ (Abbildung 23). Daraus läßt sich auf eine veränderte Umgebung des Niobs und eine veränderte Zusammensetzung der Schicht bezüglich des C- und O-Gehaltes schließen.

Eine weitere Abscheidung mit dem Precursor $[\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)_2]_2$ wurde mit Stickstoff als Träger- und Anregungsgas vorgenommen. Dies spiegelt sich im zusätzlichen Auftreten des N 1s-Peaks bei 400.7 eV wider.

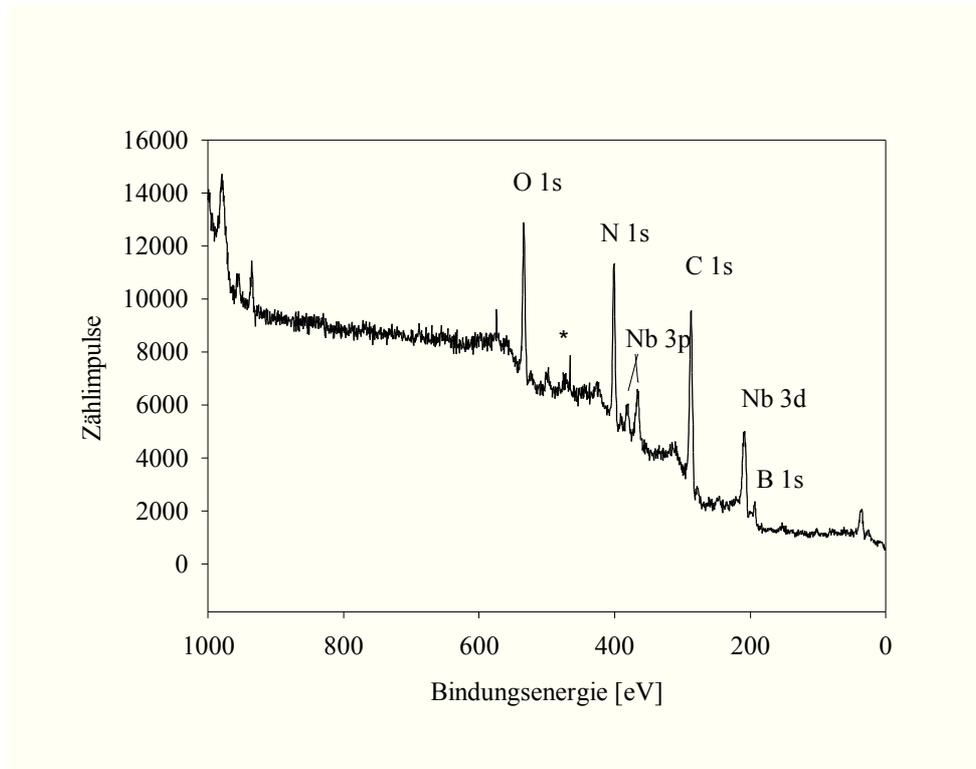


Abbildung 24: XPS-Spektrum mit $[\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)_2]_2$ als Precursor und N_2 als Anregungsgas (* mögliche Verunreinigungen durch Ti 2p)

Die Zusammensetzung der Schicht ist entsprechend:

3 at% Nb, 16 at% B, 21 at% N, 12 at% O, 48 at% C.

Diese Schicht wurde vor dem Aufnehmen des Übersichtsspektrums gesputtert. Dadurch läßt sich der im Vergleich zu den anderen Schichten relativ geringe Gehalt an Sauerstoff erklären. In der ungesputterten Schicht beträgt der Sauerstoff-Gehalt 30 at% und der Stickstoff-Gehalt 13 at%.

Allerdings ändern sich beim Sputtern auch die Bindungsenergien durch Veränderungen in der Schicht. Für den B 1s Zustand sind zwei Signale zu sehen, einmal bei 198 eV und ein größeres bei 193 eV (Abbildung 25). Ein Wert für eine Bindungsenergie, die für den B1s-Zustand im Bornitrid typisch ist. Passend dazu tritt auch beim N 1s-Zustand neben dem intensiven Peak bei 400.7 eV ein kleineres Signal bei 392 eV in Erscheinung, das ebenfalls von Bornitrid stammen könnte. Dieser N 1s-Zustand entspricht aber nur 1 at% der Gesamtzusammensetzung und er-

klärt damit nicht den hohen Bor-Gehalt. Zu vermuten ist leider vielmehr, daß sich noch Verunreinigungen vom Precursor Cp_2TiBH_4 im Reaktor befanden, mit dem vor dieser Beschichtung gearbeitet wurde. Dazu paßt auch die Energie des B 1s-Zustandes bei 193 eV, die bei diesem Precursor gefunden wurde. Signale für den Ti 2p-Zustand sind nicht eindeutig festzustellen, da diese vom Rauschen überlagert werden. Die Werte für den Nb 3d-Bindungszustand liegen zu kleineren Bindungsenergien bei 210.4 eV und 207.8 eV hin verschoben, bedingt durch den Stickstoffgehalt in der Schicht.

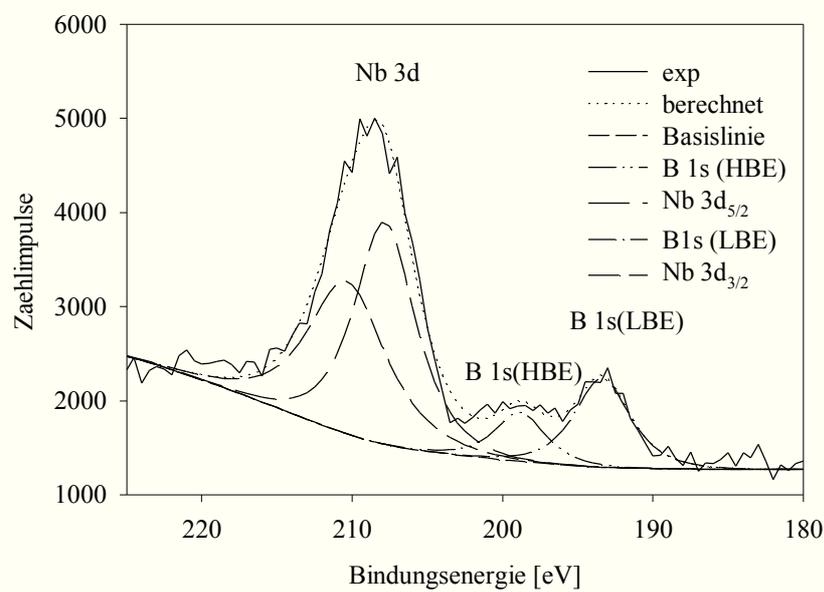


Abbildung 25: Fit an das XPS-Spektrum mit $[\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)_2]_2$ als Precursor und N_2 als Anregungsgas

Es kann also festgestellt werden, daß bei den verwendeten niob- und titanhaltigen Precursoren nach der Zersetzung ein hoher Anteil an Kohlenstoff in der Schicht vorhanden ist. Dieser kann möglicherweise durch Beimischen von Wasserstoff zum Trägergas verringert werden. Wird N₂ als Träger- und Anregungsgas verwendet, ist Stickstoff in der Schicht enthalten. Im Fall eines Argon-Trägergases spiegelt sich das im Precursor vorgegebene stöchiometrische Verhältnis von Nb und B in der abgeschiedenen Schicht wider, mit der Einschränkung, daß das Ergebnis der quantitativen Bestimmung der Schichtzusammensetzung durch die geringe Intensität des B 1s-Peaks mit einem großem Fehler behaftet ist.

Die Precursor Cp₂NbH₂BC₈H₁₄ und [CpNb(B₂H₆)₂] sind aufgrund der relativ hohen Sublimationstemperaturen (> 100 °C) nur wenig für den Einsatz als CVD-Precursor geeignet. Mit ihnen konnten nur sehr dünne Schichten erzeugt werden. Hier könnte der Einsatz des Aerosol Assisted CVD-Verfahrens noch Verbesserungen bringen.

Tabelle 5: verwendete Bindungsenergien zur Anpassung der Fits an die XPS-Spektren

Precursor/ Trägergas	Bindungsenergien [eV]					Zusammensetzung [at%]
	Nb 3d _{5/2}	Nb 3d _{3/2}	B 1s	C 1s	O 1s	
Vergleichsprobe NbB ₂	211.1	213.6	196.7	-	535.4	Nb: 35; B: 65
Cp ₂ NbBH ₄ /Ar	212.9	216.2	196	288.8	535.4	Nb: 5; B: 6
	211.0	214.8				O: 35; C: 54
Cp ₂ NbH ₂ BC ₈ H ₁₄ / Ar	209.1	211.9	194.5	287.2	534.8	Nb: 2; B: 3
						O: 73; C: 22
[CpNb(B ₂ H ₆) ₂]/ Ar	212.7	215.2	196.7	289.4	537.0	Nb: 4; B: 7
						O: 65; C: 24
[CpNb(B ₂ H ₆) ₂]/ N ₂ /gesputtert	207.8	210.4	198.8	287.4	534.0	Nb: 3; B: 16
			193.4			O: 12; C: 48; N: 21
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	B 1s	C 1s	O 1s	
Cp ₂ TiBH ₄ /Ar	460.8	466.3	193.7	286.9	533.2	Ti: 14; B: 12; O: 43
						C: 26; N: 4
gesputtert						Ti: 12; B: 12; O: 33
						C: 40; N: 3

5 Innenbeschichtung von Kapillaren

5.1 Mögliche Anwendungsgebiete

Ursprüngliches Ziel der Entwicklung eines Verfahrens zur Innenbeschichtung von Kapillaren mit Metallfilmen war, eine effektive Fokussierung von Röntgenstrahlen durch Verbesserung der Reflexionseigenschaften zu finden.

Durch Aufbringen ultradünner Metallfilme geringer Rauigkeit sollten Mikrokapillaroptiken für verschiedene Anwendungen in der Röntgentechnik hergestellt werden. So gelingt die Fokussierung mono- oder polychromatischer Röntgenstrahlung auf eine Spotgröße im Bereich weniger Mikrometer bei einem Gain-Faktor von über 300. Diese Kennwerte stellen eine bisher noch unerreichte Dimension in der Röntgenfokussierung dar.⁶⁰

Allerdings sollte es auch möglich sein, heterogene Katalysereaktionen in mit Metallen, Metalloxiden oder anderen Metallverbindungen beschichteten Kapillaren durchzuführen.

Unter bestimmten Bedingungen lassen sich Mikrokristallite mit heterogenkatalytischen Eigenschaften abscheiden, die für heterogenkatalysierte Gasreaktionen einsetzbar sind. Bündel derartiger Kapillaren könnten z.B. als Durchflußreaktoren verwendet werden.

Die heterogene Katalyse mit Hilfe von Metallkatalysatoren hat eine sehr große Zahl von Anwendungen in der großtechnischen chemischen Synthese, wobei hauptsächlich Netzkatalysatoren und Säulenschüttungen zum Einsatz kommen. Während Netzkatalysatoren, wie z. B. im Ostwald-Verfahren (Ammoniakverbrennung), sehr kurze Kontaktzeiten (im Bereich von 10^{-4} s) gewährleisten, sind die Verweilzeiten im Falle der Säulenschüttungen vergleichsweise hoch.

Der Vorteil von Kapillarbündeln, die mit dem hier beschriebenen Verfahren hergestellt werden können, liegt in der einstellbaren Strömungsgeschwindigkeit durch die Kapillare. Dadurch kann die Verweilzeit der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche sowie des An- und Abdiffusionsprozesses exakt definiert werden.

Mögliche Anwendungsgebiete für innenbeschichtete Kapillaren sind:

1. Kapillaroptiken

⁶⁰ M.Haller, J.Heck, S.Kneip, A.Knöchel, Abschlußbericht zum Fördervorhaben „Entwicklung und Charakterisierung von innenseitig metallbeschichteten Kapillaroptiken zur Fokussierung weicher Röntgenstrahlung aus mobilen Strahlenquellen“ Förderkennzeichen 13N 6499, 1996

2. Katalyse-Reaktionen

a) in der Gasphase, wie z.B.

- Enthlogenierung von halogenierten Kohlenwasserstoffen
- Reduktion von CO₂
- H/D-Austausch
- Reaktion von CO und NO zu CO₂ und N₂ („Drei-Wege-Katalysator“)
- Methanolsynthese aus Synthesegas
- Hydrierungsreaktionen von ungesättigten Verbindungen
- Metathese von Olefinen
- Verbrennen von Kohlenwasserstoffen zu CO₂

b) in Superkritischen Flüssigkeiten

Die metallbeschichteten Kapillaren eignen sich voraussichtlich auch zum Einsatz von heterogenen, metall-gestützten Katalysen in superkritischen Flüssigkeiten (z.B. CO₂).

3. Analytik

Ein weiteres Anwendungsgebiet der metallbeschichteten Kapillaren ist die Analytik, wobei in gaschromatographischen sowie chromatographischen Untersuchungen in superkritischen Medien (wie z.B. CO₂) der Trennvorgang durch das Gleichgewicht zwischen Gas- bzw. gelöster Phase und Adsorption auf der nanostrukturierten Metalloberfläche erzielt wird.

5.2 Beschichtungsverfahren

Das Beschichtungsverfahren beruht auf der chemischen Gasphasenabscheidung organometallischer Precursor. Die Kapillaren können aus verschiedenen Materialien bestehen, wie z.B. Duran-, Blei- oder Quarzglas, aber auch Metall- oder Keramikkapillaren sind prinzipiell möglich. Eine notwendige Anforderung an die Kapillaren ist Vakuumbeständigkeit.

Die Kapillaren werden zwischen dem Precursor-Einlaßsystem und dem Hochvakuumssystem eingeklebt. Im Einlaßbereich herrschen Precursorgasdrücke von 10⁻² bis einige 100 mbar, abhängig vom Precursor, im Hochvakuumbereich Drücke von 10⁻⁸ - 10⁻⁶ mbar. Durch diese Druckdifferenz wird ein kontinuierlicher Gasstrom in der Kapillare erzeugt.

Die zur Zersetzung benötigte Energie kann auch in diesem Fall thermisch, photochemisch oder

plasma-gestützt zugeführt werden.

Die thermische Energiezufuhr geschieht durch einen kleinen Keramikofen bei Temperaturen zwischen 200 und 600 °C, je nach Zersetzungstemperatur des Precursors. Im Bedarfsfall können auch höhere Temperatur erreicht werden. Dann empfiehlt sich allerdings der Einsatz von Quarzkapillaren. Um eine gleichmäßige Innenbeschichtung zu erreichen, wird der Ofen kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit entlang der Kapillarachse geführt.

Die Zersetzung der Organometall-Verbindung auf photochemischem Wege hat den Vorteil, daß der aufgetragene Metallfilm ab einer bestimmten Schichtdicke, abhängig von der Absorption des Metalls, den Zutritt weiterer Strahlungsenergie verhindert.

Zur plasma-gestützten Abscheidung können am Einlaß und am Auslaß der Kapillare Kupferelektroden angebracht werden, zwischen denen ein hochfrequentes Wechselfeld angelegt wird. Das Precursorgas oder, wenn notwendig, das Trägergas wird ionisiert, es entsteht ein Plasma. Alternativ zu den stationären Elektroden kann die Energie auch mit Hilfe eines HF-Vakuum-Lecksuchgerätes (Plasmapistole) zugeführt werden.

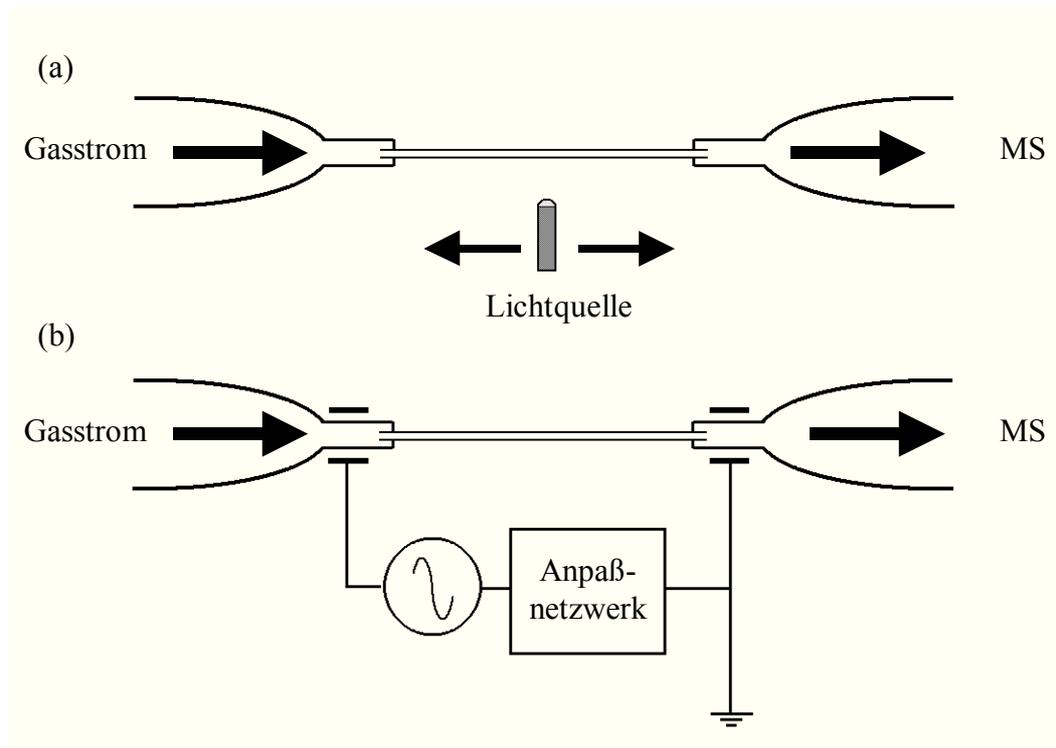


Abbildung 26: schematischer Aufbau für eine photochemische (a) bzw. plasma-gestützte (b) Abscheidung in der Kapillare

Der Zersetzungsprozeß kann über ein angeschlossenes Massenspektrometer verfolgt werden. Anhand der Intensitäten von für den Precursor spezifischen Massenpeaks (z.B. $m/z = 28$ bei Carbonyl-Verbindungen) kann auf die Zu- bzw. Abnahme von Zersetzungsgasen reagiert wer-

den. So kann der Prozeß durch entsprechendes Verändern der Parameter Druck, Verdampfungs- und Abscheidungstemperatur kontrolliert werden.

5.2.1 Aufbau der CVD-Anlage⁶⁰

Die Beschichtungsapparatur besteht aus einem Feinvakuumteil, der durch die Kapillare mit einem Hochvakuumteil mit Massenspektrometer verbunden ist (Abbildung 27).

Im Feinvakuumbereich wird der Precursor verdampft, gelangt dort in die Kapillare, in der er durch Energiezufuhr zersetzt wird. Die Zersetzungsgase werden durch das Hochvakuumsystem abgepumpt und im Massenspektrometer analysiert.

Das feste bzw. flüssige Precursormaterial wird unmittelbar vor der Kapillare verdampft. Regelventile gestatten den Einlaß von Reaktiv- oder Inertgasen sowie von weiteren flüchtigen Verbindungen.

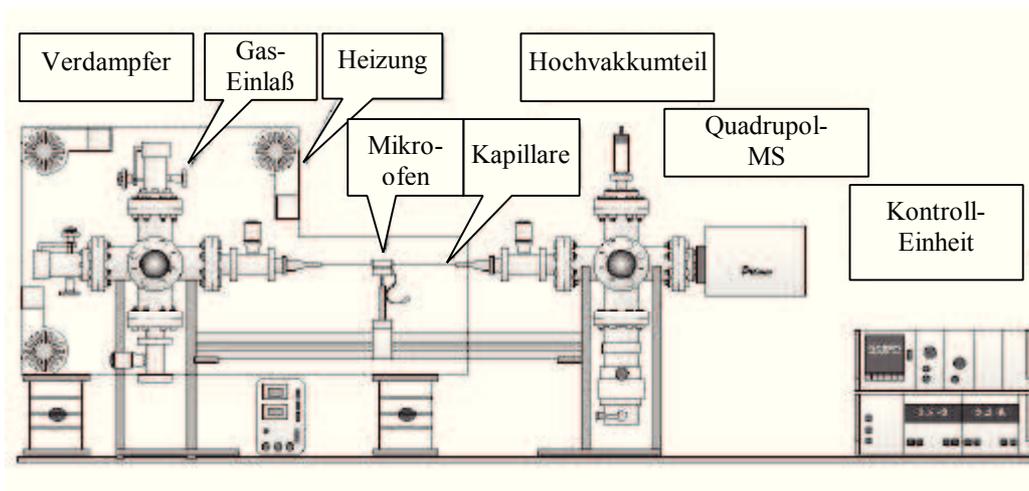


Abbildung 27: CVD-Anlage zur Innenbeschichtung von Kapillaren⁶⁰

Das Precursoreinlaßsystem (Abbildung 28) befindet sich in einem Aluminiumkasten, der mit Radialventilatoren beheizt wird, um die notwendige Verdampfungstemperatur für den Precursor zu erreichen. Das Vakuum wird durch eine Drehschiebervakuumpumpe erzeugt, die über eine Kühlfalle an den Rezipienten angeschlossen ist.

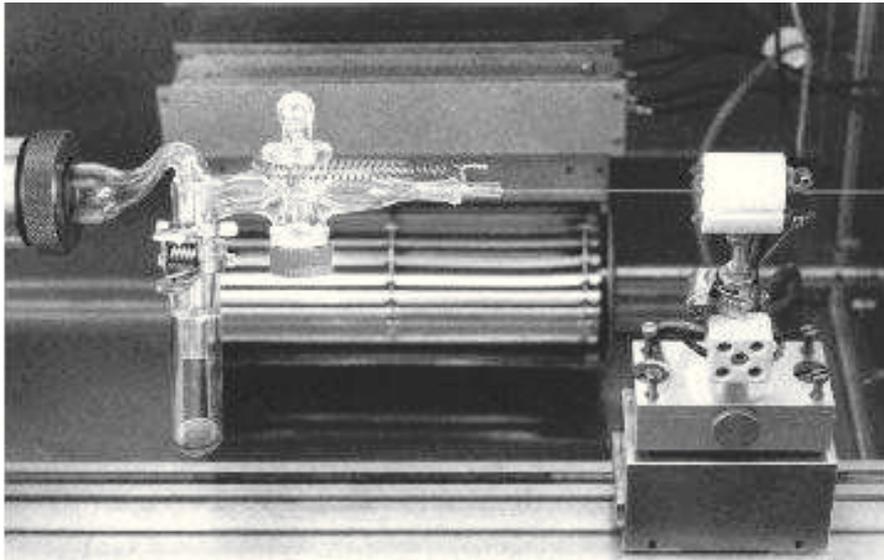


Abbildung 28: Precursoreinlaß-System und Mikroofen⁶⁰

Die Kapillaren, mit Durchmessern von 50 - 200 μm (Abbildung 29), werden durch Einkleben mit Hilfe von temperaturstabilem Klebstoff an das Vakuumsystem angeschlossen. Als Klebstoffe dienen Zweikomponentenkleber auf Epoxidharz- oder Silikonbasis. Voraussetzung für ihren Einsatz ist Gasdichtigkeit bis zu einer Temperatur von 200 °C. Durch längeres Erhitzen oberhalb dieser Temperaturen zersetzt sich der Klebstoff, und die Kapillaren können aus der Apparatur wieder ausgebaut werden.



Abbildung 29: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Glaskapillare (Innendurchmesser: 100 μm)

Zur Zersetzung des Precursorgases in der Kapillare wird ein Mikroofen eingesetzt, der aus einer hochtemperaturbeständigen Keramik besteht, durch die eine Heizwendel geführt ist (Abbildung 30). Zur Beschichtung wird ein zylindrischer Ofen mit einer Länge von 10 - 25 mm verwendet, für Katalysezwecke besitzt er eine Länge von 100 mm. Die kleineren Ausführungen

gestatten ein Erhitzen der Kapillare über einen kleinen Bereich und damit eine größere Einflußnahme auf den Ort der Zersetzung. Keramik hat den Vorteil hoher thermischer Stabilität, sowie einer guten elektrischen Durchschlagsfestigkeit. Die Heizwendel besteht aus gewickeltem Konstantan-Draht. Zur Temperaturmessung werden ummantelte Ni-CrNi-Thermoelemente verwendet, die in eine zusätzliche Bohrung eingeführt werden.

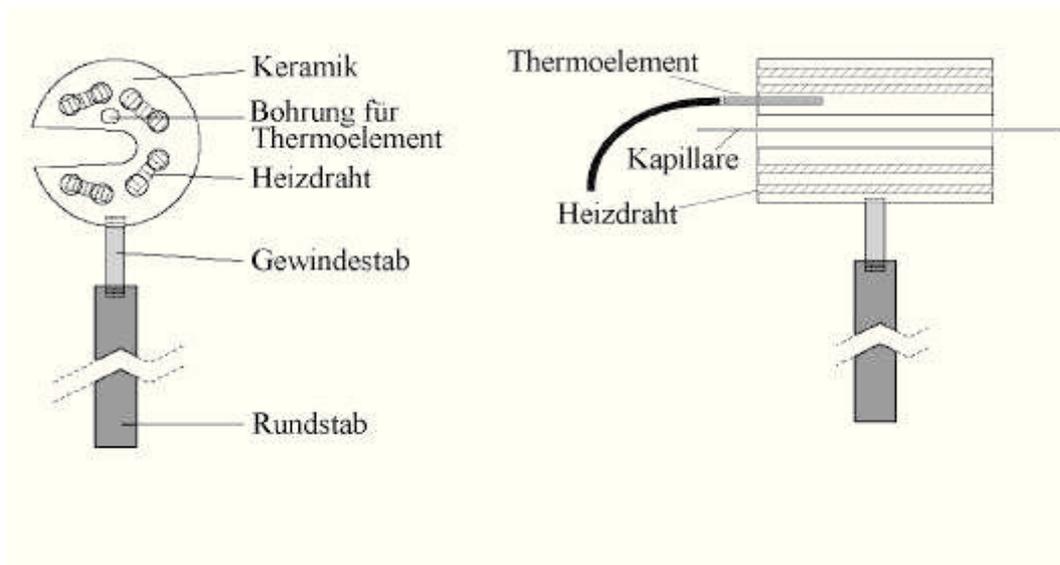


Abbildung 30: Der Mikroofen

Der Ofen ist auf einem Schlitten angebracht und kann mit Hilfe einer elektronisch gesteuerten Vorschubmechanik entlang der Kapillare geführt werden. Die elektronische Steuerung erlaubt die Einstellung extrem kleiner Vorschubgeschwindigkeiten (1 mm/s), so daß eine gleichmäßige Innenbeschichtung der Kapillare möglich ist, wenn der Reaktor periodisch entlang der Kapillare hin- und hergefahren wird. Der regelbare Temperaturbereich liegt zwischen Raumtemperatur und ca. 1000 °C.

Die aus der Kapillare austretenden Zersetzungsgase oder unzersetztes Precursorgas werden mit dem angeschlossenen Massenspektrometer analysiert. Dieses befindet sich im Hochvakuumteil der CVD-Apparatur, der mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe evakuiert wird. Das erreichbare Endvakuum liegt bei 10^{-9} mbar. Das Quadrupolmassenspektrometer erlaubt die Analyse kleinster Gasmengen, wie sie bei der Innenbeschichtung der Kapillaren entstehen. Es wird ein Quadrupolmassenspektrometer QMS 200 der Firma Pfeiffer Balzers AG mit einem Massenbereich von 0-200 amu verwendet. Im Bereich des Glühfadens (Filament) werden die ankommenden Teilchen durch Elektronenbeschuß ionisiert und fragmentiert. Die Ionen werden

danach entsprechend dem Verhältnis Masse zu Ladung (m/z) aufgetrennt und registriert.⁶¹ Die Trennung im QMS erfolgt durch ein von vier konzentrisch parallel zueinander angeordnete Stabelektroden erzeugtes, axialsymmetrisches Feld, das mit einer hochfrequenten Wechselspannung periodisch variiert wird, wodurch die Ionen zu einer masseabhängigen Schwingung angeregt werden (Abbildung 31). Nur für Ionen einer bestimmten Masse bleibt die Schwingungsamplitude so klein, daß sie passieren können und zur Detektoreinheit gelangen. Die anderen Ionen treffen auf die Stäbe und werden eliminiert.

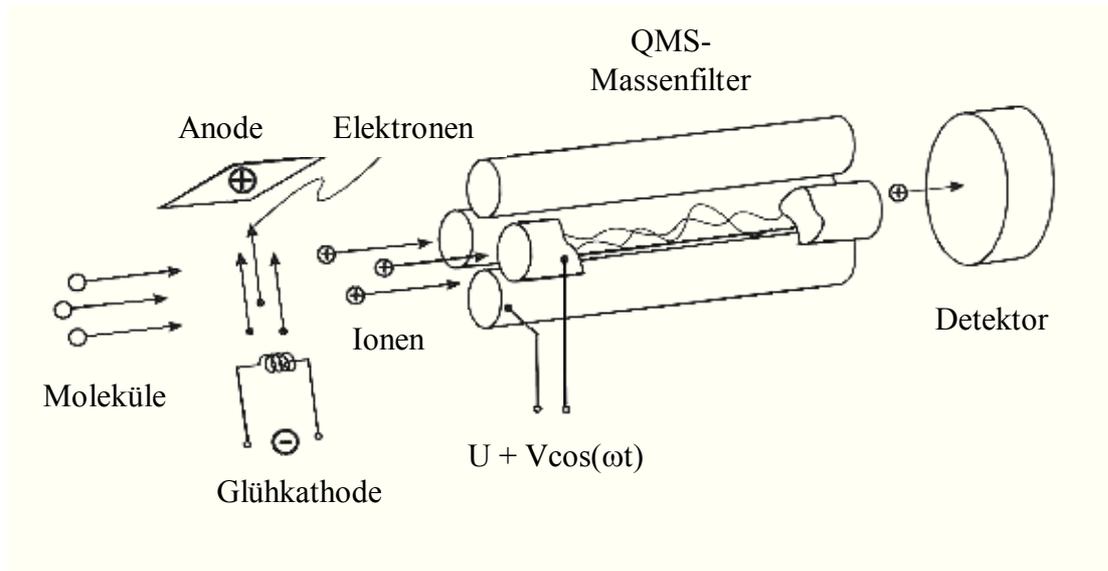


Abbildung 31: Schema der Massentrennung im QMS⁶¹

Das Massenspektrum wird aufgenommen, indem die Werte für Gleich und Wechselspannung geändert werden. Zur Registrierung dient ein Faraday-Becher. Die Ionen erzeugen beim Aufprall in diesem einen elektrischen Strom, der verstärkt wird. Die Ausgabe erfolgt über eine serielle Schnittstelle, über die die Daten auf einen PC übertragen werden und dort mit Hilfe des Programms Quadstar 421 der Firma Pfeiffer Balzers AG ausgewertet werden können.

⁶¹ A. Stricker, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 1997

5.2.2 Eingesetzte Precursorverbindungen

Zur Innenbeschichtung von Kapillaren werden die gleichen Anforderungen an die Precursor wie bei allen CVD-Prozessen gestellt, damit sie unzersetzt in die Gasphase gelangen und in die Kapillare zur Zersetzung transportiert werden können; die Kapillare ist in diesem Fall das Substrat.

Bei der Beschichtung von Kapillarroptiken sind niedrige Zersetzungstemperaturen der Precursor notwendig ($< 600\text{ °C}$), da sonst ein Fließen des Kapillarmaterials auftreten kann, das zu einer Veränderung der Glasoberfläche führt.

Bei der Auswahl von Precursorverbindungen, die diese Kriterien erfüllen, kann auch hier wieder aus dem Pool der zahlreichen organometallischen Molekülverbindungen geschöpft werden.

Bereits zur Beschichtung von Kapillaren verwendete Precursor sind:

- (η^3 -Allyl)(hexafluoroacetylacetonato)palladium(II)
- Bis(hexafluoroacetylacetonato)palladium(II)
- (Acetylacetonato)(dicarbonyl)rhodium(I)
- Hexacarbonylwolfram
- Hexacarbonylchrom
- (2-Butin)(hexafluoroacetylacetonato)kupfer(I)
- (Hexafluoroacetylacetonato)(vinyltrimethylsilan)kupfer(I)
- (1,5-Cyclooctadien)(hexafluoroacetylacetonato)kupfer(I)
- Tetraethylblei

Diese Organometallverbindungen besitzen eine gute Zersetzungskinetik und können in hohen Wachstumsraten abgeschieden werden. Sie sind kommerziell erhältlich bzw. sind leicht analysenrein herstellbar und besitzen, abgesehen vom Tetraethylblei, eine geringe Toxizität sowie eine extrem hohe Flüchtigkeit.

Die Verwendung dieser Precursormaterialien im CVD-Prozeß führt zur Bildung metallischer Filme. Die Metallschichten besitzen auf den Glasoberflächen eine gute Haftung, sind bei Wahl geeigneter Prozeßparameter homogen und von geringer Rauigkeit⁶⁰.

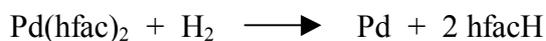
Bei Verwendung des (2-Butin)(hexafluoroacetylacetonato)kupfers(I) sowie des (η^3 -Allyl)-(hexafluoroacetylacetonato)palladiums als Precursor sind die resultierenden Schichten mikro-

bis nanokristallin. Niedrigere Abscheidungsraten, aber eine wesentlich verbesserte Schichtqualität in bezug auf Rauigkeit, Mikrokristallinität und Homogenität wurden bei Verwendung der Carbonylprecursorverbindungen erzielt⁶⁰.

Führt die Innenbeschichtung von Kapillaren zur Bildung mikrokristalliner Partikel, erhöht sich deren Oberflächenrauigkeit, was sich zwar negativ auf den Einsatz als Kapillaroptik auswirkt, aber für eine heterogen-katalytische Verwendung wegen der Vergrößerung der aktiven Oberfläche von Vorteil ist. Außerdem sollten sich gerade die schon katalytisch erprobten Metalle, wie z.B. Palladium oder auch Rhodium und Platin, für eine Verwendung der beschichteten Kapillaren im Bereich der Katalyse eignen.

5.3 CVD zur Erzeugung katalytisch aktiver Schichten

Zur Darstellung von Funktionsschichten mit mikrokristalliner Oberfläche in Kapillaren können z. B. flüchtige Palladium- und Kupferverbindungen dienen, die mindestens einen Hexafluoroacetylacetonatoliganden tragen.



Während des Beschichtungsprozesses bilden sich in statistischer Verteilung Kristallite an der Glaswand, welche zu einer erhöhten Oberflächenrauigkeit führen (Abbildung 33).

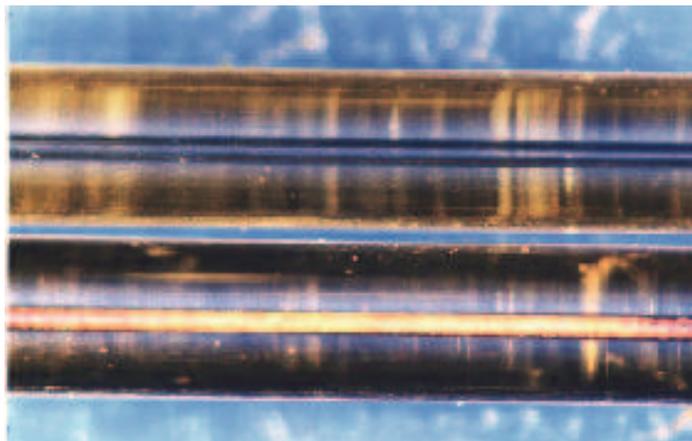


Abbildung 32: Lichtmikroskopische Aufnahme einer unbeschichteten (oben) und einer mit Kupfer beschichteten Kapillare⁶⁰

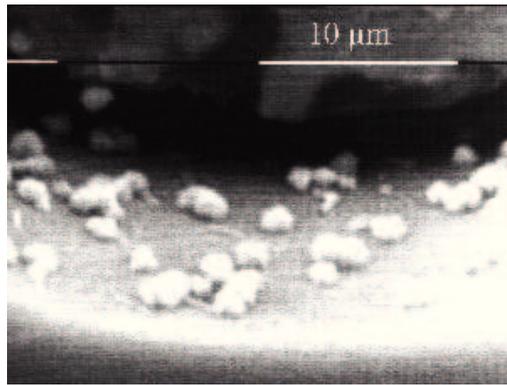
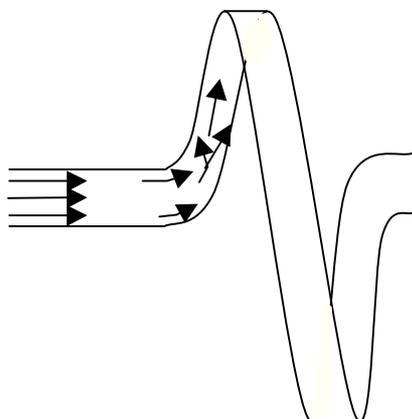


Abbildung 33: REM-Aufnahmen von einer mit Cu beschichteten Kapillare⁶⁰

Eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit kann prinzipiell dadurch erreicht werden, daß vor der Abscheidung des eigentlich katalytisch wirksamen Metalls eine Metalloxid- oder -nitrid-Schicht in der Kapillare aufgetragen wird. Durch diese vorangehende Abscheidung von Keramiken werden nanostrukturierte Oberflächen erhalten, deren Nanopores nach der Metallabscheidung eine höhere katalytische Aktivität mit selektiveren Eigenschaften liefert.

Oxidschichten können abgeschieden werden, indem der Precursor in einem Sauerstoff- oder Distickstoffoxidstrom zersetzt wird. Eine andere Möglichkeit ist die Abscheidung sauerstoffhaltiger Precursor. Ein Beispiel für den ersten Fall ist die Deposition von Aluminiumoxid aus Trimethylaluminium (TMA) zusammen mit Sauerstoff oder N_2O ⁶², für den zweiten die Abscheidung von Zirkoniumoxid durch Pyrolyse von Zirkoniumalkoxiden oder β -Diketonaten.⁶³

Metallnitride können erzeugt werden, indem die entsprechende Metallverbindung zusammen mit Stickstoff oder Ammoniak zersetzt wird, z.B. Titanitrid aus Titantetrachlorid zusammen mit Ammoniak, oder die entsprechende stickstoffhaltige Organometallverbindung im CVD-Verfahren eingesetzt wird, z.B. Titantetrakis(dialkylamid).⁶³



Eine Erweiterung der katalytischen Anwendung innenbeschichteter Kapillaren ist der Einsatz spiralförmiger Kapillaren, die auf entsprechende Weise beschichtet werden können. Vorteil der spiralförmig gebogenen Kapillaren ist die Verwirbelung des Gasstromes.

Abbildung 34: Skizze einer spiralförmig gebogenen Kapillare zur Verwirbelung des Gasstroms

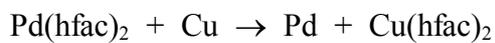
⁶² A.R.Barron in *CVD of Nonmetalls* (Hrsg. W.S.Rees, Jr.), Weinheim: VCH, 1996, Kap. 5

⁶³ G.Kräuter, W.S.Rees, Jr. in *CVD of Nonmetalls* (Hrsg. W.S.Rees, Jr.), Weinheim: VCH, 1996, Kap. 7

5.3.1 Palladium-CVD

Die CVD von Palladium wird durch das große Feld an Anwendungen interessant, das Palladium aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften eröffnet. So findet es Einsatz im Bereich der magneto-optischen Datenspeicher,⁶⁴ als Gassensor oder Trennungsmembran,⁶⁵ und es dient als Katalysator für die CO-Oxidation.⁶⁶ Die benötigten Precursor müssen hochreine Filme mit einer hohen Abscheidungsrate bilden. Geeignet dafür sind Organometallverbindungen.

Eine Einsatzmöglichkeit von Bis(hexafluoroacetylacetonato)Palladium ist die selektive Abscheidung über eine redox-induzierte Transmetallierung auf Kupfer.⁶⁷



Hexafluoroacetylacetonato-Komplexe sind Verbindungen, die die Oberflächen-selektive Deposition beeinflussen. Die selektive CVD von Pd und Pt mit den Precursoren Pd(hfac)₂ und Pt(hfac)₂ in Gegenwart von H₂ kann dabei mit Micro-Kontakt-Printing kombiniert werden. Diese Precursor scheiden Pd und Pt selektiv auf Kupfer, z.B. mit Hilfe von Redox-Transmetallierungen ab, in denen Kupfer-Atome durch Pt und Pd ersetzt werden. Micro-Kontakt-Printing (μCP) von dünnen Octadecyltrichlorosilan (OTS)-Filmen wird mit der MOCVD kombiniert. Die Metall-Filme scheiden sich auf den Regionen ab, die nicht mit OTS modifiziert sind.⁶⁸

Mit Hilfe der CVD lassen sich auch Pd-haltige Legierungen wie Cu-Pd-Filme abscheiden.⁶⁹ Die Kinetik der Abscheidung kann sich bei einer gemeinsamen Abscheidung im Vergleich zur Abscheidung nur einer Komponente drastisch ändern. Auch wenn Palladium bei der Co-Abscheidung eine hohe Aufwachsrate hat, kann diese doch so kontrolliert werden, daß es möglich ist, Cu-Pd-Legierungen mit einem geringen Pd-Gehalt zu bilden. Eine Zn-Pd-Legierung läßt sich aus einem Gemisch aus Bis(2-methylallyl)zink und Bis(2-methyl-

⁶⁴ P.D.Gurney, R.J. Seymour, in *Chemistry of the Platinum Group Metals*, Eds.: F.R.Hartley, Elsevier, Amsterdam, **1991**

⁶⁵ S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 616

⁶⁶ C.Dossi, R.Psaro, A.Bartsch, E.Brivio, A.Galasco, P.Losi, *Catal. Today* **1993**, *17*, 527

⁶⁷ a) W. Lin, T. H. Warren, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11644

b) Z. Xue, H. Thridandam, H. D. Kaesz, R. F. Hicks, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 162

c) W. Lin, B. C. Wiegand, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5977

c) W. Lin, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5988

⁶⁸ Noo Li Jeon, W. Lin, M. K. Erhardt, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1997**, *13*, 3833

⁶⁹ V. Bhaskaran, P. Atanasova, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2822

allyl)palladium darstellen, die eine mögliche Anwendung in der Halbleitertechnologie hat.⁷⁰

Die Bildung von Filmen aus Co-/Pd- bzw. Co-/Pt-Schichten wird durch sequentielles Abscheiden von Pd-Precursoren ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$) bzw. $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ und Co-Precursoren ($[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HC}\equiv\text{CPh})]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$), die bei der CVD mit H_2 als Trägergas reine Metall-Filme bilden, erreicht. Die scharfe Grenze und die gute Adhäsion zwischen den Metallschichten läßt eine Verwendung der Schichten in magnetooptischen Anwendungen möglich erscheinen.⁷¹

Wichtig für den Einsatzbereich von CVD abgeschiedenen Pd-Filmen ist die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung der Pd-Partikel.

Die OMCVD ist eine gute Methode zur Herstellung feinst verteilter Katalysatoren. Auch Palladium-Katalysatoren können mit Hilfe der CVD hergestellt werden. Für die Darstellung eines Pd-Katalysator für das MCP-Reforming diente $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{cyclopentadienyl})\text{palladium}$ als Precursor, das über Zeolith zersetzt wurde.⁷² MCP-Reforming ist das Umwandeln von Methylcyclopentan bei 300 °C mit Wasserstoff in n-Hexan, Methyl-2-pentan, Methyl-3-pentan, Cyclohexan und Benzol.

Die Darstellung eines anderen Intrazeolith-Palladium-Clusters wurde als OMCVD-Prozeß beschrieben.⁷³ Allerdings wurde $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{cyclopentadienyl})\text{palladium}$ bei 25 °C zuerst in den Zeolithen sublimiert und nachträglich in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 300 °C zersetzt. Dabei handelt es sich nicht um ein CVD-Verfahren, da dieses die Abscheidung der Metalle aus der Gasphase beinhaltet.

Es gibt eine Anzahl unterschiedlicher Ansätze, den CVD-Prozeß zu optimieren. Das Ziel dabei ist, die Temperatur des Prozesses zu senken, um Filme auf thermisch empfindlichen Substraten abzuscheiden oder um die Reinheit der Filme zu erhöhen. Mögliche Methoden, dieses zu erreichen, sind:⁷⁴

der Einsatz von

- Katalysatoren

⁷⁰ J. Cheon, L. H. Dubois, G. S. Girolami, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2279

⁷¹ S. W.-K. Choi, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1191

⁷² C. Dossi, R. Psaro, R. Ugo, Z. C. Zhang, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1994**, *149*, 92

⁷³ L. Sordelli, G. Martra, R. Psaro, C. Dossi, S. Coluccia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 765

⁷⁴ a) J. T. Spencer, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 145

b) T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, Eds., *The Chemistry of Metal CVD*, VCH: New York, **1994**

c) R. J. Puddephatt, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1233

- reaktiven Trägergasen
- UV-Strahlung
- Laser-Strahlung
- Ionenstrahlen
- Plasma

Palladium ist eines der Metalle, die für das Verfahren der Catalyst Enhanced Chemical Vapor Deposition (CECVD) geeignet sind.⁷⁵

Damit gelingt die Abscheidung von Y_2O_3 und ZrO_2 aus deren β -Diketonaten. Die Abscheidungstemperaturen können von 700 °C auf 300 – 360 °C gesenkt werden.

Mit (Acetylacetonato)(methylallyl)palladium in geringer Konzentration mit O_2 als Trägergas sind keine Kohlenstoffverunreinigungen feststellbar und der Pd-Gehalt liegt oft unter der Nachweisgrenze der XPS.

Die Verwendung von Wasserstoff in der CVD zur Verringerung von Verunreinigungen in der Schicht ist eine übliche Methode. Bei den ersten Versuchen, Edelmetalle ohne Trägergas abzuscheiden, fanden sich viele Verunreinigungen und große Mengen Kohlenstoff, Chlor und Phosphor in der Schicht. Außerdem hatte sie schlechte Adhäsionseigenschaften, und die Abscheidungstemperaturen waren sehr hoch. Die Einleitung von Wasserstoff führt zur Zersetzung des Precursors und hat einen anderen Abscheidungsmechanismus zur Folge.

Wird die Abscheidung von Pt aus Alkylplatin(II)-precursoren mit H_2 vorgenommen, wird nicht nur die Zersetzungstemperatur gesenkt, sondern auch der Gehalt an Verunreinigungen in der Schicht durch Hydrierung des organischen Kohlenstoffs verringert.⁷⁶

Mit $CpPtMe_3$ als Precursor wird bei der Zersetzung in Gegenwart von H_2 unterhalb von 450 °C der Kohlenstoff in Methan umgewandelt, oberhalb von 450 °C bleibt der Kohlenstoff als sog. „Coke“ in der Schicht zurück und läßt sich unter milden Bedingungen nicht mit H_2 entfernen.⁷⁷

Beim Einsatz von Wasserstoff zur Verringerung von Verunreinigungen in der Schicht tritt bei organometallischen Precursoren häufig eine autokatalytische Zersetzung ein, d.h., schon abge-

⁷⁵ Y. Zhang, S. W.-K. Choi, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9295

⁷⁶ a) R. Kumar, S. Roy, M. Rashidi, R. J. Puddephatt, *Polyhedron* **1989**, *8*, 551; b) N. H. Dryden, R. Kumar, E. On, M. Rashidi, S. Roy, P. R. Norton, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 677

⁷⁷ H. D. Kaesz, R. S. Williams, R. F. Hicks, J. I. Zink, Y.-J. Chen, H.-J. Müller, Z. Xue, D. Xu, D. K. Shuh, Y. K. Kim, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 527

schiedenes Metall katalysiert die nachfolgende Hydrierungs-Reaktion des Precursors mit Wasserstoff, wie z.B. bei der Abscheidung von Platin aus RCpPtMe_3 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), wobei hochreine Schichten erhalten werden⁷⁸ oder der durch $\text{Pt}(0)$ katalysierten Hydrierung von (Diolefin)dialkylplatin(II)komplexen.⁷⁹

Ein großer Nachteil dabei ist, daß sich der Precursor oft schon vor Erreichen des Substrats zersetzt. Ähnliches wie für die Pt-precursor gilt auch für die nachfolgend besprochenen Pd-Verbindungen.

Bei der Innenbeschichtung von Kapillaren wird dies besonders deutlich, da aufgrund der Geometrie der Eintritt des Precursorgases in die Kapillaröffnung nur bei höherem Druck wahrscheinlich ist. Die Zersetzung des Precursors setzt bereits außerhalb der Kapillare ein. Deutlich sichtbar wird dies durch die Bildung eines Metallspiegels im Precursoreinlaßsystem. Daher verbietet sich auf jeden Fall der Einsatz von Wasserstoff als Trägergas.

5.3.1.1 Palladium-Precursor

Eine Reihe von organometallischen Palladiumverbindungen eignen sich als Precursor für die Abscheidung von Pd-Schichten mit Hilfe des CVD-Verfahrens. Dabei sollten Zersetzungen von Precursoren, die über Disproportionierungsreaktionen ablaufen, reine Filme ergeben, da die Abscheidung ohne Fragmentierung der organischen Liganden geschehen sollte. Dies ist in der Cu-Abscheidung durchaus üblich. Für die CVD von Pd bräuchte man die entsprechenden Pd(I)-Verbindungen, die dann gemäß



disproportionieren.

Eine Verbindung dieser Art könnte $[\text{Pd}_2(\text{PMe}_3)_6][\text{hfac}]_2$ sein, die aufgrund des ionischen Charakters allerdings nur schlecht sublimiert.⁸⁰

Besser sublimierende, aber nach einem anderen Zersetzungsmechanismus ablaufende Precursor sind z.B. Bis(allyl)palladium, Bis(2-methylallyl)palladium und (Allyl)(cyclopentadienyl)palladium. Bei den cyclopentadienylhaltigen Precursoren ist der Kohlenstoffgehalt in der Schicht um ca. 5% höher. Der Zersetzungsmechanismus ist vermutlich radikalischer Natur.⁸¹

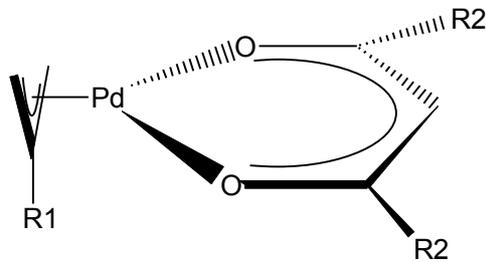
Nachteile von Bis(allyl)palladium als Precursor sind die Luftempfindlichkeit, sowie die thermi-

⁷⁸ Z. Xue, H. Thridandam, H. D. Kaesz, R. F. Hicks, *Chem.Mater.* **1992**, 4, 162

⁷⁹ T. M. Miller, A. N. Izumi, Y.-S. Sbib, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3146

⁸⁰ W. Lin; S. R. Wilson; G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2265

sche Instabilität bei Raumtemperatur. Weitere mögliche Ausgangsverbindungen sind Bis(acetylacetonato)palladium(II), das aber nicht so flüchtig ist, und verschiedene, substituierte (Acetylacetonato)(allyl)palladium-Verbindungen, die sich als gute Precursor für die Abscheidung von Pd-Schichten erwiesen haben⁸² (Abbildung 35).



- 1a, R1 = H, R2 = Me
 1b, R1 = H, R2 = CF₃
 1c, R1 = Me, R2 = Me
 1d, R1 = Me, R2 = CF₃

Abbildung 35: (η^3 -Allyl)(hexafluoroacetylacetonato)palladium-Komplexe

Dabei zersetzt sich **1a** langsam bei RT, **1b** - **1d** sind über einen längeren Zeitraum an der Luft bei RT stabil.

Laut XPS-Messungen befindet sich nach der CVD nur Palladium und Kohlenstoff in der Schicht, weder PdO noch PdO₂ lassen sich nachweisen, selbst wenn Sauerstoff als Trägergas verwendet wird.

Ohne Trägergas bildet sich im CVD-Prozeß über 400 °C ein schimmernder, grauer Film. Bei einer Temperatur von 410 – 450 °C beträgt der C-Gehalt laut XPS 22-40 %.

Mit H₂ als Trägergas können die Abscheidungstemperaturen auf 140 °C für **1b**, bzw. 230 °C für **1d** wesentlich gesenkt werden.

Allerdings befinden sich trotz H₂ immernoch 15-16 % Verunreinigungen in der Schicht. Mit Hilfe von Wasserstoff und Wasser (H₂ gesättigt mit Wasser) kann die Reinheit auf 95% gesteigert werden, mit Sauerstoff als Trägergas wird eine Reinheit von > 99% erreicht.

Die optimale Temperatur für den CVD-Prozeß liegt bei 330 °C, unterhalb von 310 °C passiert viel Precursorgas unzersetzt das Substrat. Über 370 °C bildet sich ein dunklerer Film, was einen ersten Hinweis auf Kohlenstoff-Einbau gibt.

Die Morphologie der Schichten auf ebenen Oberflächen resultierend aus (η^3 -Allyl)(hexafluoroacetylacetonato)palladium als Precursor hängen von einigen Faktoren ab (Abbildung 36).⁸² Die Schicht der Abscheidung mit trockenem Wasserstoff bei 140 °C ist relativ ungleichmäßig und weist einige Risse und Sprünge auf (a). Die Partikelgröße variiert zwischen 0.05 - 0.3 µm. Die Schicht, die mit feuchtem Wasserstoff bei 160 °C erhalten wird, ist gleichmäßiger, was sich auch in der Partikelgröße von 0.05 - 0.07 µm widerspiegelt (b,c). Eine Schicht mit ähnlicher Struktur ergibt sich aus der Abscheidung mit Sauerstoff bei 330 °C (d,e). Wird (Acetylacetonato)(methylallyl)palladium als Precursor mit Sauerstoff als Trägergas bei 350 °C

⁸¹ J. E. Gozum, D.M. Polina, J. A. Jensen, G.S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2688

⁸² Z. Yuan, R. J. Puddephatt, *Adv.Mater.* **1994**, *6*, 51

verwendet, ist die Schicht sehr glatt und homogen, bedingt durch die geringere Aufwachsrate (aufgrund einer geringeren Flüchtigkeit des Precursors) und höhere Zersetzungstemperatur (f).

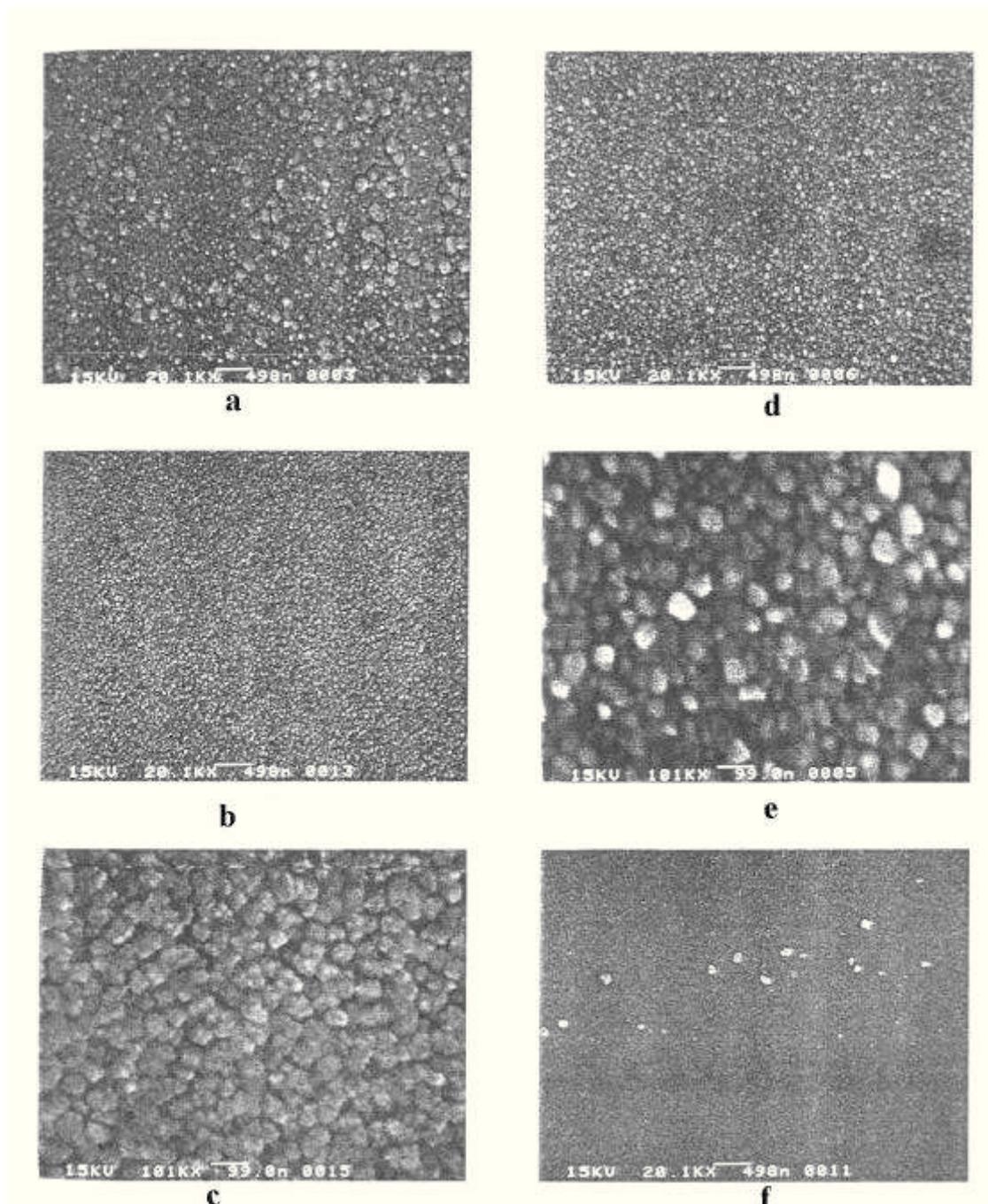
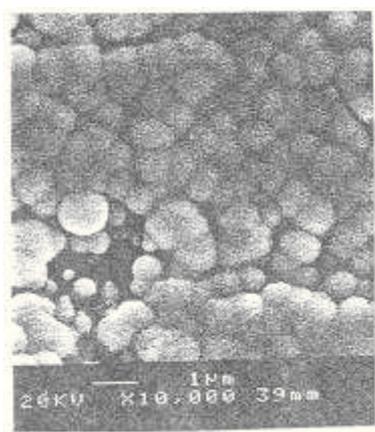


Abbildung 36: Pd-Schichten, Precursor: (Allyl)(diketonato)palladium-Verbindungen⁸²

Beim Einsatz von (Allyl)(hexafluoroacetylacetonato)palladium oder (Allyl)(cyclopentadienyl)palladium als Precursor führt die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas oder ein zu hoher Partialdruck zur vorzeitigen Zersetzung des Precursors.⁸³ Wenn H₂ zu 1 % zum Trägergas Helium gegeben wird, können die Abscheidungstemperaturen auf 30 – 60 °C gesenkt werden. Wird allein He als Trägergas verwendet, zersetzt sich (Allyl)(cyclopentadienyl)palladium ab 260 °C, (Allyl)(hexafluoroacetylacetonato)palladium zersetzt sich ab 410 °C, mit einem hohen Kohlenstoff-Anteil in der Schicht. Sobald H₂ eingeführt wird, senken sich die Temperaturen drastisch auf 30 bzw. 45 °C. Bei (Allyl)(hexafluoroacetylacetonato)palladium befinden sich in der Schicht Verunreinigungen von C, F und O, deren Peaks im XPS-Spektrum nach Sputtern mit Argon allerdings stark abnehmen, d.h., die Verunreinigungen sind hauptsächlich an der Oberfläche. Es läßt sich kein PdO feststellen, was für eine saubere Abspaltung des Hexafluoroacetylacetonatoliganden vom Metall spricht.

Durch einen Cyclopentadienylliganden erhöht sich der Kohlenstoffgehalt in der Schicht. Es ließ sich keine Kontamination von Fluor aus dem Hexafluoroacetylacetonatoliganden in der Schicht finden, was von Vorteil für katalytische Materialien ist.



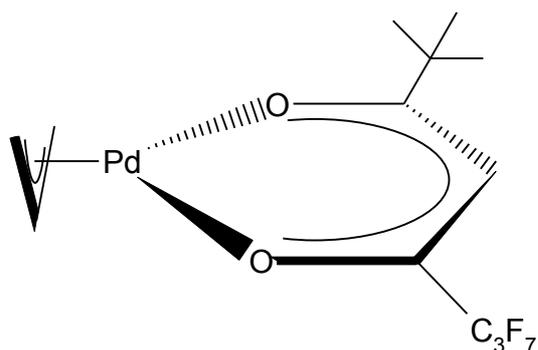
Röntgenbeugung zeigt eine kristalline Schicht ohne bevorzugte Orientierung. SEM-Aufnahmen der Pd-Filme zeigen eine Partikelgröße von 300 – 1000 nm, abhängig von Temperatur und Abscheidungsdauer.

Abbildung 37: REM-Aufnahme einer Pd-Schicht, abgeschieden bei 80 °C in Gegenwart von H₂ aus dem Precursor (η^3 -Allyl)(cyclopentadienyl)palladium⁸³

Bei der Zersetzung von (η^3 -Allyl)(cyclopentadienyl)palladium entsteht Cyclopentadien, Cyclopenten, Cyclopentan, Propan und Propen, nachgewiesen durch GC/MS. Die Zersetzung spricht für einen radikalischen Mechanismus ohne Reaktivgase, Verwendung von H₂ führt zu einer Hydrierung der Liganden.

Die Zersetzung von (η^3 -Allyl)(hexafluoroacetylacetonato)palladium führt zur Bildung von Trifluorpropanon, Propan und etwas Hexafluoro-2,4-pentandion. CHF₃ konnte nicht festgestellt werden.

⁸³ J.-C. Hierso, C. Satto, R. Feurer, P. Kalck, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2481



Ein neuer Precursor für Pd-Filme in großer Reinheit ist AllylPd-^tBuCOCHCOC₃F₇, **1e**, dieser ist flüssig und trotz des großen β-Diketonato-Liganden ausreichend flüchtig.⁸⁴

Abbildung 38: REM-Aufnahme einer Pd-Schicht abgeschieden aus **1e** mit O₂ als Trägergas bei 260 °C⁸⁴. Die Teilchengröße beträgt ca. 0.1 μm.



Weitere mögliche Verbindungen sind Dimethylpalladium(II)-Komplexe als Precursor, z.B. PdMe₂(PR₃)₂ mit R= Me, Et oder PdMe₂(tmeda). Nach der Abscheidung befinden sich ca. 10% C-Verunreinigungen in der Schicht. Der Zersetzungsmechanismus ist oberflächenkatalysiert. Die Verwendung von H₂ als Trägergas verringert den C-Gehalt, aber erhöht den P-Gehalt bei phosphorhaltigen Liganden. Die Partikelgröße der Pd-Schicht beträgt ca. 0.2 μm. Bei PdMe₂(tmeda) tritt in Gegenwart von H₂ bei der CVD Zersetzung schon vor der Verdampfung ein.⁸⁵

Ähnliches gilt auch bei der CVD von Hexafluoroacetylacetonatopalladium(II). Die Verbindung hat eine Sublimationstemperatur von 115 °C und zersetzt sich mit H₂ zu:



Die Reaktion mit Wasserstoff setzt schon vor dem Substrat ein, deshalb muß die H₂-Einspeisung erst unmittelbar vor der Reaktionskammer geschehen. Der Anteil an Verunreinigungen liegt dann unterhalb von 1%. Es entstehen kristalline Filme. Die Größe der Kristallite

⁸⁴ Y.Zhang; R. J Puddephatt, *Chem. Vap. Deposition* **1997**, 3, 81

nimmt mit steigender Temperatur zu (Abbildung 39). In diesem Fall fand die Zersetzung in Gegenwart von Wasserstoff statt.¹⁵

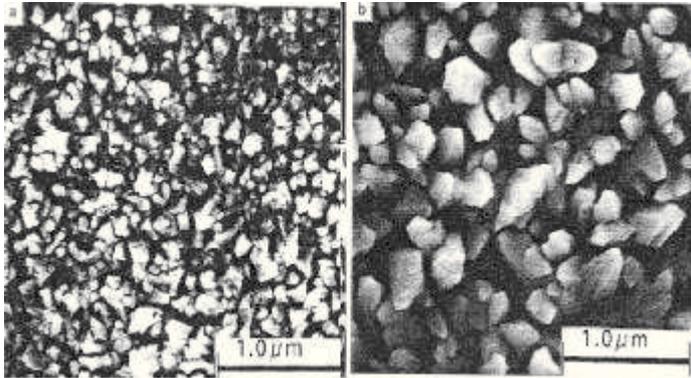


Abbildung 39: Precursor Pd(hfac)₂, links: H₂, 85 °C; rechts: H₂, 140 °C¹⁵

5.3.2 Rhodium-CVD

Rhodium-Filme finden Einsatz in den Bereichen der Katalyse und im Verschleißschutz. Rhodium könnte aufgrund der guten elektrischen Eigenschaften und Korrosionswiderstandsfähigkeit auch in der Mikroelektronik eingesetzt werden, allerdings hemmen die hohen Kosten seine Verwendung.

Als Precursor für Rhodium-Schichten kommen eine ganze Reihe von Organometall-Verbindungen in Frage.⁸⁶ Tris(allyl)rhodium ist bei Raumtemperatur flüchtig und zersetzt sich bei 120 °C.⁷⁷ Andere Organorhodium-Verbindungen wie [RhCp(cod)] mit Cp = η-C₅H₅ und cod = 1,5-Cyclooctadien, [RhCp(CO)₂] und [Rh(η-C₃H₅)(CO)₂]⁸⁷ haben ebenfalls eine hohe Flüchtigkeit und die Zersetzungstemperaturen liegen im Bereich von 130 – 270 °C. Bei Zersetzung dieser Precursor kann die Reinheit der Rh-Schicht durch den Einsatz von Wasserstoff drastisch erhöht werden, teilweise von 49 % auf > 91 %. Bei der Abscheidung entstehen glatte Filme mit einer Teilchengröße von ca. 20 nm. Mit Erfolg wurden auch Acetylacetonato-Komplexe eingesetzt, wie Rh(CO)₂acac, Rh(CO)₂thd und Rh(CO)₂hfac (thd = 2,2,6,6-

⁸⁵ Z. Yuan, D. Jiang, S. J. Naftel, T.-K. Sham, and R. J. Puddephatt, *Chem.Mater.* **1994**, *6*, 2151

⁸⁶ a) M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 9

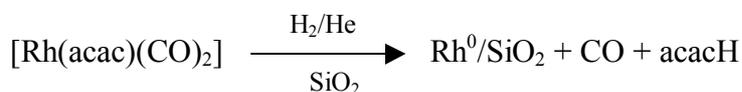
b) J.T.Spencer, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 145

⁸⁷ R. Kumar, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 108

tetramethyl-3,5-heptandionato, hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentandionato).⁸⁸

Die Darstellung eines hochdispersen, auf Trägermaterial gestützten Rh-Katalysators mit Hilfe der OMCVD bei tiefen Temperaturen in einem Schritt gelingt mit den Precursoren $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]_3$ oder $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$. Die Abscheidung erfolgt nach Zugabe von H_2 bei 100 °C in einem Fließbett mit Siliziumdioxid. Bei der Zersetzung entstehen Nanoteilchen von 1 – 3 nm Größe aus Rhodium-Aggregaten. Die Katalysatoren zeigen eine größere Aktivität für Hydrogenierungen als die konventionellen durch Impregnieren hergestellten Katalysatoren.⁸⁹

Die Zersetzung von, z.B. $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ unter He führt zur Freisetzung von CO, CO₂, Aceton und Butanon, unter He/H₂ wird CO freigesetzt, dann entsteht 2,4-Pentandion.



Der Einsatz von Wasserstoff bei der Zersetzung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ unterdrückt fast vollständig den Einbau von Chlor in die Schicht. Dabei entstehen während des Zersetzungsprozesses Rhodium-Hydrid Spezies.⁹⁰

⁸⁸ J. Messelhäuser, E. B. Flint, H. Suhr, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 347

⁸⁹ P. Serp, R. Feurer, R. Morancho, P. Kalck, *J. Catal.* **1995**, *157*, 294

⁹⁰ P. Serp, R. Feurer, R. Morancho, P. Kalck, J.-C. Daran, J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 41

5.4 Strong Metal Support Interactions (SMSI)

Das Konzept der „Synergetic Promotion“ durch das Trägermaterial wurde vor mehr als 65 Jahren von Schwab eingeführt, um die Änderungen in den Aktivierungsenergien bei einigen Reaktionen mit Katalysatoren auf Trägermaterialien zu beschreiben. Dieses Konzept war der Vorläufer von dem, was heute als Wechselwirkung zwischen Metallen der Gruppe VIII und reduzierbaren Oxiden, z.B. Titandioxid, als Trägermaterial bekannt ist, charakterisiert durch den Begriff „Strong-Metal-Support-Interactions“ (SMSI). Das Ausmaß der SMSI hängt von der Reduzierbarkeit des Trägers (Support) ab.⁹¹

SMSI dienen zur Interpretation der verringerten H₂- und CO-Chemisorption auf Metallen der Platin-Gruppe, die auf TiO₂ basieren und bei über 700 K reduziert wurden. Der Effekt tritt außerdem noch bei vielen reduzierbaren Oxiden auf. Die SMSI senken die Aktivität zur Kohlenwasserstoff-Hydrogenolyse und Isomerisierungen, beeinflussen aber nicht strukturunempfindliche Reaktionen wie die Hydrogenierung von Olefinen und Aromaten.⁹² Die SMSI steigern die Aktivitäten bei der Hydrogenierung von CO und Carbonyl-Bindungen.⁹³ Die starke Abnahme der katalytischen Aktivität und Chemisorptions-Kapazität, die bei auf TiO₂-basierenden Katalysatoren nach Reduktion bei hohen Temperaturen beobachtet wird, wird durch geometrisches Blockieren durch TiO_x-Spezies verursacht. Es findet eine Migration der reduzierten Spezies auf Metall-Parikell statt. Die Bildung von Metall-Titan-Bindungen, die von einem Elektronen-Transfer vom TiO_x zum Metall der Gruppe VIII begleitet wird, ist die thermodynamische Triebkraft für die Wanderung.⁹⁴

Ein geeignetes Trägermaterial, das Wechselwirkungen mit dem katalytisch aktiven Metallen eingeht, ist Titandioxid. Es kann aus Ti(OR)₄ (R: alkyl) oder aus TiCl₄ mit O₂ oder H₂O abgeschieden werden.^{22, 61, 63, 95}

Temperaturen unterhalb von 250 °C führen zu amorphen Filmen mit niedrigeren Dielektrizitätskonstanten und Verunreinigungen von Kohlenstoff oder Chlor. Außerdem ist es möglich mit chelatisierenden Alkoxiden stabilisierte Titanisopropoxide, wie [Ti(OPrⁱ)₂(dmae)₂] oder

⁹¹ a) S.J.Tauster, S.C.Fung, *J.Catal.* **1978**, 55, 29

b) S.J.Tauster, S.C.Fung, R.T.Baker, J.A.Horsley, *Science* **1981**, 211, 1121

⁹² a) P. Meriaudeau, O.H. Ellestad, M. Dufaux, C. Naccache, *J. Catal.* **1982**, 75, 243; b) K. Foger, *J.Catal.* **1982**, 78, 406

⁹³ a) S.J.Tauster, S.C.Fung, R.L.Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 170

b) S.J. Tauster, *ACS Symp. Ser.* **1986**, 298, 1

⁹⁴ a) G.L.Haller, D.E.Resasco, *Adv. Catal.* **1989**, 36, 173; b) D.E. Resasco, G.L.Haller, *J.Catal.* **1983**, 82, 279

⁹⁵ a) T. Won, S. Yoon, H. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 3284; b) Y. Takahashi, K. Tsuda, K. Sugiyama, H. Minoura, D. Makino, M. Tsuiki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, 77, 1051; c) K.S. Yeung, Y.W. Lam, *Thin*

[Ti(OPrⁱ)₃(dmae)] (dmae: Dimethylaminoethoxid), einzusetzen.⁹⁶ Diese haben gegenüber den konventionelle Titanalkoxiden den Vorteil, weniger reaktiv gegenüber Luft und Feuchtigkeit zu sein.

Kristallines TiO₂ kann bei niedrigen Temperaturen aus Tetranitrotitan(IV) als Precursor abgeschieden werden. Ti(NO₃)₄ liefert kristalline Filme mit der Struktur der Anatas-Phase bei Temperaturen von bis zu 184 °C.⁹⁷

Das TiO₂, das für katalytische Studien eingesetzt wird, enthält Rutil- und Anatas-Phasen. Rutil ist die thermodynamisch stabilste TiO₂-Kristallstruktur. Eine Umwandlung von Anatas in Rutil tritt bei 1300 K ein. In Gegenwart von Fremdatomen kann diese Temperatur gesenkt werden. In einem 3.2 % Rh/TiO₂-Katalysator tritt die Umwandlung bei 1013 K ein. Im Gegensatz dazu ändert sich in einem 5 % Ni/TiO₂-Katalysator während der Reduktion bei 773 K das Anatas:Rutil-Verhältnis drastisch. Allerdings ändert sich bezüglich der Eigenschaften der SMSI und dem katalytischem Verhalten nichts.^{94a)}

Solid Films **1983**, 109, 169

⁹⁶ A.C.Jones, T.J.Leedham, P.J.Wright, M.J.Crosbie, K.A.Fleeting, D.J.Otway, P.O'Brien, M.E.Pemle, *J.Mater.Chem.* **1998**, 8, 1773

⁹⁷ D.C.Gilmer, D.G. Colombo, C.J.Taylor, J.Roberts, G.Haugstad, S.A.Campbel, H.-S. Kim, G.D.Wilk, M.A.Gribelyuk, W.L.Gladfelter, *Chem. Vap. Deposition* **1998**, 4, 9

5.5 Ergebnisse der Beschichtungen

Es wurden Beschichtungen von Kapillaren aus Duranglas mit verschiedenen Durchmessern im Bereich von 50 – 200 μm durchgeführt. Die Beschichtung nach dem thermischen Verfahren läuft dabei für alle verwendeten Precursor ähnlich ab. Im Prozeß wird die Precursorverbindung innerhalb der Kapillare zu einem Metallfilm und flüchtigen Reaktionsprodukten zersetzt. Der mobile Reaktorofen wird permanent entlang der Kapillare bewegt. Dabei können Inhomogenitäten und unterschiedliche Schichtdicken wegen der längeren Aufenthaltszeiten jeweils an den Wendepunkten des Ofens auftreten.

Während des gesamten Prozesses werden Massenspektren der aus der Kapillaren austretenden Zersetzungsgase aufgezeichnet. Dadurch erreicht man eine indirekte Kontrolle des Prozesses, und es kann bei Bedarf durch Variieren der Verdampfer-, der Reaktortemperatur oder der Geschwindigkeit des Ofens auf Veränderungen in den Spektren reagiert werden.

Die Verwendung von $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{hexafluoroacetylacetonato})\text{palladium}$ als Precursor führt zur Abscheidung metallischen Palladiums in den Kapillaren. In den Massenspektren erscheinen Fragmente, die die Bildung von Propen und Hexafluoroacetylaceton als gasförmige Reaktionsprodukte belegen. Die Gleichung für die Zersetzung lautet demnach formal:

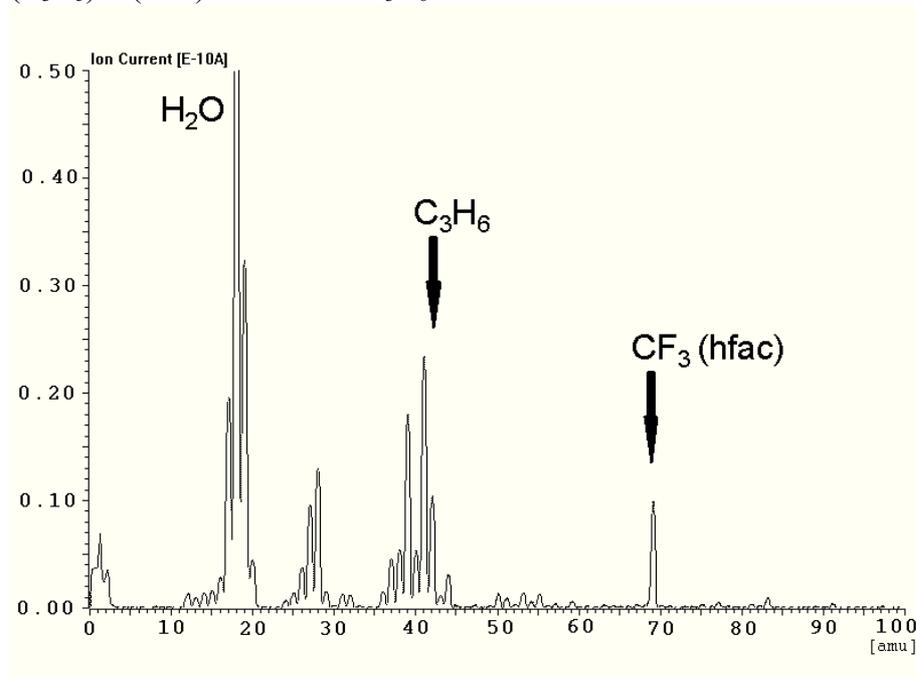
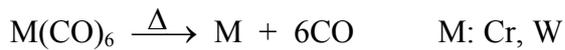


Abbildung 40: Massenspektrum der Zersetzung von $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$ während des CVD-Prozesses

Ein anderer Pd-Precursor, der sich gut für Beschichtungen eignet, ist Bis(hexafluoracetylacetonato)palladium(II), Pd(hfac)₂. Auch hier kann die Zersetzungsreaktion gut über die Fragmente des Hexafluoracetylacetonatoliganden verfolgt werden.

Gute Beschichtungsergebnisse liefert auch die Zersetzung der Wolfram- und Chromhexacarbonylverbindungen.⁶⁰ Der Abscheidungsprozeß liefert reine Metallfilme, als einziges Zersetzungsgas entsteht Kohlenmonoxid.



Die Kontrolle des Prozesses wird durch die Verfolgung der Veränderungen des Massenpeaks von CO (m/z = 28) ermöglicht.

Auch bei der Zersetzung von (Acetylacetonato)(dicarbonyl)rhodium kann der CO-Peak herangezogen werden. Allerdings bietet der Acetylacetonato-Ligand auch noch andere Fragmente (Abbildung 41).

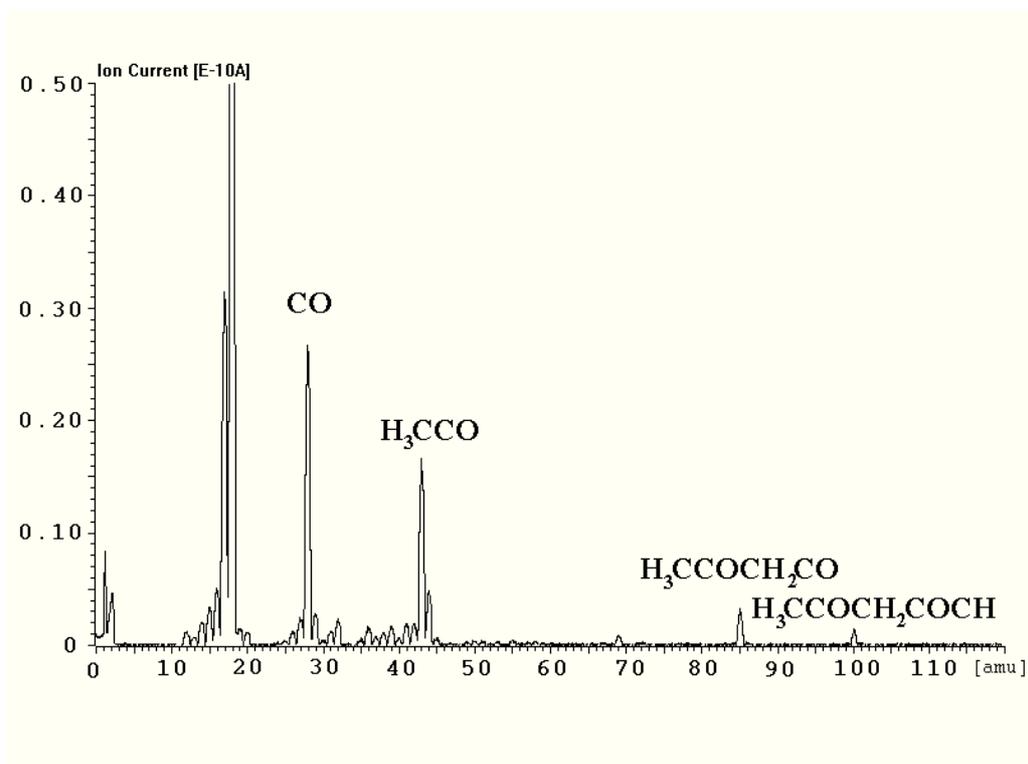


Abbildung 41: Massenspektrum von Rh(CO)₂(acac) während des CVD-Prozesses

Eine dreidimensionale Darstellung der aufgezeichneten Massenspektren erlaubt die längerfristige Verfolgung des CVD-Prozesses und über die Gaszusammensetzung und Konzentration der einzelnen Komponenten eine Analyse der Abscheidung (Abbildung 42).

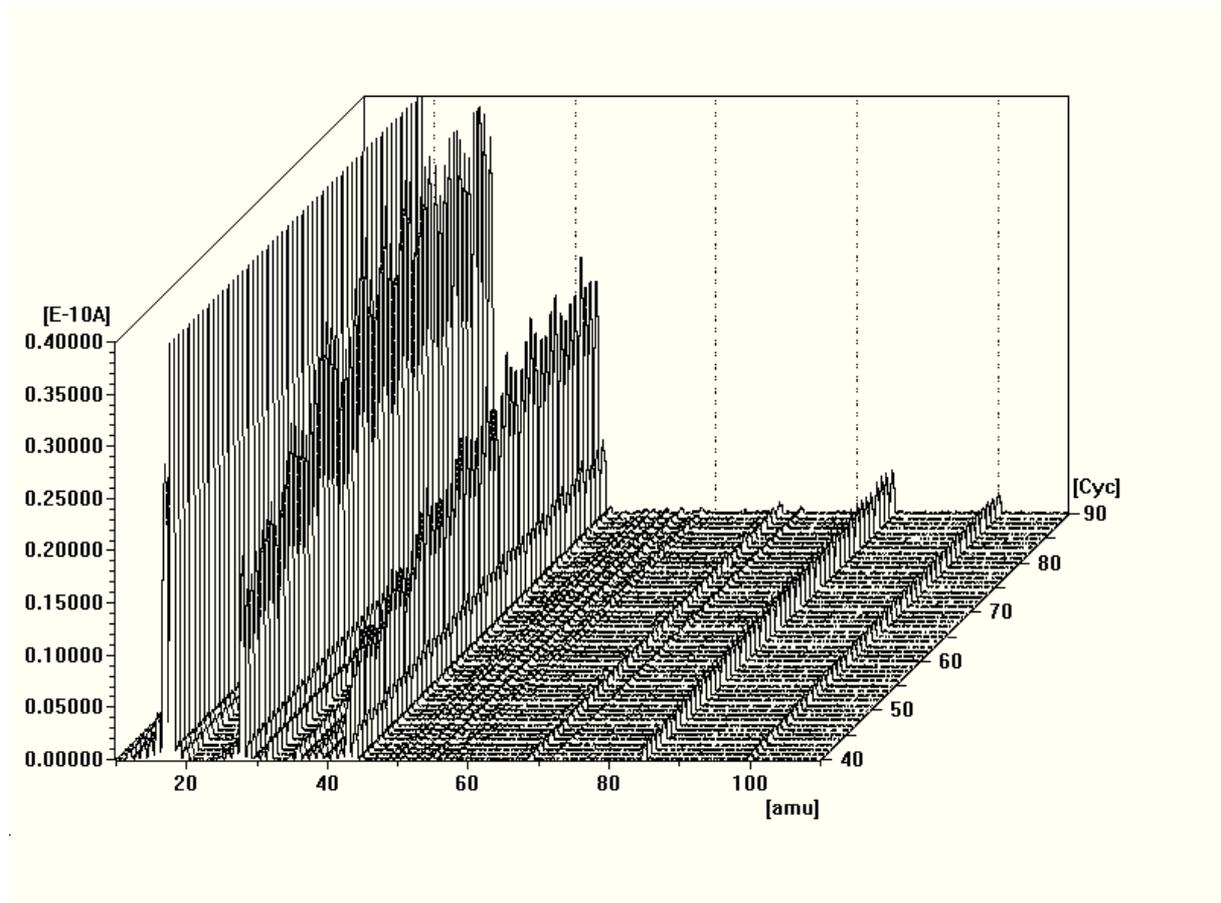


Abbildung 42: Dreidimensionale Darstellung der Massenspektren eines Rh-CVD-Prozesses

Die Intensitäten steigen zunächst an und erreichen dann einen nahezu konstanten Wert. Dieses Verhalten entspricht dem Temperaturanstieg im Verdampfersystem bis ein konstanter Wert erreicht worden ist und damit ein gleichbleibender Druck herrscht.

Eine weitere Möglichkeit der Verfolgung der Reaktion mit Hilfe des Massenspektrometers ist die Aufnahme im Multi-Ion-Detection-Modus (MID). Dabei werden gezielt nur einzelne m/z -Werte beobachtet, anstatt bei jedem Durchlauf den gesamten Massenbereich zu durchfahren. Dadurch ist es möglich, sofort den Reaktionsverlauf zu sehen. Außerdem ermöglicht die schnellere Aufnahme des Spektrums die Einflußnahme auf die Reaktion in der Kapillare.

Die thermische Zersetzung wurde für alle Precursor im allgemeinen bei einer Reaktortemperatur von 400 °C durchgeführt. Bei den Kapillaren, die nach der Beschichtung für katalytische Zwecke eingesetzt werden sollten, wurden die Geschwindigkeiten und Fahr-Bereiche des Re-

aktorofens während der Beschichtung variiert, um, im Gegensatz zur Beschichtung von Kapillaroptiken, eine ungleichmäßige, möglichst raue Oberfläche zu erreichen. Dies kann durch Änderungen der Werte für die Steuerung des Ofens erreicht werden, so daß verschiedene Teilbereiche der Kapillare unterschiedlich lang beschichtet werden.

Eine raue Oberfläche kann auch erhalten werden, indem zunächst eine Oxidschicht in der Kapillare aufgetragen und danach erst das Metall abgeschieden wird. Dafür wird als Precursor Titantetrakis(isopropylat verwendet, das zu Titandioxid zersetzt wird, auf das dann eine Palladium- oder eine Rhodiumschicht aufgetragen wird. Ein anschließender Oxidationsschritt mit Sauerstoff sorgt dafür, daß alle Kohlenstoffverunreinigungen entfernt werden und auch wirklich Titandioxid vorliegt. Mit Hilfe von Wasserstoff wird die TiO_2 -Schicht dann bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ teilweise reduziert, um SMSI mit dem Katalysator-Metall zu erreichen. Dadurch kann dann möglicherweise ein verändertes Katalyseverhalten erreicht werden.

Bei der plasmagestützten Abscheidung wird zur Erzeugung des Plasmas ein HF-Vakuum-Lecksuchgerät verwendet. Mit diesem wird versucht, durch Führen entlang der Kapillare an verschiedenen Stellen ein Plasma zu erzeugen, um möglichst Abscheidung über die gesamte Länge der Kapillare zu erreichen. Die Erzeugung des Plasmas ist allerdings stark vom herrschenden Precursorgasdruck, also von der Verdampfungstemperatur, abhängig, so daß dies bei zu hohen Temperaturen im Precursoreinlaßbereich nur auf der Hochvakumseite der Kapillare gelingt.

Bevor weitere Reaktionen in der Kapillare durchgeführt werden, folgt allen Abscheidungen eine Oxidation der kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen.

Die Oxidations-Reduktions-Behandlung von Metalloberflächen steigert deren katalytische Aktivität bezüglich Hydrogenierungsreaktionen.⁹⁸ Ein Effekt davon kann das Abbrennen von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen sein. Es entstehen neue Poren und Höhlen an der Stelle, wo vor der Oxidation noch Liganden oder Ligandenfragmente waren. Dadurch wird die Oberfläche aufgeraut und vergrößert, oder es werden neue Kristallflächen mit höherer katalytischer Aktivität geschaffen.

⁹⁸ a) B.A. Sexton, G.A. Somorjai, *J. Catal.*, **1977**, *46*, 167; b) R.L. Palmer, D.A. Vroom, *J. Catal.* **1977**, *50*, 244; c) D.J. Dwyer, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **1978**, *52*, 291; d) C. E. Smith, J.P. Biberian, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **1979**, *57*, 426; e) A. Ignatiev, T. Matsuyama, *J. Catal.* **1979**, *58*, 328, f) P.H. Otero-Schipper, W.A. Wachter, J.B. Butt, R.L. Burwell, J.B. Cohen, *J. Catal.* **1978**, *53*, 414; g) D.J. Castner, R.L. Blakhadar, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **1980**, *66*, 257; h) A. Amariglio, H. Amariglio, *J. Catal.* **1981**, *68*, 86; i) T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Catal.* **1982**, *76*, 1; j) H.P. Bonzel, H.J. Krebs, *Surface Sci.* **1982**, *117*, 639

Die vorherige Oxidation von Rh verursacht einen dramatischen Anstieg der Aktivität in der Methanisierung von CO₂.⁹⁹

Die Oxidation läuft gewöhnlich erst bei höheren Temperaturen ab. Im MID-Spektrum ist die Bildung von Kohlendioxid bei Zugabe von Sauerstoff zu sehen.

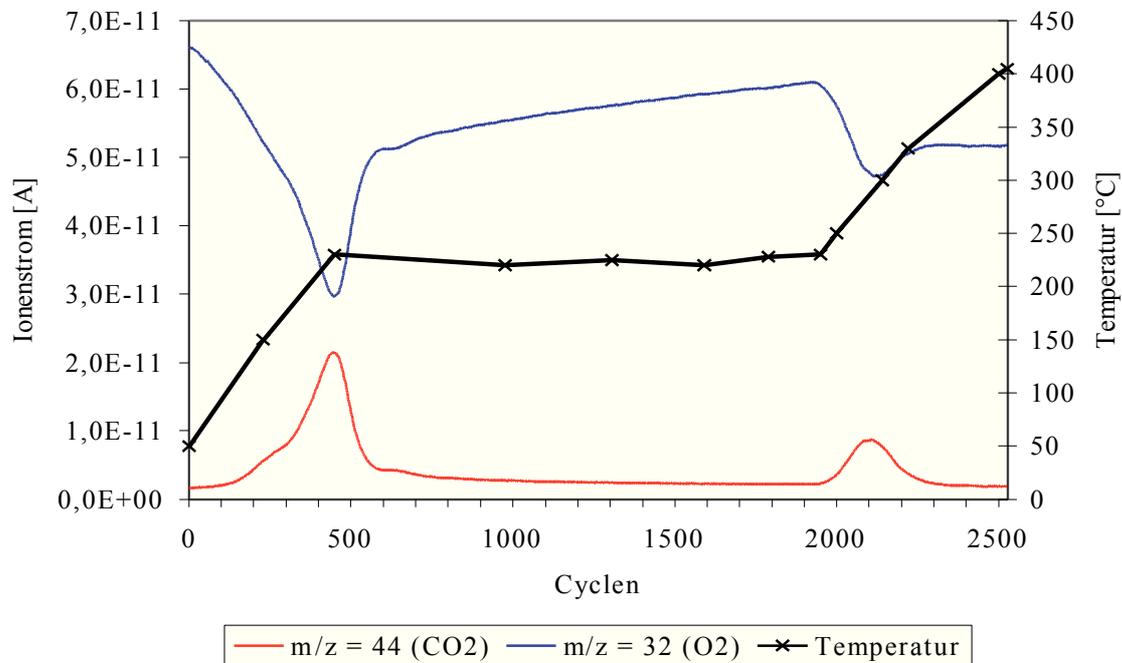


Abbildung 43: Ausheizen der Kapillare mit Sauerstoff nach der CVD mit dem Precursor Rh(CO)₂(acac)

Es scheint, als gäbe es zwei Arten von Kohlenstoff-Spezies, aus denen das Kohlendioxid entsteht: nicht so stark adsorbierte oder gebundene Liganden oder Ligandenfragmente und stärker chemisorbierte Spezies auf der Oberfläche oder aus tieferen Bereichen unterhalb der Oberfläche. Erstere werden ab ca. 200 °C umgesetzt, letztere bei ca 300 °C (Abbildung 43).

Die Bildung von Kohlendioxid bei Zugabe von Sauerstoff ist ein Hinweis darauf, daß die Zersetzung der Organometallverbindungen nicht zu reinen Metallfilmen erfolgt, sondern Verunreinigungen aus dem organischen Liganden eingebaut werden.

⁹⁹ A.Amariglio, M.Lakhdar, H.Amariglio, *J.Catal.* **1983**, *81*, 247

5.6 Charakterisierung der Schicht

Die Charakterisierung der Schichten in den Kapillaren gestaltet sich aufgrund der kleinen Dimensionen relativ schwierig. Für die meisten Analyseverfahren sind die Ausmaße bzw. die zu untersuchenden Mengen einfach zu gering. So können z.B. weder XPS- noch röntgendiffraktometrische Untersuchungen vorgenommen werden. Es bleiben nur REM- und EDX-Aufnahmen, um die Morphologie und die Schichtzusammensetzung festzustellen. Der Nachteil der EDX-Analysen ist, daß nur die schweren Elemente gefunden werden, während die leichteren, wie Kohlenstoff, nicht bestimmt werden können.

Zur Durchführung der Rasterelektronenmikroskopie und Aufnahme der EDX-Spektren müssen die Kapillaren zertrümmert werden. Die Bruchstücke werden auf den Probenhalter geklebt und anschließend mit Gold bedampft.

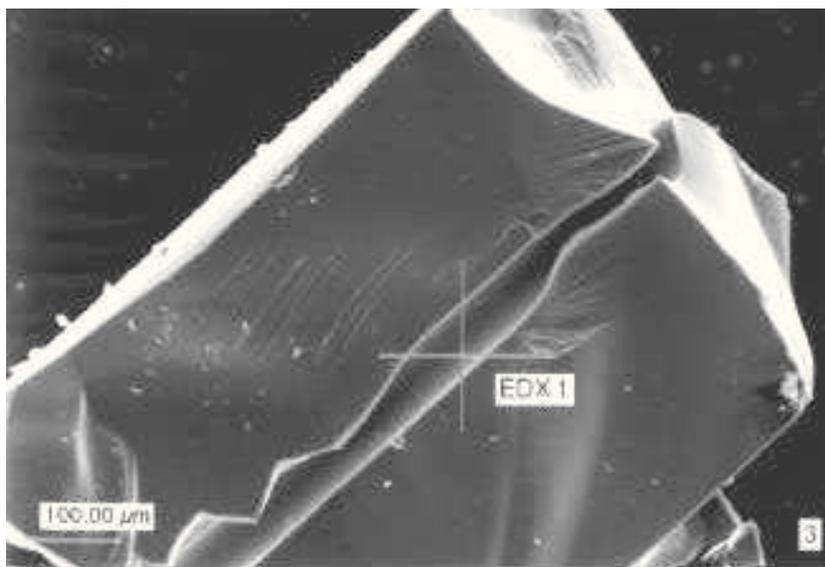


Abbildung 44: REM-Aufnahme einer geöffneten Kapillare

Im EDX-Spektrum sieht man wegen der geringen Mengen an Metall im Vergleich zur umgebenden Kapillare auch nur hauptsächlich die Peaks von Si, Al, Na und K, die Bestandteile des Glases (Abbildung 45).

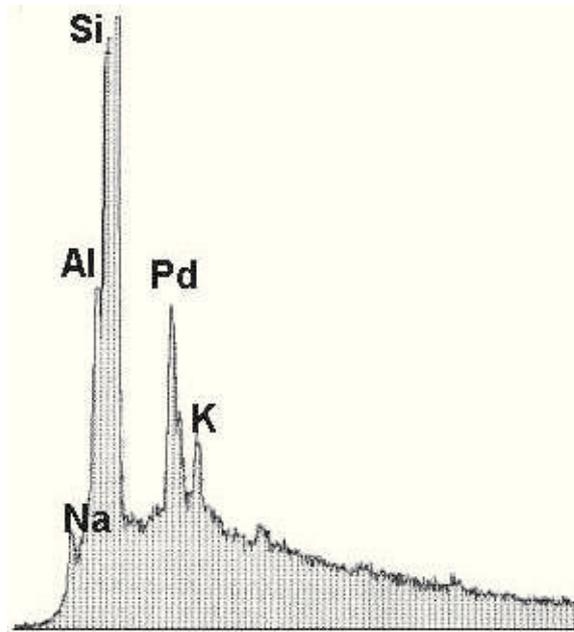
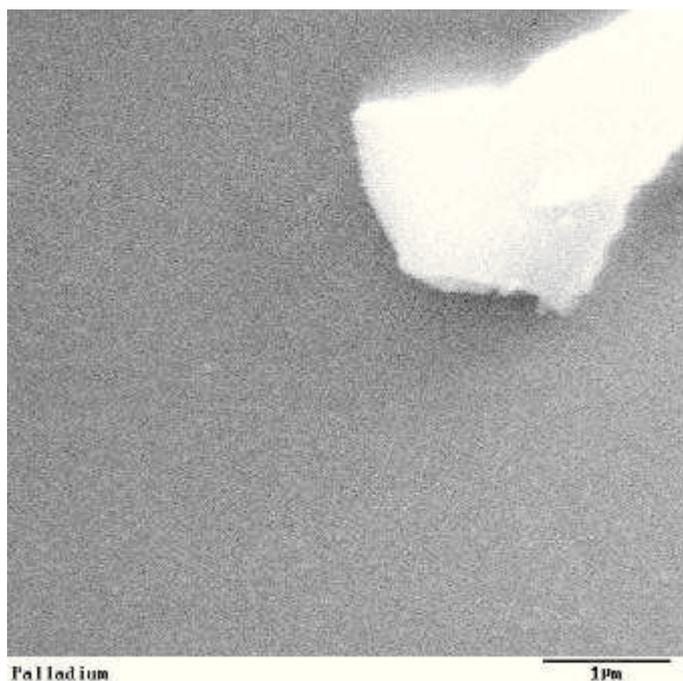


Abbildung 45: EDX-Spektren einer mit Pd beschichteten Kapillare

Die REM-Bilder zeigen, daß alle Metallschichten in den Kapillaren homogen und sehr gleichmäßig sind. Einige Schichten sind eher kristallin, wie schon für die Kupferschicht in Abbildung 33 erwähnt, auf anderen ist keine oder kaum eine Struktur zu erkennen.

Zur Herstellung der Pd-Schichten wurden zwei verschiedene Precursor verwendet, Bis(hexafluoroacetylacetonato)palladium(II) ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$) und (η^3 -Allyl(hexafluoroacetylacetonato)-palladium(II) ($\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$).



Bei den Schichten innerhalb der Kapillaren mit $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ als Precursor ist die Morphologie nicht gut ersichtlich. Sie besteht aus nanokristallinen Partikeln mit einer Größe von weniger als 50 nm. (Abbildung 46, das Staubkorn diente zur Einstellung der Schärfe.)

Abbildung 46: Pd-Schicht in der Kapillare, Precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$

Die Unterschiede im Vergleich zu Abbildung 36 liegen möglicherweise daran, daß kein Wasserstoff bei der Abscheidung zugegen und damit auch die Zersetzungstemperatur deutlich höher war.

Die Schicht in der Kapillare mit $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$ als Precursor, abgeschieden bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ ohne H_2 , hat eine nanokristalline Struktur und ist sehr homogen mit einer Partikelgröße von ca. 50 - 100 nm (Abbildung 47).

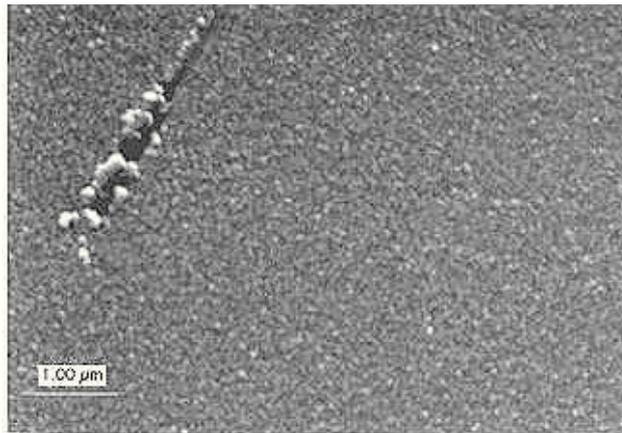


Abbildung 47: Pd-Schicht in der Kapillare, Precursor $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$

Werden Reaktionen, wie Oxidationen und Dechlorierungen, in den Kapillaren durchgeführt, haben die Schichten danach eine völlig andere Morphologie. Die Schichten bestehen aus gleich großen Kügelchen mit ca. 100 nm Durchmesser (Abbildung 48).

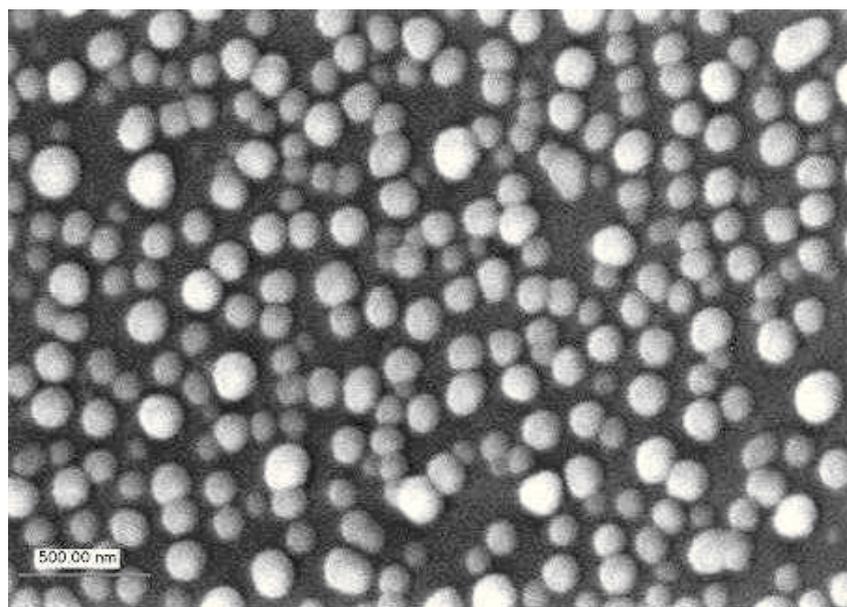


Abbildung 48: Pd-Schicht in der Kapillare, Precursor $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$, nach Oxidation

Auch für verschiedene Kapillaren sind die Partikel immer gleich groß, unabhängig von der Beschichtungsdauer. Diese wird deutlich durch die Dicke der Schicht, erkenntlich an der Menge der Kügelchen.

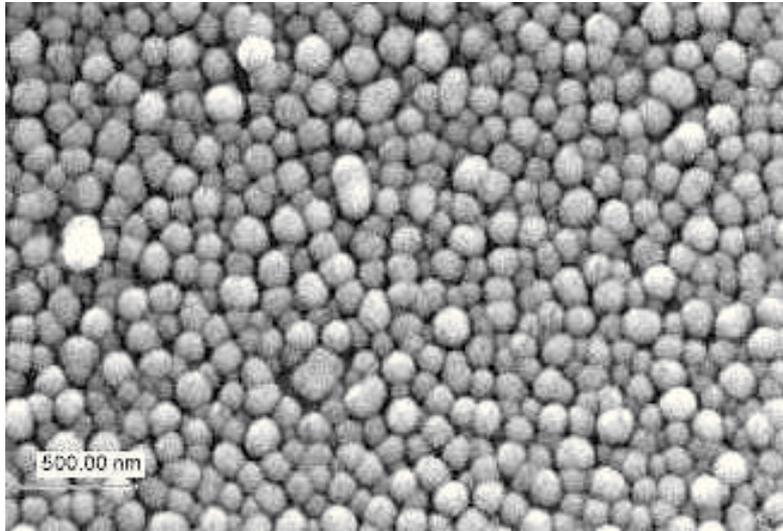


Abbildung 49: Pd-Schicht in der Kapillare, Precursor $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$, längere Beschichtungsdauer, nach Oxidation

Verursacht durch die Oxidationen der Kohlenstoffverunreinigungen bildet das Metall Kugeln, die bis zu einer optimalen Größe zu wachsen scheinen, bevor sich neue bilden. Die Energie die bei der Verbrennung frei wird, reicht möglicherweise aus, solche Vorgänge zu ermöglichen. Das stark verunreinigte Palladium hat vermutlich einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als reines Palladium (Smp: $1552\text{ }^\circ\text{C}$) und fängt an zu schmelzen.

Die Ausbildung der Schicht in Form von Kugeln läuft nach dem als Volmer-Weber-Wachstum bezeichneten Mechanismus ab. Der Haftkoeffizient von Palladium auf dem Pd-Metall ist größer als auf dem Substrat Glas. Ein Wachstum in Form von dreidimensionalen Inseln ist die Folge, es bilden sich Kugeln aus.

Diese Pd-Schichten, bestehend aus vielen einzelnen unzusammenhängenden Partikeln, sind katalytisch sehr aktiv. Ursache dafür ist die große Oberfläche, die die Schicht durch die Bildung der Kugeln bekommen hat.

Die Rh-Schicht weist ebenfalls eine nanokristalline Struktur auf. Auch mit dieser Schicht wurden schon Reaktionen durchgeführt. Rhodium verhält sich ähnlich wie Palladium, so daß es auch hier zur Ausbildung von Kügelchen kommt. Die Partikelgröße ist kleiner als die der Palladiumkügelchen und beträgt weniger als 100 nm (Abbildung 50).

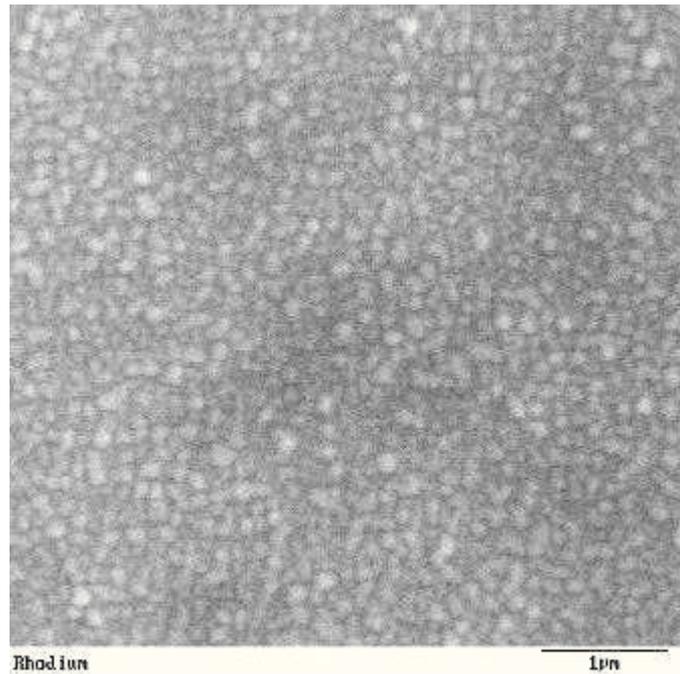


Abbildung 50: Rh-Schicht in der Kapillare, Precursor $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$

Die Rh/TiO₂-Schicht, die mit Hilfe eines Plasmas abgeschieden wurde, ähnelt keiner der bisher erwähnten Schichten. Es wurden nacheinander Rh, TiO₂ und wieder Rh abgeschieden. Die Schicht ist sehr homogen und eben und weist keinerlei erkennbare Struktur auf (Abbildung 51).

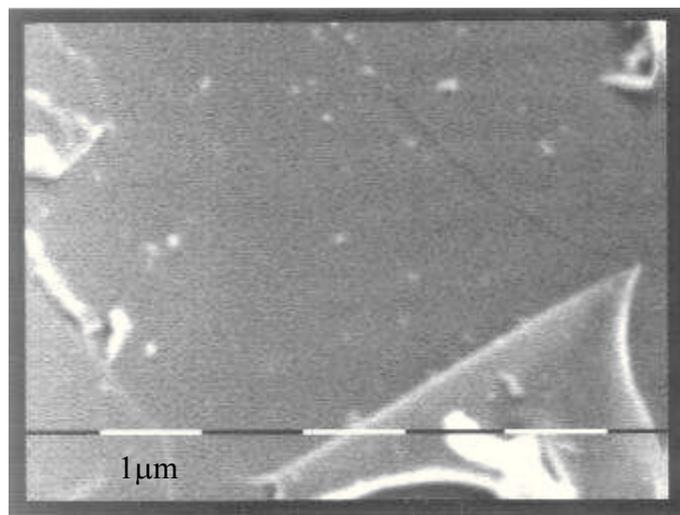


Abbildung 51: Rh/TiO₂-Schicht in der Kapillare, Plasmaabscheidung

An einigen Stellen ist die Schicht abgeplatzt, was möglicherweise auch durch das Zertrümmern der Kapillare verursacht worden sein kann. Im allgemeinen entstehen bei den Plasmaabscheidungen sehr homogene Schichten bei einer gleichmäßigen, niedrigen Aufwachsrate. Das mag

auch hier der Fall gewesen sein, da die Aufnahme aus dem mittleren Teil der Kapillare stammt, und sich das Plasma bei der Abscheidung über größere Abschnitte der Kapillare erstreckt, vorwiegend im Einlaßbereich. Daher wird der Precursorzustrom in der Mitte der Kapillare eher geringer ausfallen, da sich der Precursor schon vorher zersetzt. Damit fällt die Aufwachsrate geringer aus, und daraus resultieren glatte Filme.

An einigen Stellen ist die Beschichtung mit Titandioxid zu erkennen. Einige kristalline Aufwachsungen in der Schicht an Stellen, an denen die Rh-Schicht nicht so dick ist, machen dies deutlich (Abbildung 52).

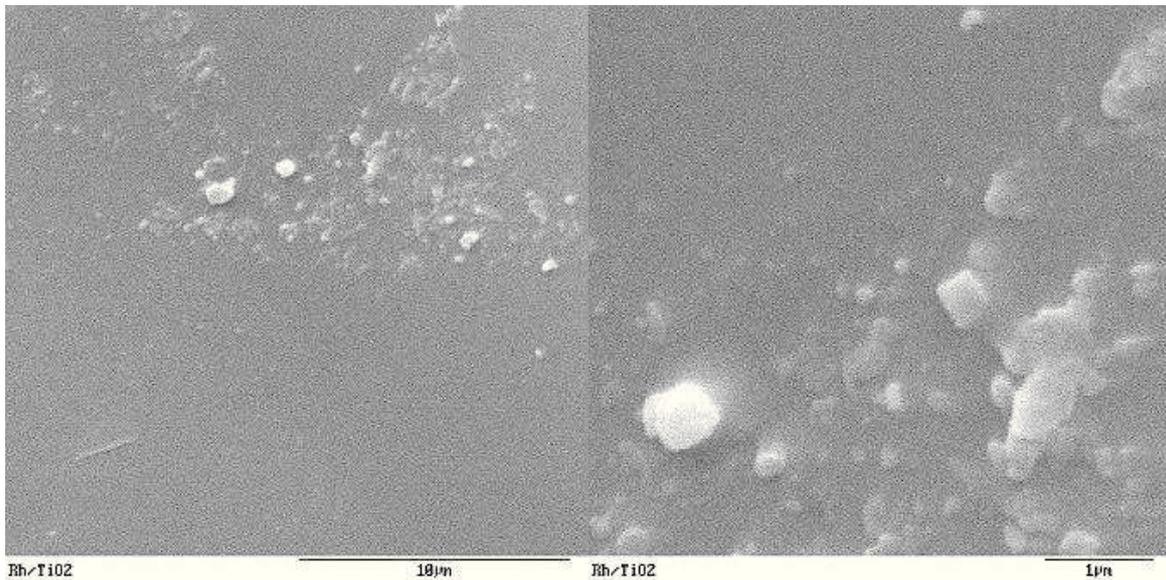


Abbildung 52: Rh/TiO₂-Schicht in der Kapillare

Auch die thermische CVD von Hexacarbonylwolfram führt zu einer sehr homogenen Schicht ohne jegliche Struktur (Abbildung 53). Die Teilchengröße ist offensichtlich so klein, daß sie unterhalb der Auflösung des verwendeten Elektronenmikroskops (Philips SEM 500) liegt.

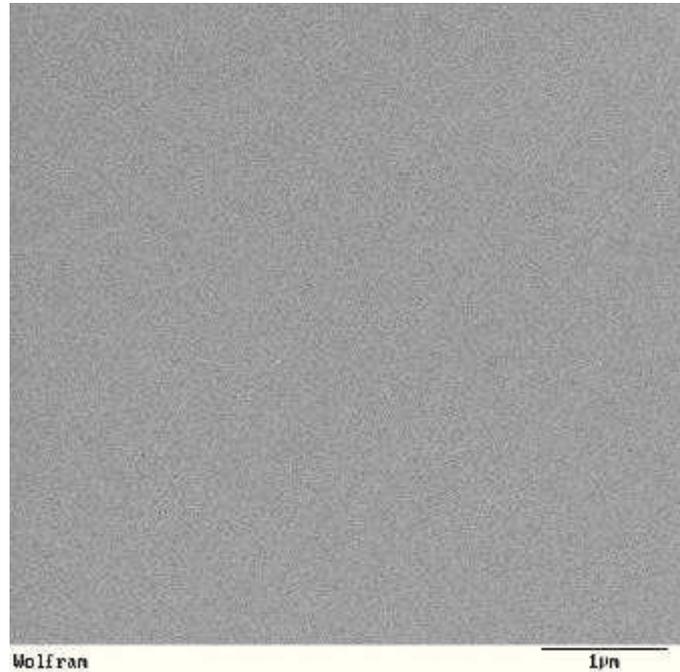


Abbildung 53: REM-Aufnahme einer Wolframschicht in der Kapillare, Precursor $W(CO)_6$

5.7 Katalyse in der Kapillare

5.7.1 Enthalogenie chlorierter Verbindungen

Chlorierte Verbindungen sind in vielen Fällen giftig und werden häufig als krebserregend eingestuft. Auch die bei industriellen Prozessen anfallenden höher halogenierten Benzole und Biphenyle (PCB) stellen ein großes Problem für die Umwelt dar. Die chlorierten Abfallprodukte können zwar durch Verbrennung vernichtet werden, es entstehen aber vielfach die nicht weniger harmlosen Chloro-oxy-kohlenstoffverbindungen. Eine andere Möglichkeit der effektiven Dekontaminierung der toxischen Verbindungen im großtechnischen Maßstab sind elektrochemische Verfahren.¹⁰⁰ Allerdings tritt dabei im großen Maße Chlorbenzol auf, daß nur schwer zu Benzol weiterreduziert werden kann.¹⁰¹

Die Hydrodechlorierung und die Wiederverwendung der Produkte ist eine ökonomisch sinnvollere Methode als die Verbrennung und hat im Vergleich zu elektrochemischen Verfahren den Vorteil, Chlorbenzol leicht zu dechlorieren. Über den Abbau chlorierter Verbindungen gibt es in der Literatur noch eine Reihe weiterer Beispiele.

Möglich ist eine Photomineralisierung chlorierter Alkane, Alkene und Aromaten an Kieselgel. Die auf dem Kieselgel adsorbierten, chlorierten Verbindungen werden mit UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe über 24 – 96 Stunden bestrahlt. Dieses Testverfahren dient zur Untersuchung über den photochemischen Abbau organischer Verbindungen zu CO₂ in der Atmosphäre.¹⁰²

In den meisten Fällen werden jedoch Übergangsmetalle für die katalytische Dehalogenierung eingesetzt (Tabelle 6).

Enthalogenieversuche von Fluor- und Chlorbenzol über Pd(111) haben gezeigt, daß bei RT die Dechlorierung von Chlorbenzol viel schneller als die Defluorierung von Fluorbenzol ist.¹⁰³ Auch Enthalogenie in der Gasphase bei 1000 K zeigen eine ähnliche Abhängigkeit vom Halogen. Der dramatische Unterschied in der Temperatur zwischen Gasphasen- und Oberflächen-Enthalogenie zeigt die katalytische Wirkung der Pd-Oberfläche.

¹⁰⁰ K.J.A. De Waal, W.J. Van den Brink, *2nd Environ. Technol. Proc. Eur. Conf.*, **1987**, 826; *C.A.* **1988**, 108, 10598p

¹⁰¹ D.Petersen, M.Lemmerich, M.Altrogge, J.Voss, *Z.Naturf.* **1990**, 45b, 1105

¹⁰² J. Schmitzer, S.Gäb, M.Bahadir, F. Korte, *Z.Naturf.* **1980**, 35b, 182

¹⁰³ J.F.M.Aarts, K.G.Phelan, *Surface Science* **1989**, 222, L853

Tabelle 6: Untersuchungen über die Enthalogenie von chlorierten Verbindungen

Edukte	Produkte	Katalysator	Bedingungen	Ref.
Chlorierte Alkane, Alkene, Aromaten	CO ₂ , HCl, Cl ₂		Photomineralisierung an Kieselgel mit UV-Licht	102
Organohalogen- Verbindungen	Enthalogenierte organ. Verbindungen	Pd/C	NaOH, EtOH 50 - 150 °C, < 4 atm	104
Organohalogen- Verbindungen	Enthalogenierte organ. Verbindungen	Ni, Pd, Pd Fe oder Ru	Aliph. KW, Alkalimetall- verbindung 150 – 400 °C, 1-11 atm	105
Ar-X (X: Cl, Br, I)	Ar-H	Pd/C	HCOOH, DMF, Δ	106
CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂	CH ₄	Ni, W, Cu, Pt, Co, Mn, Al, Ag	H ₂ , 200 – 300 °C	107
CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	Pd, Ti	H ₂ , 200 – 300 °C	107
CH ₃ Cl	CH ₄ , HCl	Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Au	H ₂ , 190 – 330 °C	108
Ethylchlorid	Ethan, Ethen	Pd, Pt, Ni Fe, W, Rh	H ₂ , 100 – 300 °C	109
1,2-Dichlorethan	Ethen	Bimetall. Pd-Ag Sol-Gel-Kat.	H ₂ , 200 – 350 °C	110
1,4-Dichlorbenzol	Benzol (32.5 %), Chlorbenzol (55.7 %)	PdCl ₂ /TiO ₂	H ₂ , 180 °C	111
Chlorbenzol	Benzol, Cyclo- hexan, Chlorocyclohexan	Pd/Al ₂ O ₃ Rh/Al ₂ O ₃	H ₂ , 80 °C	112

¹⁰⁴ I.Pri-Bar, D.Azoulay, O.Buchman, *Eur. Pat. Appl.*, EP 456,879, **1991**

¹⁰⁵ T.Muramatsu, Y.Kita, T.Hayata, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 09,249,582 [97,249,582], **1997**

¹⁰⁶ P.N.Pandey, M.L.Purkayastha, *Synthesis* **1982**, 876

¹⁰⁷ J.R.Anderson, B.H.McConkey, *J.Catal.* **1968**, 11, 54

¹⁰⁸ S.C.Fung, J.H.Sinfelt, *J.Catal.* **1987**, 103, 220

¹⁰⁹ J.S.Campbell, C.Kemball, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 809

¹¹⁰ B.Heinrichs, P.Delhez, J.-P.Schoebrechts, J.-P.Pirard, *J.Catal.* **1997**, 172, 322

¹¹¹ M.Pies, J.Kaesbauer, H.Fiege, *Ger. Offen.* DE 4,334,792, **1995**

¹¹² B.Coq, G.Ferrat, F.Figueras, *J.Catal.* **1986**, 101, 434

In der Gasphase erfordert die thermische Dissoziation von H₂ hohe Temperaturen (650 - 900 °C), während auf der Pd-Oberfläche H₂ schon bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C) dissoziativ absorbiert wird, außerdem können aromatische Systeme ebenfalls adsorbiert werden.

Bei der thermischen Zersetzung von Chlorbenzol mit Wasserstoff verläuft die Reaktion pseudo 1. Ordnung in dem untersuchten Temperaturbereich von 1025 – 1283 K.¹¹³ Die Hauptprodukte dabei sind Benzol, HCl und Kohlenstoff. Die Dissoziationsenergie der C-Cl-Bindung ist mit 97 kcal/mol, 298 K, geringer als die der C-H-Bindung mit 113.5 kcal/mol.¹¹⁴

Bei der Umwandlung von Chlorbenzol über Rh/Al₂O₃ und Pd/Al₂O₃ mit H₂ entstehen im Verlauf der Reaktion Benzol, Chlorcyclohexan (CCH) und Cyclohexan. Bei Rh liegt die Selektivität der CCH-Bildung zwischen 1 - 7 %, bei Pd bei 0.1 %. Die Chlorabspaltung von CCH ist schwieriger als von Chlorbenzol. Beim Rhodiumkatalysator hängt das Selektivitätsverhältnis Benzol zu Chlorcyclohexan von der Größe der Metallpartikel ab. Die Bildung von CCH steigt mit der Wasserstoff-Bedeckung.

Die Reaktivität von Pd ist 100mal größer als die von Rh. Das ist auch in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Pd das wirksamste Hydrodechlorierungsmetall ist.¹¹⁵

¹¹³ E.R.Ritter, J.W.Bozzelli, A.M.Dean, *J.Phys. Chem.* **1990**, 94, 2493

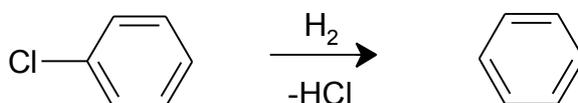
¹¹⁴ W.Tsang, D.RoBaugh, *J.Phys. Chem.* **1986**, 90, 5363

¹¹⁵ a) P.N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, **1967**

b) O. Weisser, S. Landa, *Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*, Academica, Publishing House of the Czechoslovak. Acad. Of Sciences, Prague, **1972**

5.7.1.1 Durchführung von Versuchen zur Dechlorierung von Chlorbenzol

Der Ablauf der im folgenden beschriebenen Versuche ist immer ähnlich. Die Edukte werden im Vorvakuumssystem verdampft, mit Wasserstoff vermischt und durch die Kapillare geleitet. Die Reaktionsprodukte werden im Hochvakuumssystem mit Hilfe des angeschlossenen Massenspektrometers analysiert. Die Temperatur innerhalb der Kapillare kann über den Reaktionsofen variiert werden. Hierbei kann ein größerer Ofen als bei den CVD-Prozessen (Länge: ca. 100 mm) eingesetzt werden, damit der gesamte beschichtete Bereich der Kapillare gleichmäßig erwärmt werden kann. Es kann aber auch weiterhin der kleinere Ofen verwendet werden. Dadurch ist es z.B. möglich die Aktivität in verschiedenen Abschnitten der Kapillare zu überprüfen. Die Analyse der Reaktionsgase mit Hilfe des Massenspektrometers kann wieder auf zwei Arten erfolgen, zum einen die wiederholte Aufnahme von Massenspektren in einem größeren Massenbereich über einen längeren Zeitraum hinweg. Dies erlaubt dann die dreidimensionale Darstellung der Spektren. Die andere Möglichkeit ist die Verfolgung bestimmter Massenzahlen (MID), wodurch schneller die Änderungen der Reaktionsgase wahrgenommen werden können. Da Palladium als geeigneter Hydrogenierungskatalysator bekannt ist, wurden zunächst mit Pd beschichtete Kapillaren verwendet. Es wurden folgende Verbindungen eingesetzt, mit denen dann Dehalogenierungsversuche durchgeführt wurden: Chlorbenzol, Chlorbenzol-d₅, Trichlorbenzol, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan und 1,1,2-Trichlortrifluorethan. Als besonders geeignet zur Überprüfung der katalytischen Aktivität hat sich die Reaktion von Chlorbenzol mit Wasserstoff herausgestellt.



Die Dechlorierung läuft schon bei geringen Temperaturen ab (ca. 80 – 120 °C) und läßt sich mit Hilfe des Massenspektrometers gut verfolgen, da Benzol und HCl entstehen. Die Abnahme der Chlorbenzol-Peaks ($m/z = 114, 112, 77$) bei höheren Temperaturen sowie die Zunahme des Benzolpeaks ($m/z = 78$) sind in der dreidimensionalen Darstellung der Massenspektren gut sichtbar (Abbildung 55).

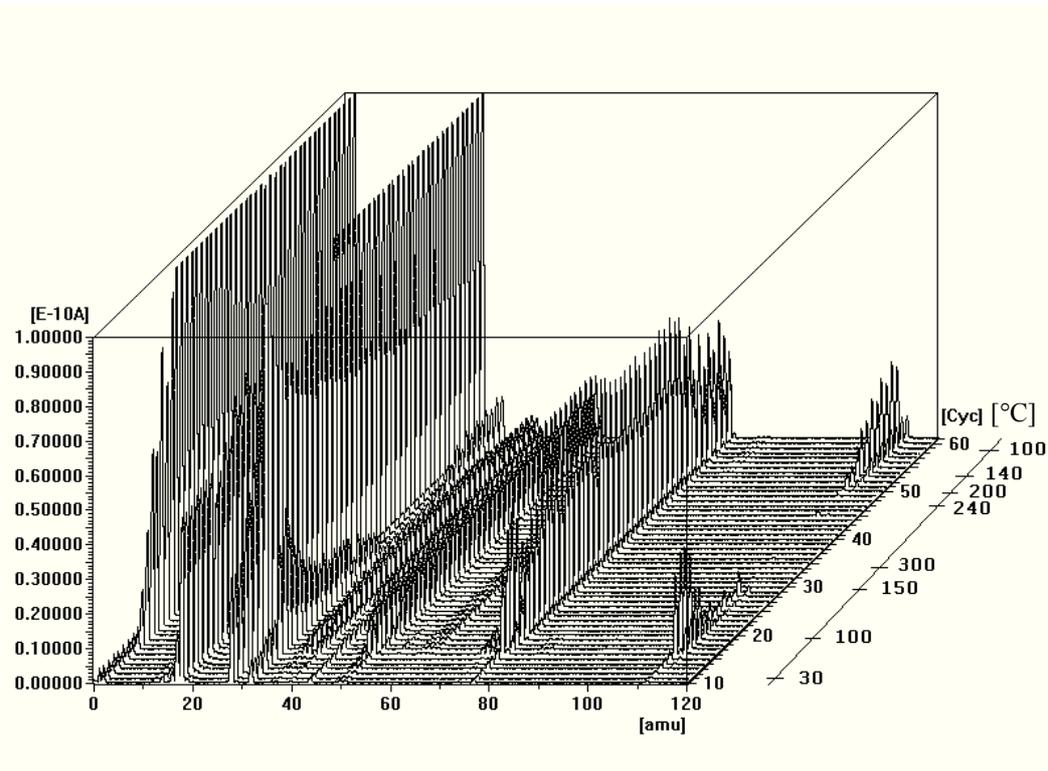


Abbildung 54: Dechlorierung von Chlorbenzol bei verschiedenen Temperaturen

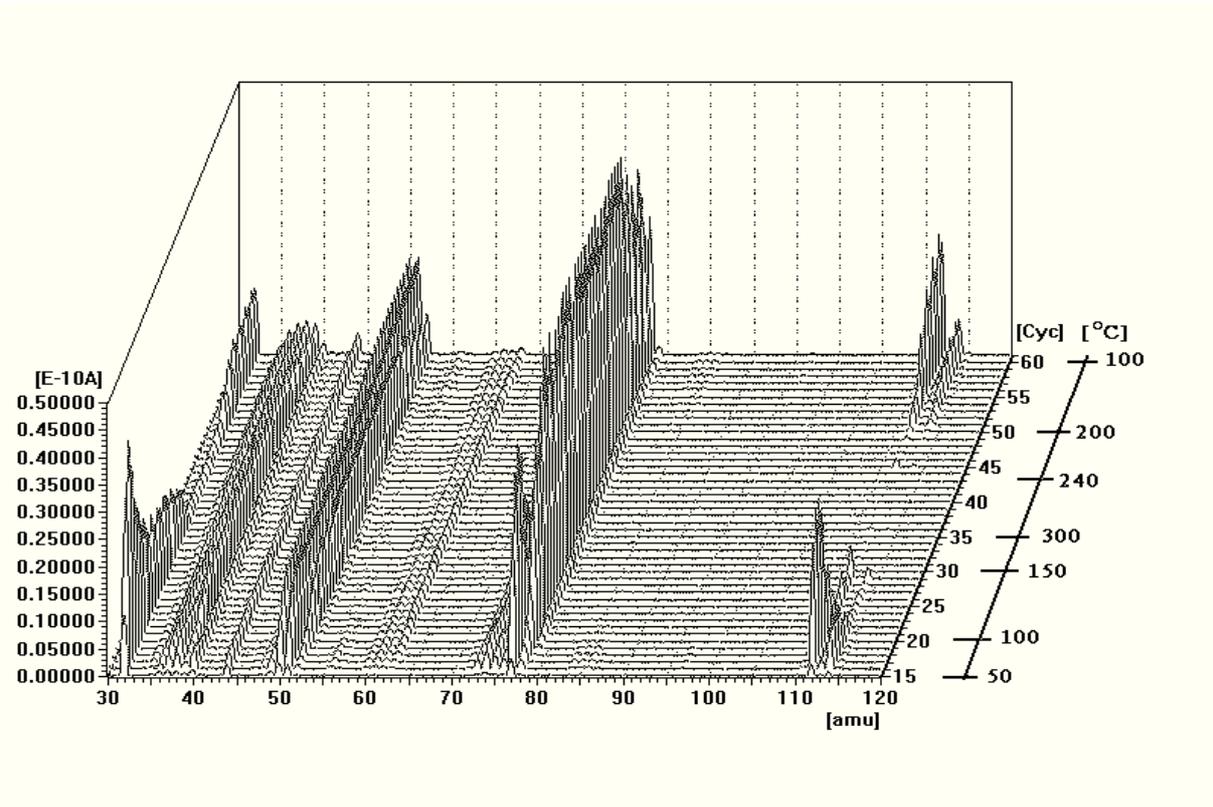


Abbildung 55: Dechlorierung von Chlorbenzol bei verschiedenen Temperaturen (Ausschnitt)

Besser und schneller lassen sich die Veränderungen in den Intensitäten der m/z -Signale durch Aufnahme im MID-Modus verfolgen (Zwei Beispiele von Reaktionsführungen in Abbildung 56 und Abbildung 57).

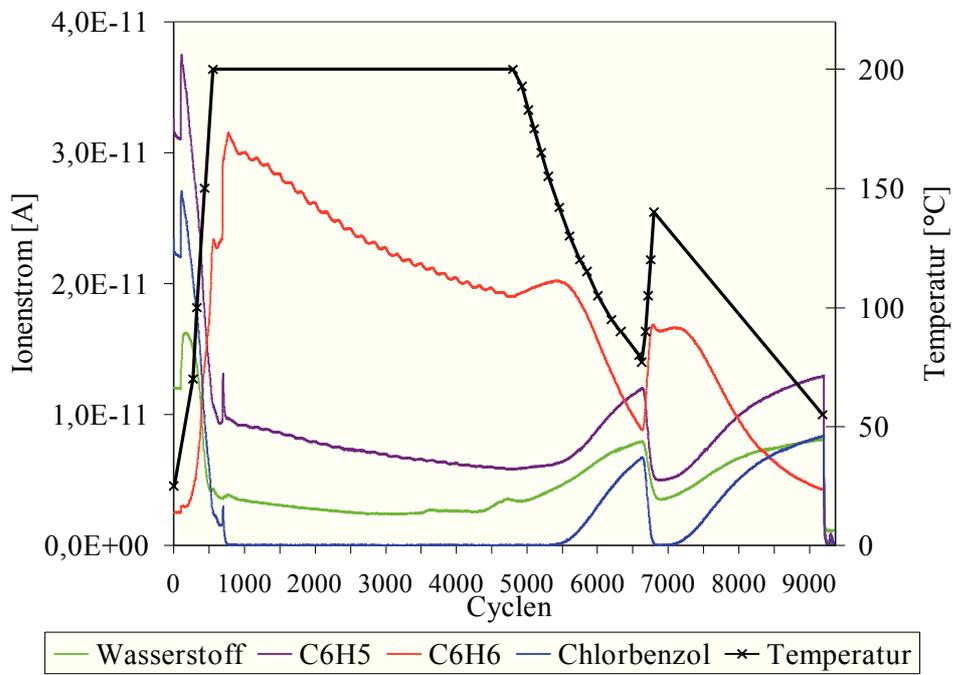


Abbildung 56: Dechlorierung von Chlorbenzol über Pd (MID)

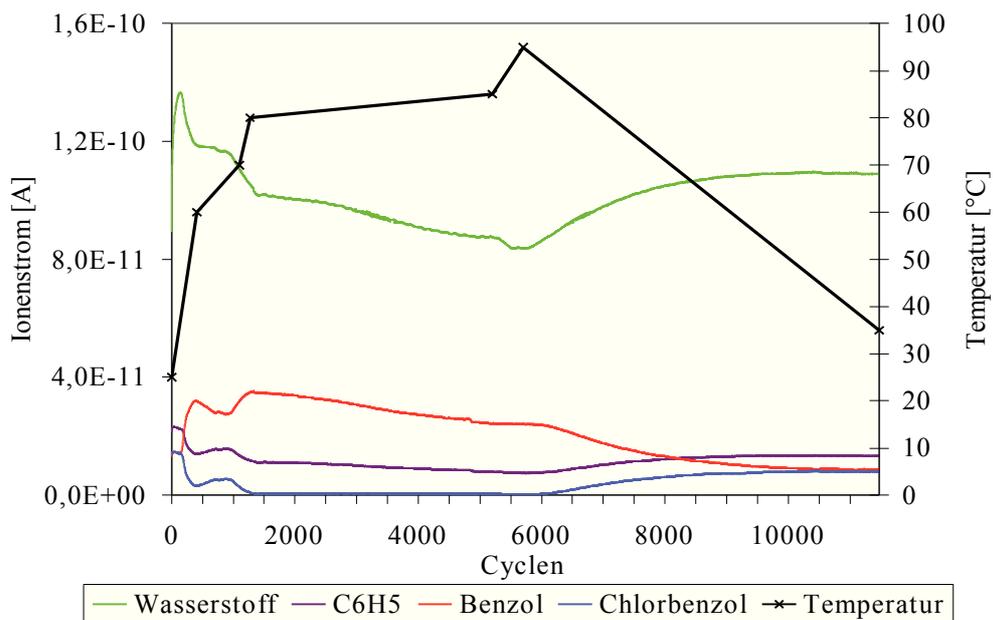


Abbildung 57: Dechlorierung von Chlorbenzol über Pd (MID)

Dabei werden nur einige wenige m/z -Signale gemessen, anstatt den gesamten m/z -Bereich zu durchlaufen. Im Fall der Dechlorierung von Chlorbenzol sind die beobachteten m/z -Werte $m/z = 112$ für Chlorbenzol, $m/z = 78$ für Benzol, $m/z = 77$ für C_6H_5 und $m/z = 2$ für Wasserstoff. In Abbildung 56 ist die Zunahme der Benzolbildung bei entsprechender Abnahme des Chlorbenzol-Peaks besonders gut zu erkennen. Wird ein großer Reaktorofen (100 mm) verwendet und über die gesamte Pd-beschichtete Länge der Kapillaren erhitzt, entsteht Benzol ab ca. 50 °C, während ab ca. 90 °C kein Chlorbenzol mehr im Massenspektrum feststellbar ist.

Bei Verwendung eines kleinen Reaktors (20 mm) kann der Verlauf der Reaktion in der Kapillare an der jeweiligen Position des Ofens verfolgt werden. Bei periodischem Auf- und Abfahren des Reaktors entlang der Kapillare entsteht daher ein sich wiederholendes Muster im Spektrum, das abhängig von der Geschwindigkeit des Reaktors ist (Abbildung 58).

Die Einheiten für die Geschwindigkeiten sind willkürlich gewählt und sollen nur die relativen Geschwindigkeiten verdeutlichen, mit denen der Ofen bewegt wird. Die Form der Spektren im Zeitraum des einmaligen Auf- und Abfahrens des Ofens entlang der Kapillare sind für die verschiedenen Geschwindigkeiten bei gleichen Temperaturen ähnlich. Nur die Wendepunkte liegen bei höheren Geschwindigkeiten enger zusammen.

Es wird deutlich, daß je nach Position des Reaktors die Intensitäten für die einzelnen Massen über die gesamte Kapillare betrachtet auch bei gleichbleibender Temperatur unterschiedlich sind, d.h., daß die katalytische Aktivität zur Dechlorierung von Chlorbenzol in der Kapillare nicht an jeder Stelle die gleiche ist. Durch einen nochmaligen Beschichtungsprozeß können diese Unregelmäßigkeiten z.T. behoben werden.

Im linken Spektrum in Abbildung 59 fällt auf, daß jeweils nur am linken und rechten Rand des beschichteten Teils der Kapillare überwiegend Benzol entsteht, während den mittleren Teil hauptsächlich Chlorbenzol passiert. Durch einen nachfolgenden Beschichtungsprozeß kann die Aktivität über die gesamte Länge der Kapillare gesteigert werden (Abbildung 59, rechts).

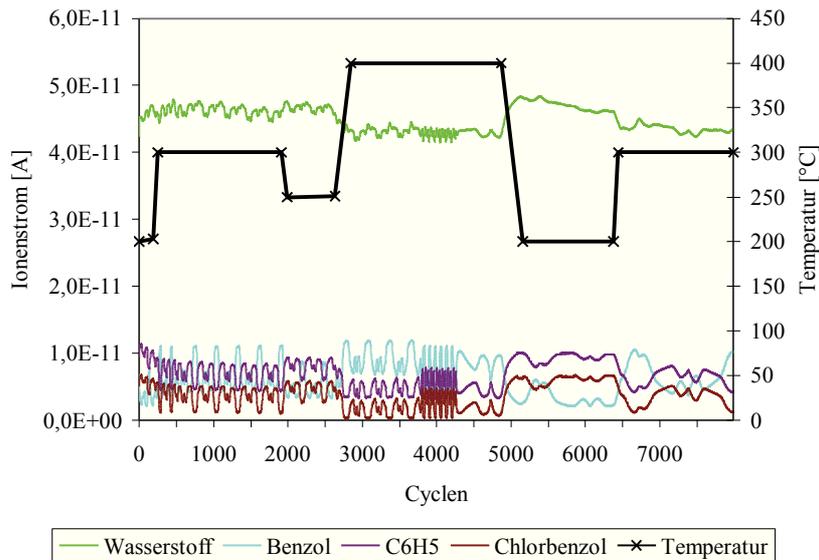


Abbildung 58: Dechlorierung von Chlorbenzol, kleiner Reaktor, verschiedene Geschwindigkeiten

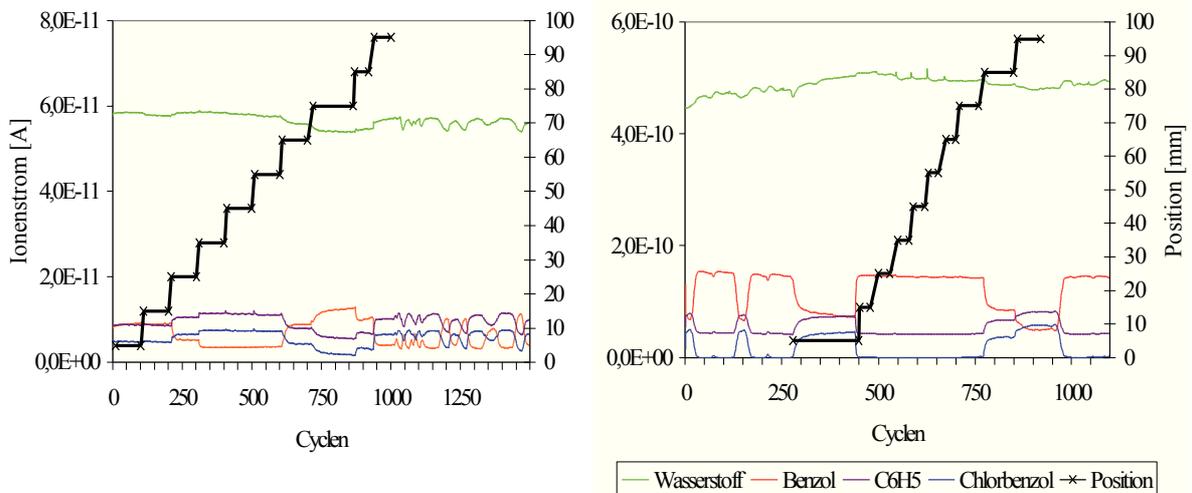


Abbildung 59: Reaktor an verschiedenen Positionen der Kapillare; rechts: nach nochmaliger Beschichtung, Temperatur: 300 °C. Der Reaktor wird im linken Spektrum ab dem 1000. Cyclus wieder entlang der Kapillare gefahren, im rechten bis zum 250. und wieder ab dem 1000.

Die Aktivität in der Kapillare ist allerdings sowohl von der Art des Precursors, in diesem Fall $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$ bzw. $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ (Abbildung 60), als auch von der Art der Abscheidung, thermisch oder plasma-aktiviert, unabhängig (Abbildung 61). In allen Fällen sind die Temperaturen, ab denen die Reaktion von Chlorbenzol und Wasserstoff zu Benzol einsetzt, ähnlich. In

den Spektren ist wieder eine leichte Wellenlinie zu beobachten, die von der Bewegung des Reaktors herrührt. Ebenfalls ist der drastische Anstieg in der Intensität zu sehen, sobald Gase in diesem Fall Wasserstoff, in das System eingeführt werden.

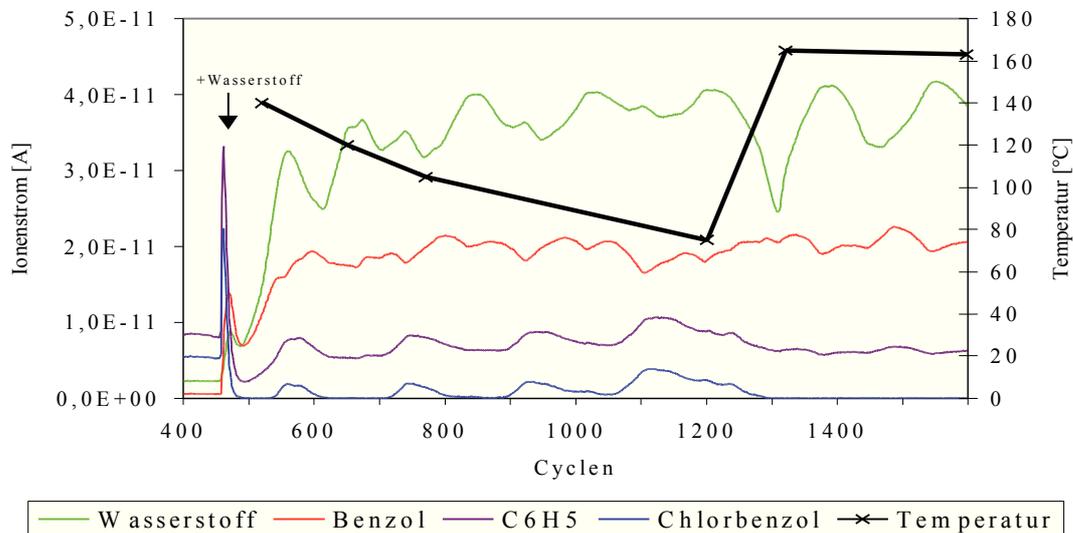


Abbildung 60: Dechlorierung von Chlorbenzol, Precursor: Pd (hfac)₂

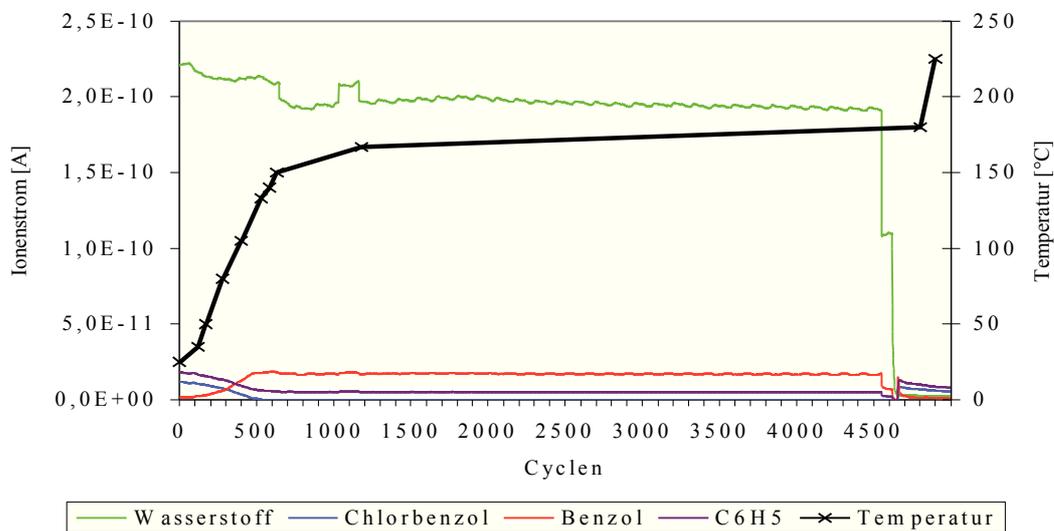


Abbildung 61: Dechlorierung von Chlorbenzol, Pd abgeschieden durch Plasma-Enhanced-CVD

Im Fall von Chlorpentadeuterobenzol ist ebenfalls eine Enthalogenerung zu beobachten, es entsteht Pentadeuterobenzol ($m/z = 83$) (Abbildung 62, oben). Bei höheren Temperaturen (ca. 300 °C) ist zusätzlich noch ein H-D-Austausch zu beobachten. Dieser wird u.a. deutlich durch

Auftreten der m/z -Werte für HD ($m/z = 3$) und C_6H_6 ($m/z = 78$) bzw. C_6H_5D ($m/z = 79$) (Abbildung 62, unten).

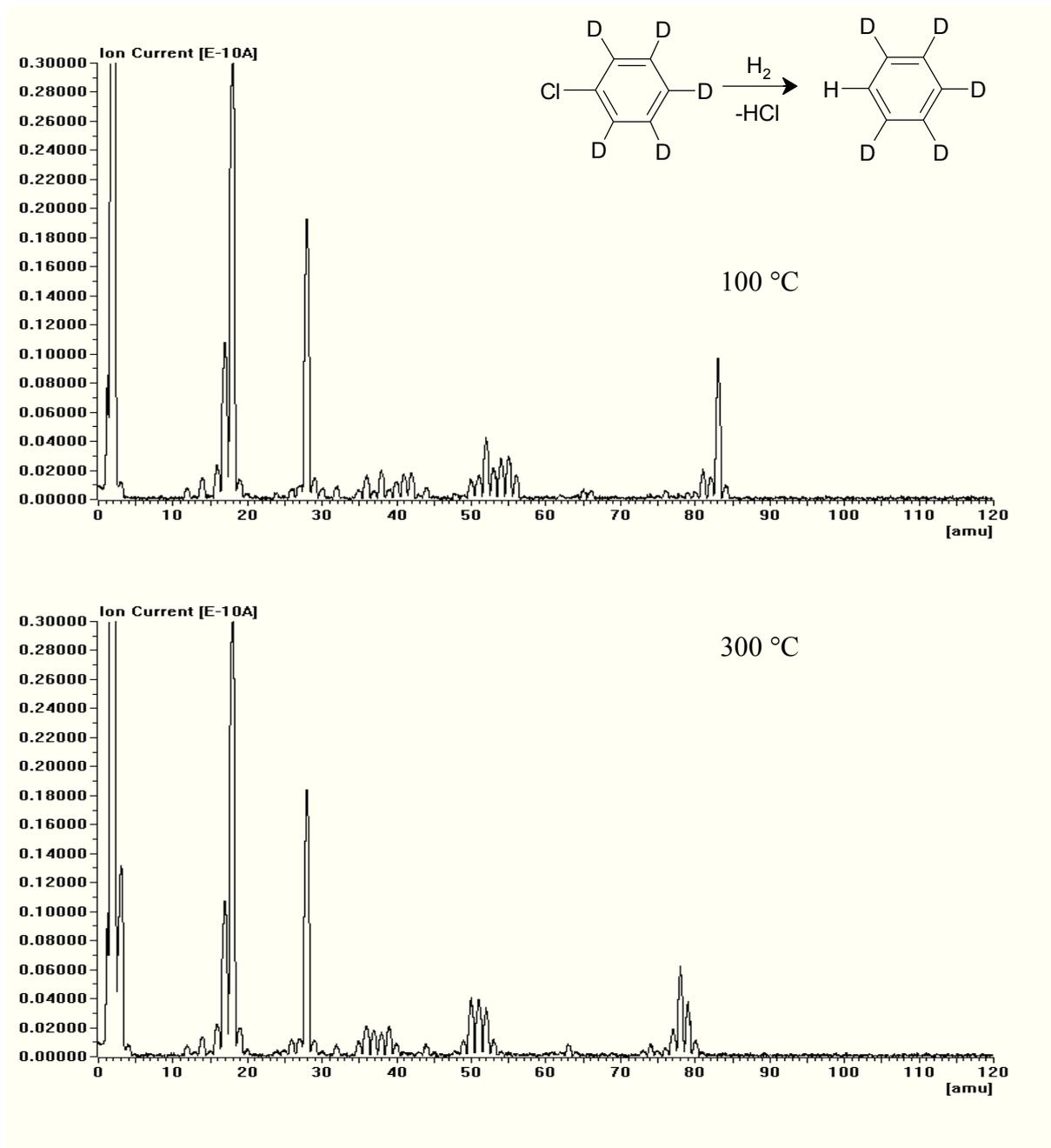


Abbildung 62: Enthalogenerierung von Chlorpentadeuterobenzol bei 100 °C (oben) und 300 °C (unten)

Mit Rhodium beschichtete Kapillaren zeigen ein anderes Verhalten. Während bei Pd die Aktivität der Dechlorierung von Chlorbenzol auch über einen mehrere Stunden dauernden Zeitraum nicht nachläßt, reagiert bei Rh-beschichteten Kapillaren nach einem relativ kleinen Zeitraum immer weniger Chlorbenzol zu Benzol. Selbst bei Erhöhung der Reaktionstemperatur sinkt der Gehalt an Benzol im Reaktionsgas auf ein Minimum (Abbildung 63).

Das mag daran liegen, daß die Oberfläche sehr schnell mit Chlorbenzol oder auch Benzol bedeckt wird, so daß es den Reaktionspartnern nicht möglich ist, an die aktiven Stellen zu gelangen. Dadurch wird der Katalyse-Zyklus unterbrochen und die Reaktion kommt nahezu zum Stillstand. Palladium hat die Eigenschaft, Wasserstoff aufzunehmen und dadurch immer einen Reaktionspartner „vorrätig“ zu haben, mit dem das auf der Oberfläche adsorbierte Chlorbenzol reagieren kann. Daß im Fall von Rhodium die Oberfläche mit einer kohlenstoffhaltigen Verbindung belegt ist, läßt sich zeigen, indem nach Evakuieren der vorhandenen Gase Sauerstoff eingeleitet wird.

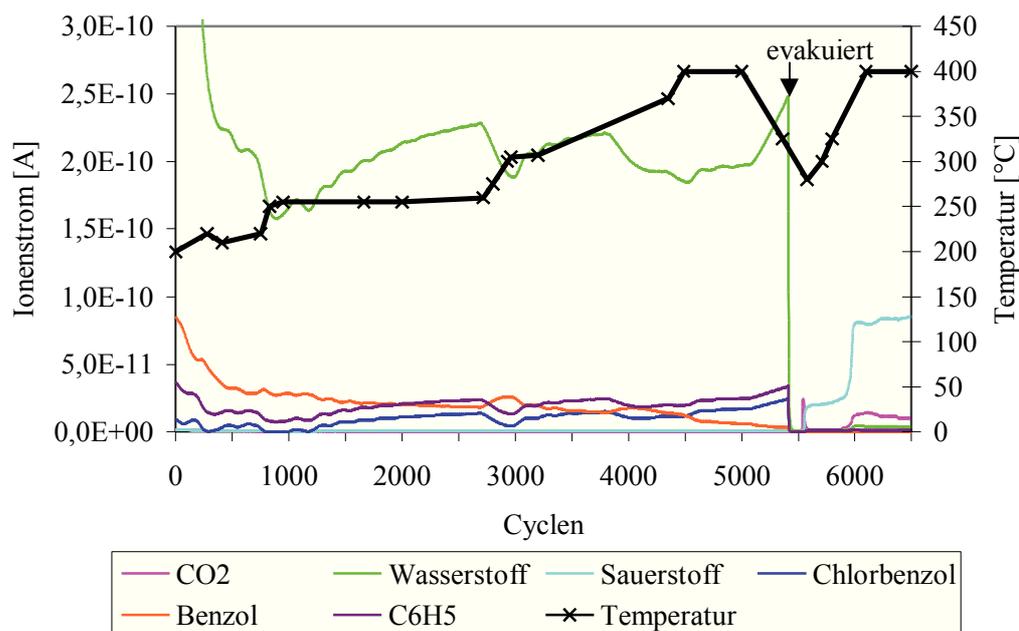


Abbildung 63: Dechlorierung von Chlorbenzol über Rh, anschließend Zugabe von Sauerstoff

Durch „Abbrennen“ der kohlenstoffhaltigen Verbindungen auf der Oberfläche entsteht Kohlendioxid. Nach einer gewissen Zeit ist es wieder möglich, die Dechlorierung von Chlorbenzol erneut durchzuführen. So etwas ähnliches ist auch in Katalyse-Versuchen zu beobachten, die direkt nach dem Beschichtungsprozeß durchgeführt werden. Hier blockieren Kohlenstoffverun-

reinigungen aus dem Liganden des Precursors die aktiven Zentren und verhindern eine Reaktion. Erst nach der Oxidation von C-Verunreinigungen mit Sauerstoff sind Katalysereaktionen zu beobachten.

Die minimalen Temperaturen, bei denen die Bildung von Benzol beginnt, liegen für Rh-Beschichtungen in einem ähnlichen Bereich wie bei den Versuchen mit Palladium.

5.7.1.2 Dechlorierung von 1,2,4-Trichlorbenzol

Ähnlich der Dechlorierung von Chlorbenzol entsteht bei Zugabe von Wasserstoff aus 1,2,4-Trichlorbenzol Benzol. Verfolgen läßt sich die Reaktion wieder mit Hilfe des angeschlossenen Massenspektrometers über die Massenzahlen von Benzol ($m/z = 78$), 1,2,4-Trichlorbenzol ($m/z = 180$) und daraus resultierende Fragmente ($C_6H_3^{35}Cl_2$, $C_6H_3^{35}Cl$, C_6H_{2-5}), sowie von Dichlorbenzol ($m/z = 146$) und Chlorbenzol ($m/z = 112$) (Abbildung 64).

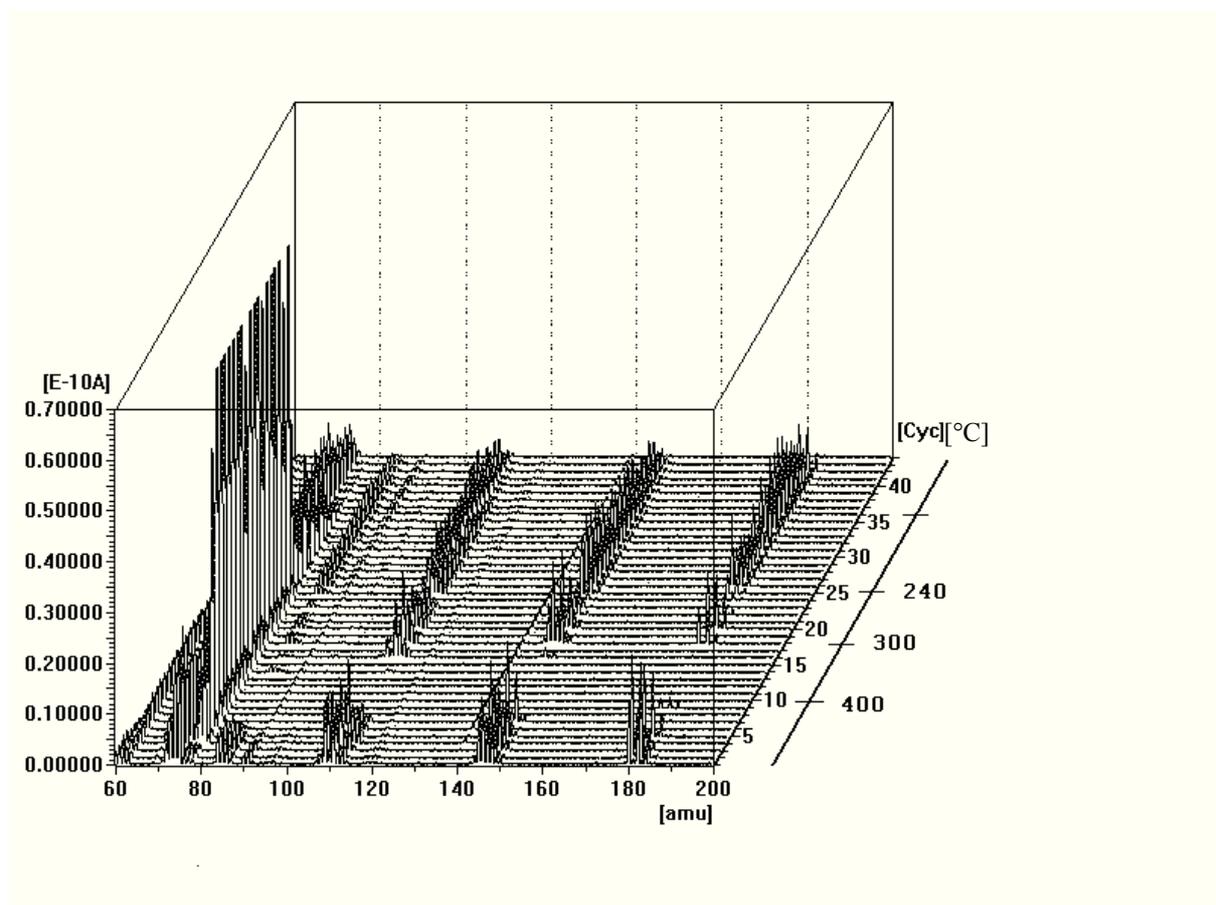


Abbildung 64: Dechlorierung von 1,2,4-Trichlorbenzol

Die Temperaturen zur Dechlorierung liegen in diesem Fall mit ca. 200°C etwas höher als bei den Chlorbenzol-Versuchen. Ein Grund dafür ist, daß die Versuche nur mit dem kleinen Reaktor durchgeführt wurden. Wegen des sich bewegenden Reaktors muß die Ofentemperatur höher sein, damit für die Aktivierung der Bindungsspaltung genügend Energie vorhanden ist. In Abbildung 65 ist wieder die vom kleinen Reaktor herrührende Wellenform der Kurven zu sehen.

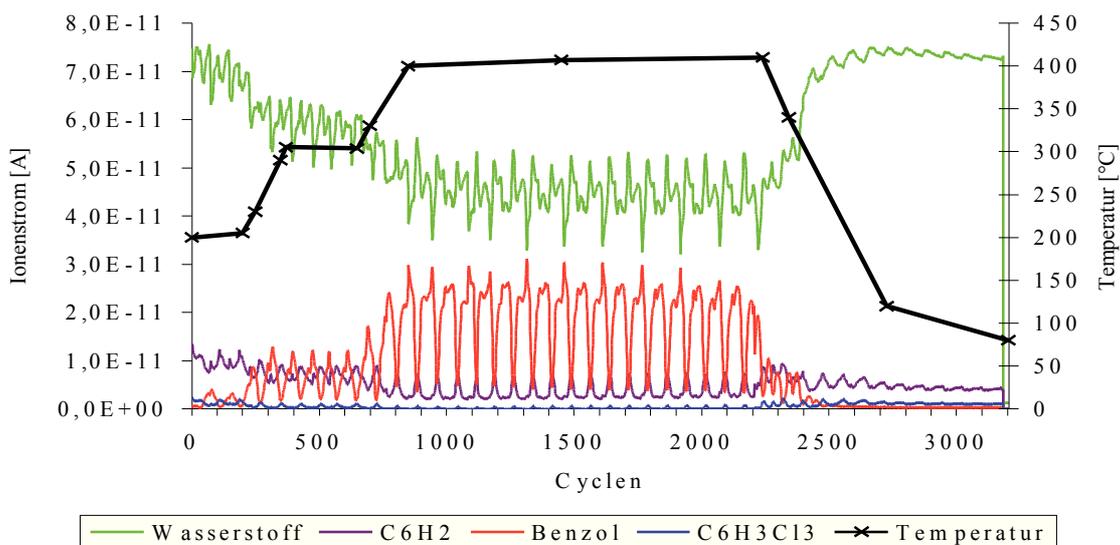
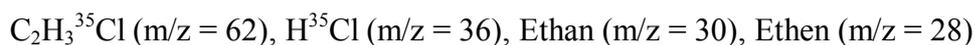


Abbildung 65: Dechlorierung von 1,2,4-Trichlorbenzol (MID) über Pd, kleiner Reaktor

5.7.1.3 Durchführung von Versuchen zur Dechlorierung von 1,2-Dichlorethan

Auch 1,2-Dichlorethan kann über Palladium in der Kapillare dechloriert werden. Die Verfolgung der Reaktion mit Hilfe des Massenspektrometers wird auch hier wieder ermöglicht durch das Auftreten charakteristischer Massenzahlen, die von den Reaktionsprodukten stammen:



Bei Ethen ergibt sich allerdings die Schwierigkeit, daß dessen Masse mit der von N_2 , das immer im Restgas vorhanden ist, und mit der von CO , das ebenfalls aus vorangehenden Versuchen mit CO_2 , wenn auch in geringen Mengen vorhanden sein kann, zusammenfällt und daher Veränderungen nur relativ schwer zu erkennen sind.

Am deutlichsten werden die Veränderungen an der Zunahme des HCl -Signales, die mit der

Abnahme der Intensität des C_2H_3Cl -Signales korreliert. Entweder ist C_2H_3Cl ein Produkt der Dechlorierung, nämlich Chlorethen, oder es stammt aus der Fragmentierung von 1,2-Dichlorethan. Daher ist schwer zu entscheiden, ob und bei welchen Temperaturen Chlorethen entsteht. Sichtbar wird allerdings die Abnahme von C_2H_3Cl , sowie die Zunahme von HCl, Ethan und Ethen bei Temperaturen $> 300\text{ }^\circ\text{C}$.

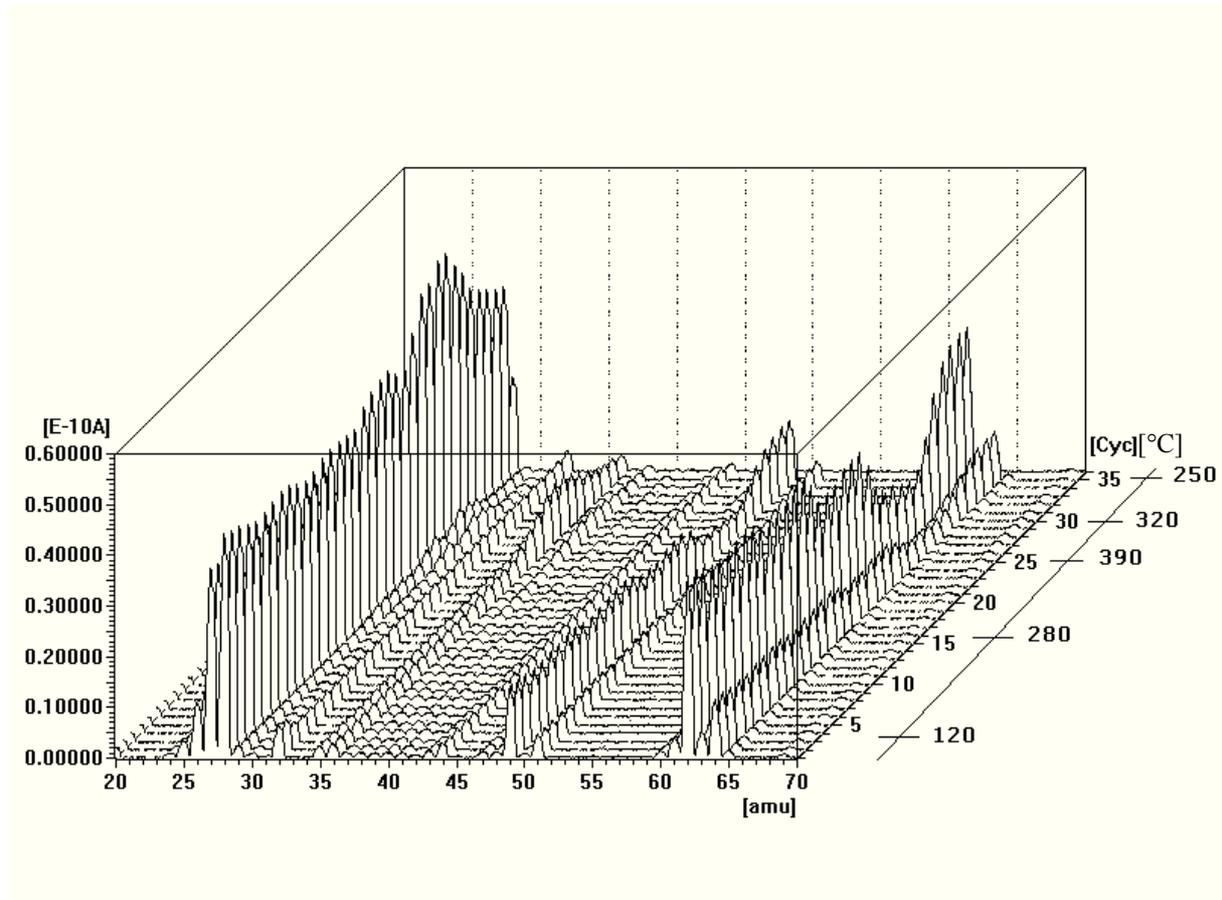


Abbildung 66: Dechlorierung von 1,2-Dichlorethan

Im Verlauf der Reaktion nimmt die Intensität des HCl-Peaks etwas ab, möglicherweise eine Folge zunehmender Desaktivierung der Oberfläche durch Bildung von Palladiumchlorid. Beim Abkühlen sinkt die HCl-Intensität, bei gleichzeitiger Zunahme von C_2H_3Cl . Dessen Intensität steigt, bis ca. $250\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht sind, und fällt bei niedrigeren Temperaturen ebenfalls ab. Oberhalb von $250\text{ }^\circ\text{C}$ überwiegt möglicherweise die Desorption, im niedrigeren Temperaturbereich dagegen die Adsorption von Chlorethan. Dadurch lassen sich die abnehmenden Intensitäten der Signale von Chlorethan und C_2H_3Cl in Abbildung 67 erklären. Das Signal von C_2H_3Cl ist in

diesem Fall ein Fragmentierungsprodukt von Chlorethan.

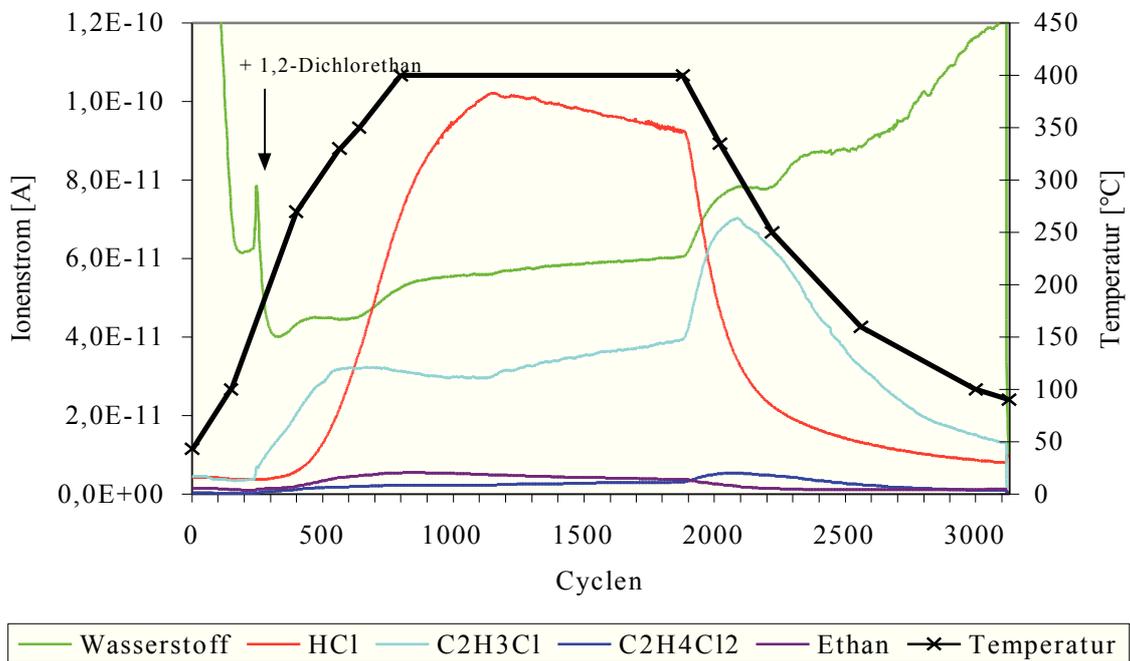


Abbildung 67: Dechlorierung von 1,2-Dichlorethan (MID)

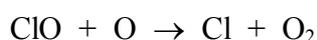
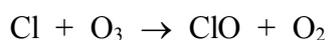
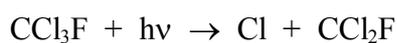
Der Versuch der Dechlorierung von Dichlormethan in der Kapillare war leider nicht erfolgreich. Es ergaben sich keine sichtbaren Veränderungen innerhalb der Spektren, die dafür gesprochen hätten, daß Chlor abgespalten worden bzw. daß Methan entstanden wäre.

5.7.2 Abbau von Chlorfluorkohlenwasserstoffen (CFC)

Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFC) sind chemisch und thermisch stabil, nicht entflammbar, nicht explosiv, von geringer Giftigkeit und haben nur eine kleine thermische Leitfähigkeit. Aufgrund dieser Eigenschaften finden CFCs auf vielen Gebieten Anwendung. Dabei ist der größte Bereich der der Kühlung bzw. der Kälteerzeugung. Darüber hinaus werden sie als Aufschäum-, Reinigungs- und Lösungsmittel eingesetzt.

Allerdings tragen die CFCs wesentlich zur Zerstörung der Ozonschicht und zur globalen Erwärmung,¹¹⁶ dem Treibhaus-Effekt bei,¹¹⁷ da die CFCs neben CO₂, N₂O, CH₄, O₃ und H₂O zu den Treibhausgasen in der Troposphäre zählen. Der Beitrag der CFCs zu der durch Menschenhand herbeigeführten globalen Erwärmung wird auf 25 % geschätzt.

Bereits in den siebziger Jahren erkannte man, daß Chloratome, die von langlebigen CFCs (Lebensdauer in der Atmosphäre: 60 - 400 Jahre) in der Stratosphäre durch kurzweilige UV-Strahlung der Sonne abgespalten werden, einen Zyklus der Ozon-Zerstörung initiieren.¹¹⁸



Seitdem wird versucht die Emission von CFC in die Stratosphäre zu verringern. Im Montreal-Protokoll, einem internationalen Vertrag unter Schirmherrschaft der Vereinten Nationen, wurde beschlossen, die CFC-Herstellung nach und nach abzubauen.¹¹⁹ Die Produktion der CFCs wurde daraufhin 1995 eingestellt. Aufgrund vorhandener Bestände und Altlasten wird der Eintrag in die Atmosphäre noch auf längere Sicht fortbestehen.

Die Vernichtung der CFCs gestaltet sich nicht einfach, da die Verbrennung zum einem sehr energieaufwendig ist, zum anderen dabei höchst toxische, halogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane entstehen.¹²⁰

So wie die große Bindungsstärke der C-F-Bindung von Perfluoralkanen und Chlorfluorkohlen-

¹¹⁶ a) W. Brune, *Nature* **1996**, 379, 486

b) J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, **1992**, 1, 221

¹¹⁷ C.Holden, *Science* **1992**, 255, 155

¹¹⁸ a) R.S.Stolarski, R.J.Cicerone, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1610

b) S.C.Wofsy, M.B.McElroy, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1582

c) J.E.Lovelock, R.J. Maggs, R.J.Wade, *Nature* **1973**, 241, 194

d) F.S.Rowland, M.J.Molina, *Rev. Geophys. Space Phys.* **1975**, 13,1

¹¹⁹ *Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer*, Final Act, UNEP, 1987; Revised, **1990**, London Amendment

¹²⁰ E.J.A.X. van de Sandt, *PhD-thesis*, Delft University of Technologie, **1997**

stoffen die Grundlage für bedeutende technologische Fortschritte bildete, so stellt ihr Abbau wegen der chemischen Stabilität der C-F-Bindung ein erhebliches Problem dar. Es gibt verschiedene Möglichkeiten die C-F-Bindung durch Elektronentransfer-Prozesse zu aktivieren (Tabelle 7).¹²¹

Tabelle 7: Abbau von CFC durch Aktivierung der C-F-Bindung

Edukte	Produkte	Bedingungen	Ref.
Perfluorocycloalkane	Perfluorarene	Benzophenon-Natrium-Radikal, RT	122
Perfluorocycloalkane	Perfluorarene	Titanocendifluorid, Al Zirconocendichlorid, Al	123
Perfluoralkane	Perfluoralkene	Decamethylferrocen, polares Lsgm., Li[O ₃ SCF ₃], hv, Zn	124
Chlorfluorkohlenstoff	C, CO ₂ , NaF, NaCl	Natriumoxalat, 270 °C	125
Chlorfluorkohlenstoff	C, CO ₂ , NaF, NaCl	H-ZSM5 (Zeolith), Natriumoxalat, 340 °C	126
Chlorfluorkohlenstoff	Kohlenwasserstoff	Natriumnaphtalenid, THF, 150 °C	127

Auf der Suche nach Alternativen zu Chlorfluorkohlenstoffen (CFC) haben Manzer und Rao¹²⁸ Hydrochlorfluorkohlenstoffe (HCFC) und Hydrofluorkohlenstoffe (HFC) als möglichen Ersatz für CFCs gefunden, da diese ähnliche Eigenschaften haben. Die Darstellung kann durch selektive katalytische Hydrogenolyse der CFCs geschehen. Chloratome werden selektiv durch Wasserstoff ersetzt. Als Katalysatoren können die Edelmetalle Pd, Pt, Rh, Ru und Ir auf Aktivkohle eingesetzt werden.

Im Gegensatz zu den CFC können die Ersatzstoffe schon in der unteren Atmosphäre abgebaut werden, da die HCFCs und HFCs Wasserstoffatome enthalten, an die ein Angriff durch OH-

¹²¹ G.C.Saunders, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2783

¹²² J.A.Marsella, A.G.Gilicinski, A.M.Coughlin, G.P.Pez, *J.Org.Chem.* **1992**, *57*, 2856

¹²³ J.L.Kiplinger, T.G.Richmond, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 1805

¹²⁴ a) J. Burdenuic, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *117*, 10119

b) J. Burdenuic, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2525

c) J. Burdenuic, R.H. Crabtree, *Organometallics* **1998**, *17*, 1582

¹²⁵ J. Burdenuic, R.H.Crabtree, *Science* **1996**, *271*, 340

¹²⁶ P.Wedlich, A.Rausch, *Abstract 8. YEER(Young Europeans' Environmental Research)-Wettbewerb, Leipzig, 1997*

¹²⁷ a) A.Oku, K.Kimura, M.Sato, *Chem. Lett.* **1988**, 1789

b) A.Oku, K.Kimura, M.Sato, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 1055

Radikale erfolgen kann. Die HCFCs werden allerdings nur übergangsweise eingesetzt werden, da sie Chloratome enthalten und damit doch noch die Möglichkeit der Ozon-Zerstörung besteht.¹²⁹

Eine wirkungsvolle, katalytische Zersetzung von CCl_4 , CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 , CHClF_2 und $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ wird durch Fe_2O_3 auf Aktivkohle mit Hilfe von Wasserdampf bei 570 – 860 K erreicht.¹³⁰

Neben der katalytischen Zersetzung gibt es noch die Möglichkeit der katalytischen Umwandlung (Tabelle 8).

Tabelle 8: Katalytische Umwandlung von 1,1,2-Trichlortrifluorethan (CFC 113)

Edukte	Produkte	Bedingungen	Ref.
CFC 113	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$	H_2 , NiO, Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 , 723 K	131
CFC 113	CO, CO_2 , HCl, HF	Zeolith, Wasserdampf, 623 K	132
CFC 113	Disproportionierung zu $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ und C_2ClF_5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	132
CFC 113	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$	H_2 , Pd, Pt, Ni, 420 K H_2 , Pt H_2 , Ni, 573 K	133

Die vielversprechendsten Metalle für die Dehalogenierung sind Pt und Pd, die einen Kompromiß zwischen Aktivität und Stabilität darstellen. Um Fluoralkane aus CFC zu produzieren, werden im allgemeinen Nickel oder Platin, abgeschieden auf Phosphat, bevorzugt.¹³⁴

Aber auch Pd basierend auf Kohlenstoff oder AlF_3 als Trägermaterialien ist ein guter Katalysator, um Fluoralkane in guten Ausbeuten zu erhalten.¹³⁵

¹²⁸ L.E.Manzer, V.N.M. Rao, *Adv.Catal.* **1993**, 39, 329

¹²⁹ A.R.Ravishankara, E.R.Lovejoy, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 2159

¹³⁰ S. Okazaki, A. Kurosaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1901

¹³¹ S.Tomioka, H.Kurokawa, W.Ueda, Y.Morikawa, T.Ikawa, *Prep. Fall Meet. Catal. Soc. Japan* **1989**, 3C31

¹³² M.Tajima, S.Kobayashi, M.Kimura, Y.Koinuma, R.Aizawa, S.Kushiyama, H. Oouchi, K.Mizuno, *30th Meet. Air Pollution Cont. Soc.* **1989**, 7321

¹³³ Y.Takita, H. Yamada, M. Hashida, T. Ishihara, *Chemistry Letters* **1990**, 715

¹³⁴ a) J.W.Clark, *U.S. Patent* 2,685,606 (**1954**)

b) L.E. Gardner, *U.S. Patent* 3,636,172 (**1972**)

c) J.A. Ward, *U.S. Patent* 3,927,131 (**1975**)

d) C.S. Kellner, V.N. Mallikarjuna, *U.S. Patent* 4,873,381 (**1989**)

¹³⁵ a) J.L. Darragh, *British Patent* 1,578,933 (**1980**)

b) C. Gervasutti, *Eur. Patent* 0,253,410 (**1987**)

c) V.N. Mallikarjuna, *U.S. Patent* 4,873,381 (**1989**)

d) Wiersma, A.; van de Sandt, E. J. A. X.; van Bekkum, H.; Makkee, M.; Moulijn, J. A., *Neth. Appl. NL*

Die Umsetzung von CF_2Cl_2 mit H_2 über „geträgerten“ Pd-Katalysatoren ergibt zwei Hauptprodukte: CH_2F_2 und CH_4 . Die Kinetik der Reaktion zeigt Hinweise auf eine Konkurrenz zwischen H_2 und CF_2Cl_2 um die Chemisorption auf aktive Stellen. Die Wechselwirkungen von Pd mit CF_2Cl_2 und H_2 sind von gleicher Größenordnung. Die Selektivität der Reaktion hängt nur in geringem Maße von der Partikelgröße ab, dennoch favorisieren größere Partikel die CH_2F_2 -Bildung. Im Gegensatz dazu spielt die Art des Trägermaterials eine große Rolle für die Selektivität. Die höchste Selektivität wird mit AlF_3 (81 % CH_2F_2) bei Temperaturen von 500 – 773 K erreicht. Der Grund dafür könnte die Bildung von AlF_x -Spezies ($x < 3$) an der Peripherie der Pd-Partikel sein, die damit eine Diffusion von Fluor oder Chlor in das Pd verhindern und für eine höhere Selektivität im Vergleich zu Pd/C sorgen.¹³⁶

Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial wird leicht deaktiviert. Die Desaktivierung der Metallteilchen des auf γ -Aluminiumoxid basierenden Pd-Katalysators geschieht durch Diffusion von Chlor und Fluor in Form von HF und HCl in die Pd-Kristallite während der Hydrogenolyse der CFC. Es erfolgt eine Halogenierung des Katalysators, so daß weniger Metallanteil für die dissoziative Chemisorption von H_2 und Chlorfluorkohlenstoff zur Verfügung steht. Deswegen wird ein Cokatalysator benötigt, der die Pd(0)-Funktion stabilisiert. Dafür geeignet ist Zink(II)oxid. Bei 623 K verläuft die Hydrogenolyse von 1,1,2-Trichlortrifluorethan mit einem Pd/ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit einer Umwandlungsrate von 90 %. Zugabe von Zn steigert die Verteilung von Pd-Metall-Partikeln und stabilisiert das Pd gegen die Bildung von Palladiumchlorid oder -fluorid. Die Lebensdauer kann damit um das Vierfache erhöht werden.¹³⁷

Untersuchungen zum Pd/ZnO-Verhältnis zeigen, daß für das Verhältnis 1:4 überwiegend H_3CCF_3 entsteht. Die Darstellung des Katalysators kann naßchemisch aus $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und ZnO erfolgen.¹³⁶

Ein Unterschied in der Selektivität bei vergleichbarer Aktivität ist auch bei Verwendung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu beobachten.¹³⁸ Bei der Hydrodehalogenierung von CCl_2F_2 über Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsteht selektiv mehr CH_2F_2 als über Pd verteilt auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dies liegt an der größeren Porosität von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bei dem noch die weiterführende Reaktion zu Methan auftritt. Nach einer Vorbehandlung bei hohen Temperaturen werden auch die Poren beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kleiner, die Selektivität zu CH_2F_2 steigt an.

94,01574 (1994)

¹³⁶ B.Coq, J.M. Cognion, F. Figuéras, D. Tournigant, *J. Catal.* **1993**, *141*, 21

¹³⁷ a) M.J.Sweetman, J.Thomson, *J.Chem.Soc., Chem. Comm.* **1994**, 2385

b) S. P.Scott, M. Sweetman, J. Thomson, A. G. Fitzgerald, E. J. Sturrock, *J.Catal.* **1997**, *168*, 501

¹³⁸ W.Juszczuk, A.Malinowski, M.Bonarowska, Z.Karpinski, *Pol. J. Chem.* **1997**, *71*, 1314

Neben reinen Pd-Katalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien gibt es auch bimetallische Katalysatoren. So gelingt die Umwandlung von Dichlordifluormethan über Pd, PdK, PdFe, PdCo and PdAg mit Graphit als Trägermaterial im Temperaturbereich von 413 – 473 K zu CH_2F_2 und Methan.¹³⁹

Auch Metallcarbide katalysieren die Dehalogenierung von CCl_2F_2 . Die Aktivität ist vergleichbar mit der von Pd-Katalysatoren, allerdings sinkt sie im Verlauf der Reaktion aufgrund von Kohlenstoffablagerungen.¹⁴⁰

Eine ganz andere Art der Dehalogenierung ist die Photoreduktion von 1,1,2-Trichlortrifluorethan initiiert durch TiO_2 -Partikel. Die reduktive Enthlogenierung wird durch Belichten von luftfreier Titandioxid-Suspension erreicht, die Formiat-Ionen enthält. Dabei entstehen Chlorid-Ionen und 1,2-Dichlortrifluorethan als Hauptprodukte. Die Reaktion verläuft über einen Radikal-Kettenmechanismus an dem CFC und Formiationen an der Oxidoberfläche beteiligt sind.¹⁴¹

5.7.2.1 Enthlogenierung von 1,1,2-Trichlortrifluorethan in der Kapillare

Abbildung 68 zeigt das Massenspektrum von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan mit den Fragmenten $\text{C}_2^{35}\text{Cl}_2\text{F}_3$ $m/z = 151$, $\text{C}_2^{35}\text{ClF}_3$ $m/z = 116$, $\text{C}^{35}\text{Cl}_2\text{F}$ $m/z = 101$, $\text{C}^{35}\text{ClF}_2$ $m/z = 85$, C^{35}ClF $m/z = 66$, ^{35}Cl $m/z = 35$ und CF $m/z = 31$. Charakteristisch ist die entsprechende Isotopenverteilung.

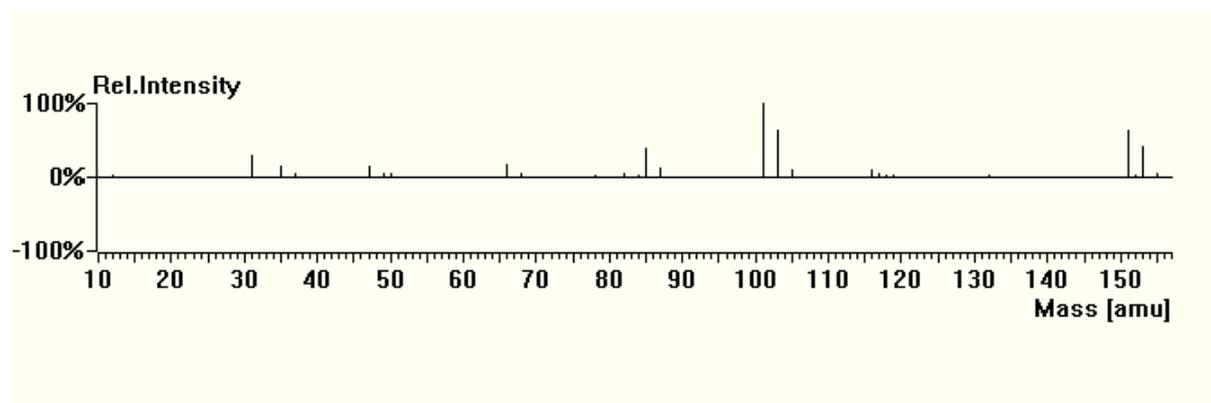


Abbildung 68: Massenspektrum von CFC113

¹³⁹ B.Coq, S.Hub, F.Figueras, D.Tournigant, *Appl. Catal.* **1993**, *A* 101, 41

¹⁴⁰ Dhandapani, B.; Oyama, S. T., *Catal. Lett.* **1995**, *35*, 353

¹⁴¹ S. Weaver, G. J. Mills, *Phys.Chem. B* **1997**, *101*, 3769

Im nachfolgenden werden einige Versuche beschrieben, 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan in mit Pd oder Rh beschichteten Kapillaren zu enthalogenieren. Am deutlichsten lassen sich die Reaktionen über die Veränderungen in den Intensitäten von HCl ($m/z = 36$) verfolgen. Aber auch andere Fragmente entstehen bei den Reaktionen, wenn auch die Intensitäten relativ gering sind:

$C_2H_2^{35}ClF_3$ ($m/z = 118$), $C_2^{35}ClF_2$ ($m/z = 97$) aus $F_2C=C^{35}ClF$ oder $C_2H_2^{35}ClF_3$, $F_2C=CFH$ ($m/z = 82$) und daraus C_2F_2H ($m/z = 63$)

Pd-beschichtete Kapillaren

Bei der mit Pd-beschichteten Kapillare sind die Veränderungen im Spektrum am wenigsten wahrnehmbar (Abbildung 69). Erst Oberhalb von 500 °C steigt die Intensität von HCl etwas an. Andere Reaktionsprodukte sind in den Spektren nicht zu erkennen.

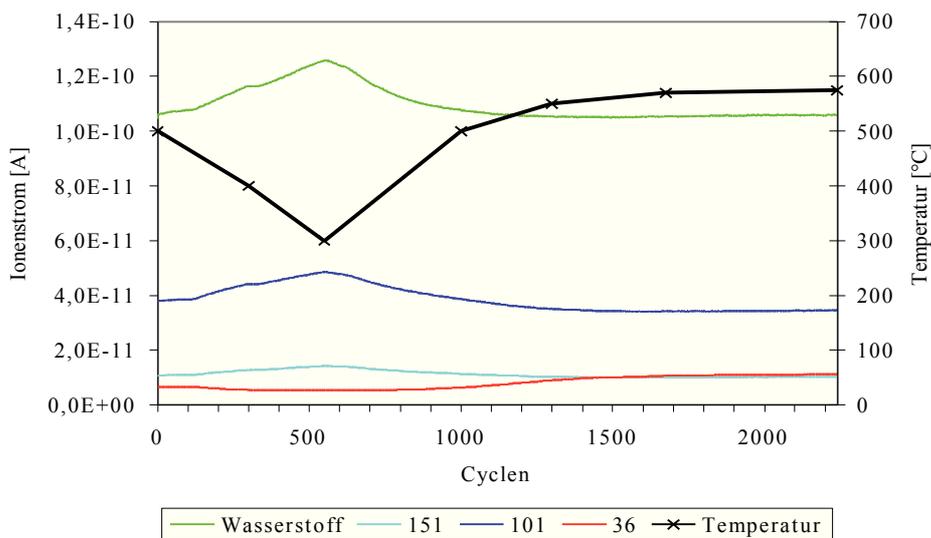


Abbildung 69: MID-Spektrum der Enthalogenierung von 1,1,2-Trichlortrifluorethan über Pd mit dem großen Ofen ($C_2^{35}Cl_2F_3$ $m/z = 151$, $C^{35}Cl_2F$ $m/z = 101$, $H^{35}Cl$ $m/z = 36$)

Pd/TiO₂-beschichtete Kapillaren

Pd/TiO₂ beschichtete Kapillaren zeigen einen wesentlich anderen Reaktionsverlauf als nur mit Pd beschichteten Kapillaren.

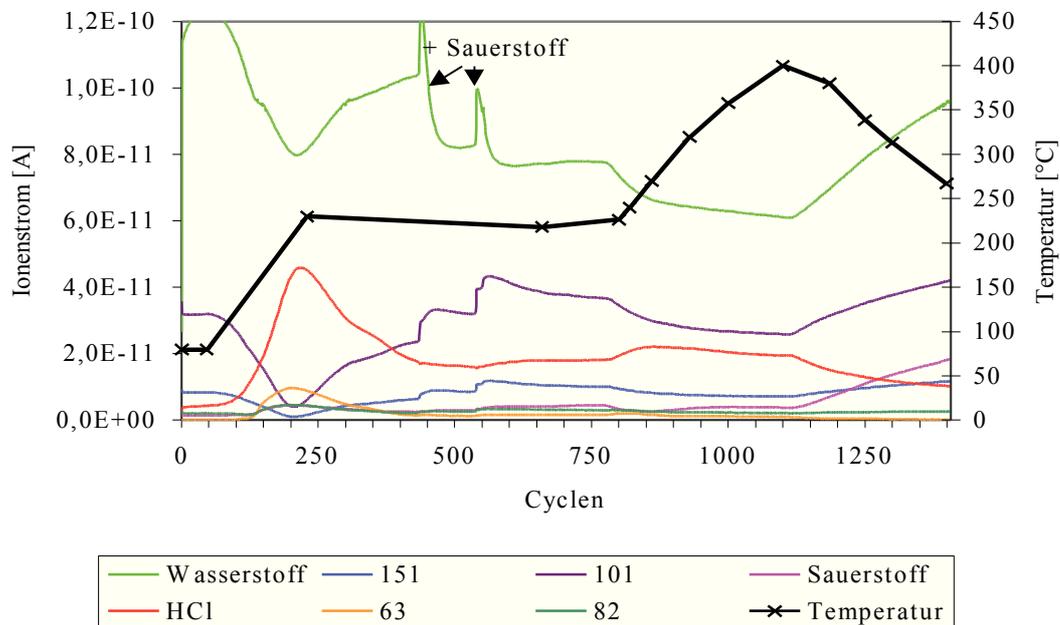


Abbildung 70: Enthlogenierung von CFC113, Pd/TiO₂ (C₂³⁵Cl₂F₃ m/z = 151, C³⁵Cl₂F m/z = 101, F₂C=CFH m/z = 82, C₂F₂H m/z = 63)

Bei ca. 200 °C ist zunächst ein Anstieg der Intensitäten des m/z-Wertes von HCl bei entsprechender Abnahme der Intensitäten der vom CFC113 stammenden Fragmente zu beobachten. Gleichzeitig steigen die Peaks mit den Massenzahlen m/z=82 und m/z=63, die von 1,1,2-Trifluorethen stammen können, was bedeutet, daß eine vollständige Dechlorierung der Verbindung möglich ist. Allerdings nehmen die Intensitäten dieser Massen nach einem kurzen Zeitraum wieder ab und steigen auch bei Temperaturerhöhung nur unwesentlich an (Abbildung 70). Das spricht dafür, daß die aktiven Stellen auf dem Katalysator relativ schnell blockiert sind, entweder durch Reaktion des Chlorids mit Pd oder TiO₂, oder durch Absorption oder Ablagerungen von Reaktionsprodukten auf der Oberfläche.

Auf alle Fälle scheint Titandioxid als Träger für Pd eine wichtige Rolle in diesem Prozeß zu spielen, da der Verlauf mit Pd allein ein wesentlich anderer ist. In nur mit TiO₂ beschichteten Kapillaren konnten keine Reaktionen festgestellt werden.

Durch eine der Reaktion folgende Oxidation kann die ursprüngliche Aktivität der Kapillare wiederhergestellt werden. Aber auch die stete Zufuhr von Sauerstoff während der Reaktion

ermöglicht eine Erneuerung der Aktivität (Abbildung 71), wodurch wieder mehr HCl und 1,1,2-Trifluorethen entsteht. Die Temperatur zur Enthlogenierung von CFC113 liegt in einem Bereich von 200 °C aufwärts.

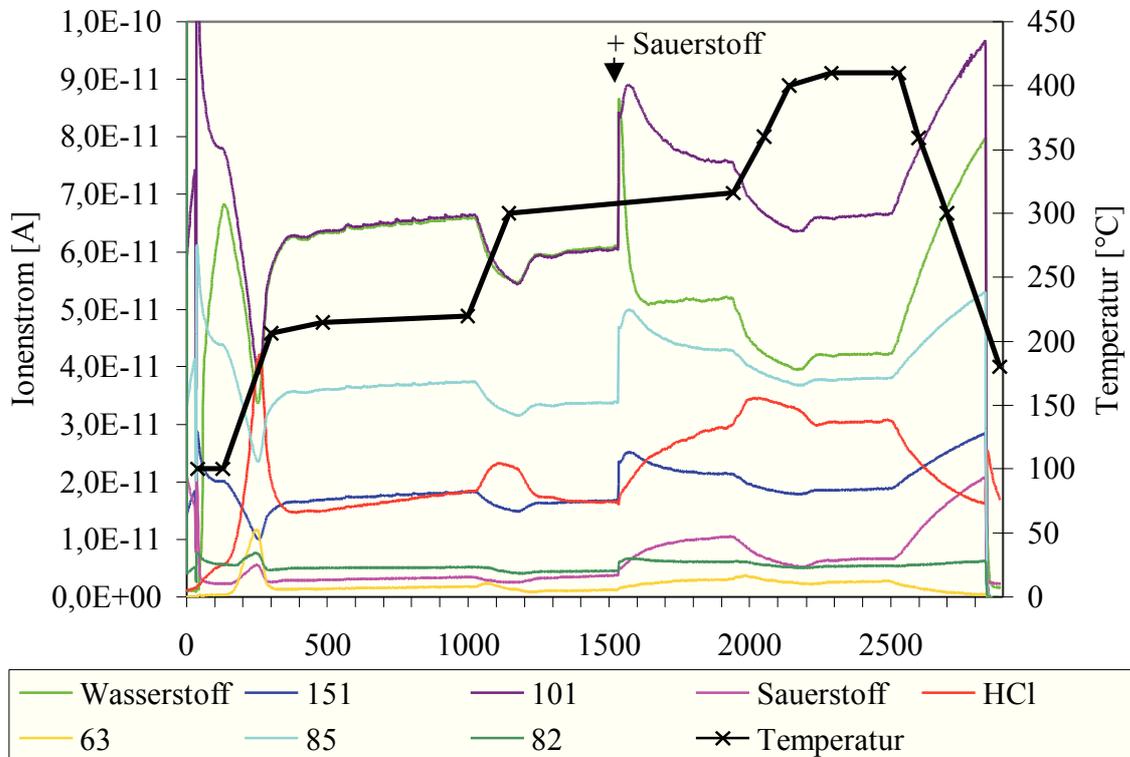


Abbildung 71: Enthlogenierung von CFC 113, Pd/TiO₂ (C₂³⁵Cl₂F₃ m/z = 151, C³⁵Cl₂F m/z = 101, C³⁵ClF₂ m/z = 85, F₂C=CFH m/z = 82, C₂F₂H m/z = 63)

Rh-beschichtete Kapillaren

Rhodium-beschichtete Kapillaren zeigen ein etwas anderes Verhalten als die mit Pd beschichteten. Die Temperatur, bei der die Enthlogenierung beginnt, liegt zwar ebenfalls bei 200 °C, allerdings entstehen andere Reaktionsprodukte: C₂H₂³⁵ClF₃ mit m/z = 118 und ein Fragment mit der Masse m/z = 97. C₂³⁵ClF₂ stammt von F₂C=C³⁵ClF oder C₂H₂³⁵ClF₃ (Abbildung 72). Das bedeutet, daß im Gegensatz zur Dechlorierung über Pd oder Pd/TiO₂ die Dechlorierung auf Rh nicht vollständig verläuft und bei Temperaturen oberhalb ca. 200 °C ein monochloriertes Produkt entsteht (Abbildung 74), dessen Anteil gemessen an den übrigen Intensitäten gering ist. Auffällig ist, daß die Intensität des Eduktsignales relativ groß ist; damit ist zu vermuten, daß der Hauptteil des Eduktes nicht reduktiv abgebaut wird.

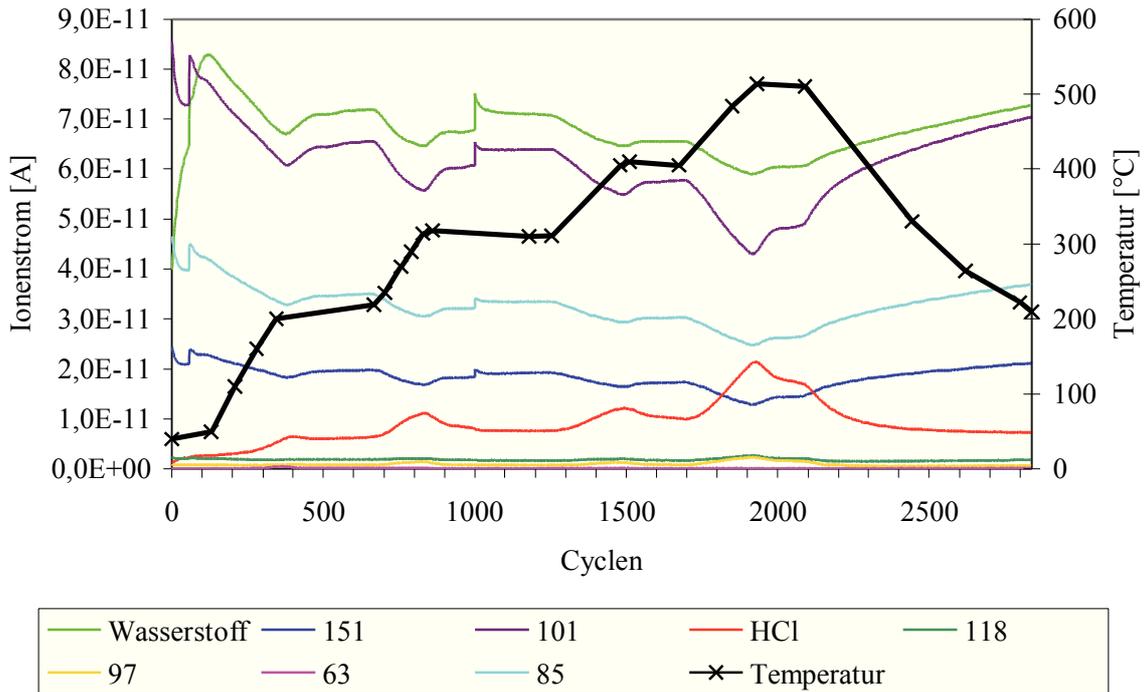


Abbildung 72: Enthalignerung von CFC113 über Rh (Plasmaabscheidung, MID, $C_2^{35}Cl_2F_3$ $m/z = 151$, $C_2H_2^{35}ClF_3$ $m/z = 118$, $C_2^{35}ClF_2$ $m/z = 97$, $C^{35}Cl_2F$ $m/z = 101$, $C_2^{35}ClF_2$ ($m/z = 97$) $C^{35}ClF_2$ $m/z = 85$, C_2F_2H $m/z = 63$)

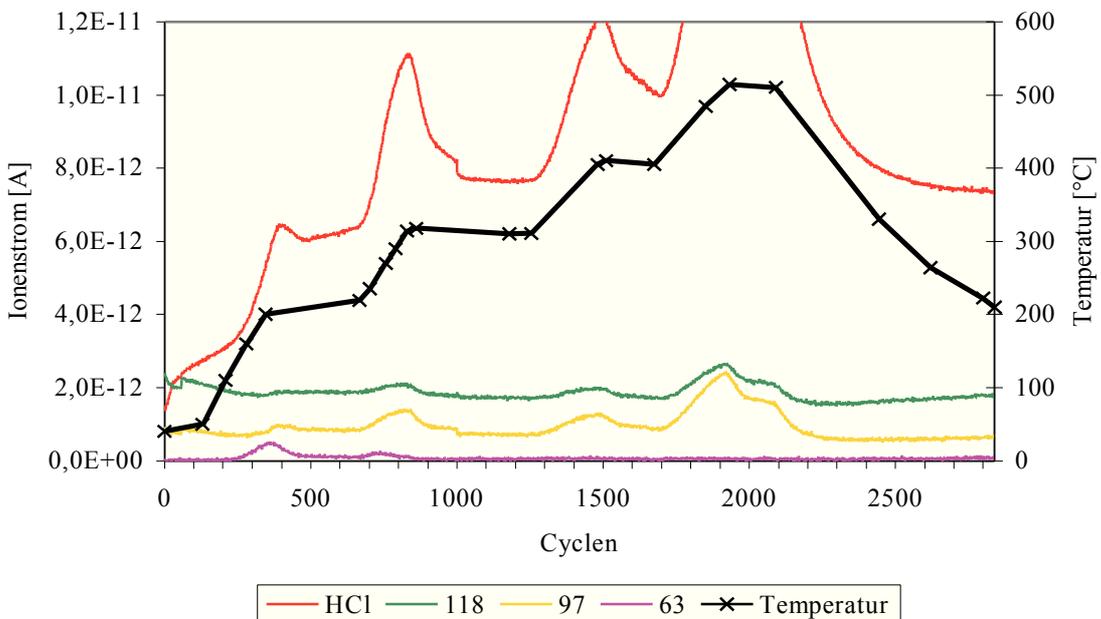


Abbildung 73: Enthalignerung von CFC 113 über Rh (MID, vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 72 zur Verdeutlichung der m/z -Werte 63, 97 und 118)

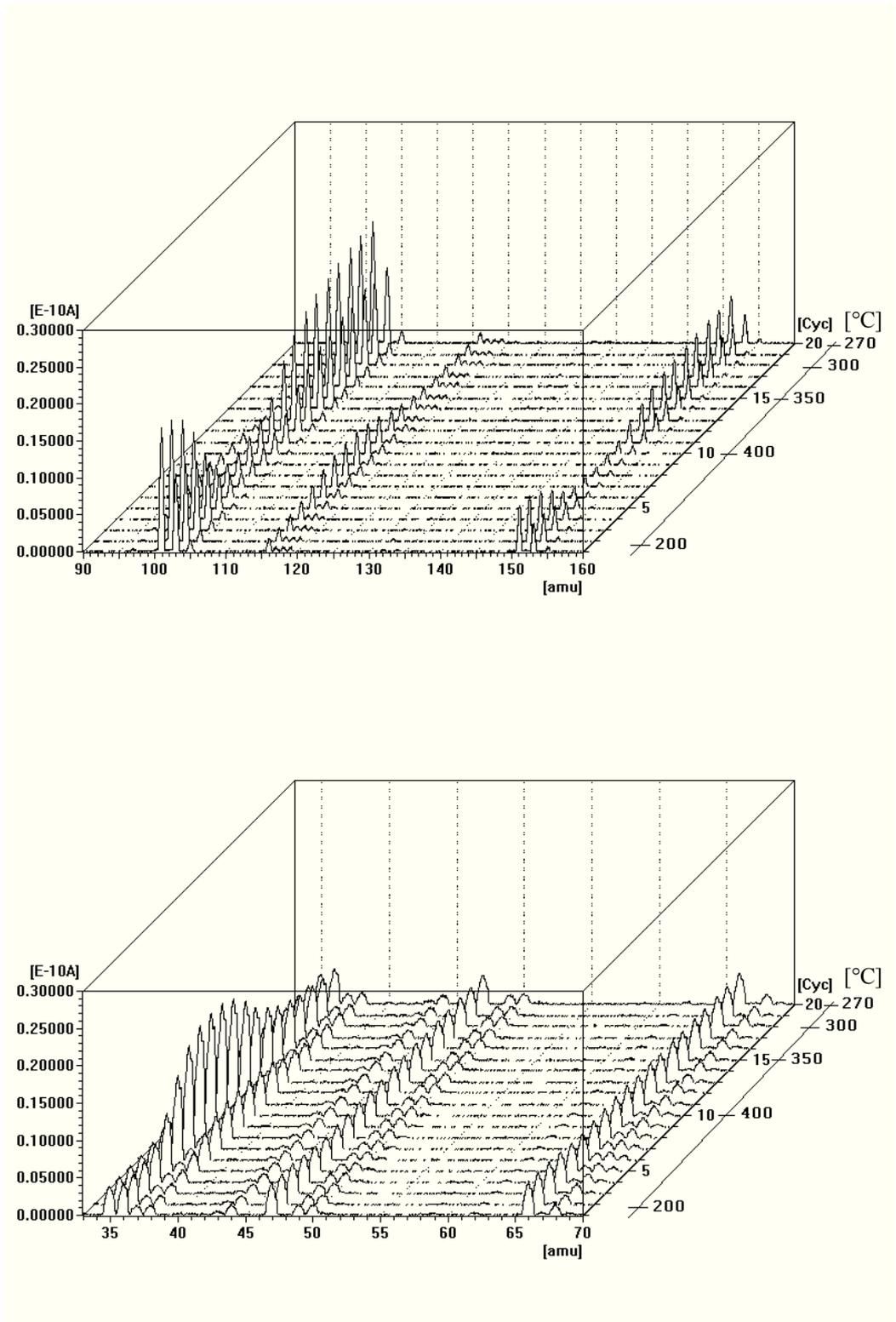


Abbildung 74: Entholgnierung von CFC113 über Rh

Rh/ TiO₂-beschichtete Kapillaren

Der Versuch der Enthalogenerung von CFC113 über Rh auf TiO₂ bietet ein ähnliches Bild, wie über Rh ohne Trägermaterial. Es entstehen die gleichen Fragmente, C₂H₂³⁵ClF₃ (m/z=118) und C₂³⁵ClF₂ (m/z=97), im gleichen Temperaturbereich oberhalb von ca. 200 °C. Auch die Intensitäten sind ähnlich (Abbildung 75). Das TiO₂ scheint in diesem Fall, im Gegensatz zum Pd, keinen Einfluß zu haben.

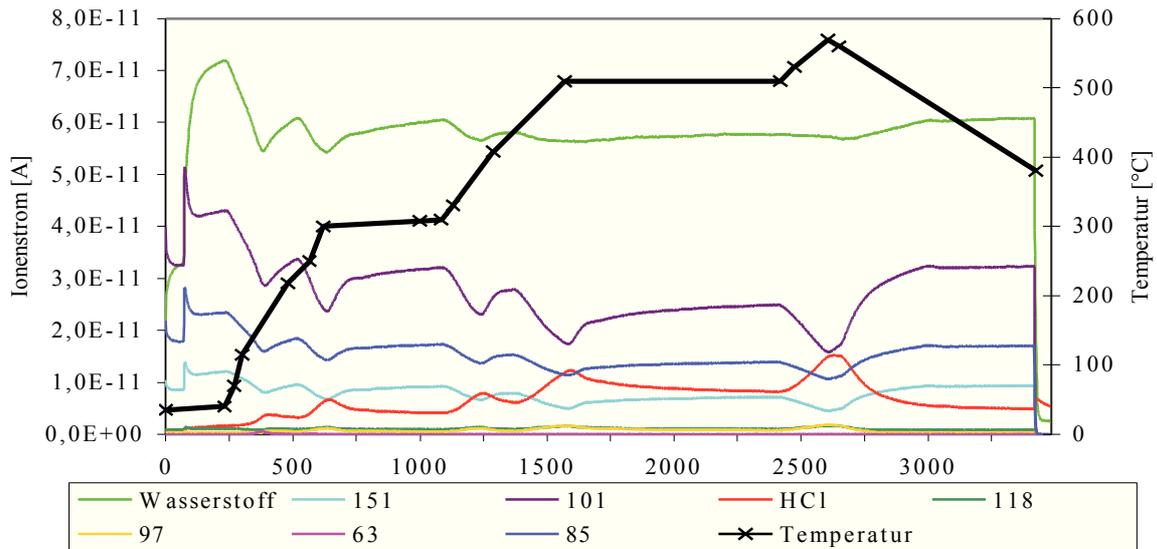


Abbildung 75: Enthalogenerung von CFC113 über Rh/TiO₂ (MID, C₂³⁵Cl₂F₃ m/z = 151, C₂H₂³⁵ClF₃ m/z = 118, C₂³⁵ClF₂ m/z = 97, C³⁵Cl₂F m/z = 101, C₂³⁵ClF₂ (m/z = 97) C³⁵ClF₂ m/z = 85, C₂F₂H m/z = 63)

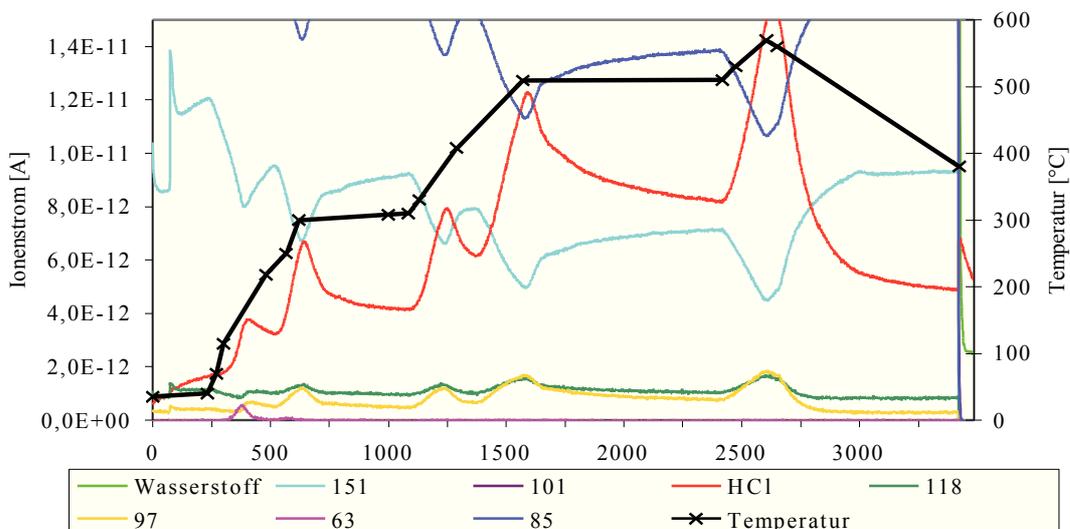


Abbildung 76: Enthalogenerung von CFC113 über Rh/TiO₂ (Ausschnittsvergrößerung)

5.7.3 Die Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen

Die heterogene katalytische Oxidation von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) ist ein wichtiges und viel untersuchtes Gebiet.¹⁴² Die katalytische Oxidation, sowohl die partielle als auch die vollständige, ist ein wichtiger Prozeß für Reaktionen wie die partielle Oxidation von Ethylen und Propylen, die Maleinsäureanhydrid Produktion, die Produktion von Schwefelsäure und die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Abgaskatalysatoren.¹⁴³

Die Unterschiede zwischen der gezielten Oxidation in kommerziellen Prozessen und der vollständigen Oxidation von VOCs zu CO₂ und H₂O liegen in den Konzentrationen der Reaktanden, in der Temperatur, in der Art des Katalysators und der Art der zu oxidierenden Verbindungen. Die vollständige Oxidation von VOCs zu CO₂ findet bei sehr geringen Konzentrationen (oftmals < 1000 ppm), mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Sauerstoff statt. Flüchtige organische Verbindungen (VOCs) werden bei vielen industriellen Prozessen und in Verbrennungsmotoren freigesetzt und die Kontrolle über die Emissionen der VOCs wird durch die thermische Verbrennung zu CO₂ und H₂O erreicht.

Die katalytische Verbrennung schafft die Umwandlung zu über 99 % bei Temperaturen von 673 – 773 K, während eine thermische Verbrennungsanlage bei 973 – 1473 K arbeitet.

Anwendungen der katalytischen Oxidation bei niedrigen Temperaturen sind, z.B. die Entfernung von Benzindämpfen, Kontrolle über die Dämpfe bei der Herstellung von Polymeren und die Kontrolle über freiwerdende Gerüche bei der Lebensmittelherstellung und der Abwasserbeseitigung.

Alle Anwendungen haben den Zweck, Kontaminationen an Kohlenwasserstoffen aus einem Prozeßgas zu entfernen, bevor es in die Atmosphäre entlassen wird. Die katalytische Oxidation ist hierbei ein praktisches Mittel, die Emissionskosten zu reduzieren, wenn die Alternative die Verbrennung ist. Diese ist zum einen mit hohen Energiekosten verbunden, zum anderen mit Adsorptions- und/oder Absorptionssystemen, in denen sich giftigen Substanzen anreichern, die nachträglich unter zusätzlichen Kosten vernichtet werden müssen.

Der Katalysator in Automobilen besteht normalerweise aus Pt/Pd und etwas Rh auf einem keramischen Träger. Er muß für eine Reihe von Reaktionen geeignet sein, um Emissionen zu reduzieren; darunter fallen die CO-Oxidation, Kohlenwasserstoff-Oxidation, und die NO_x-

¹⁴² J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 2165

¹⁴³ C.N. Satterfield, *Heterogenous Catalysis in Practise*, McGraw-Hill, New York, **1980**

Reduktion (sog. Drei-Wege-Katalysator). Der typische Temperaturbereich liegt zwischen 400 – 600 °C.

Als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen werden Metalloxide der Gruppen 3-12 des Periodensystems und die Edelmetalle Pt, Pd, Ag und Au verwendet. Die Metalloxide zeichnen sich durch eine hohe Elektronenmobilität und positive Oxidationszustände aus. Sie sind im allgemeinen weniger aktiv als Edelmetalle auf Trägermaterialien, dafür aber eher resistent gegenüber Katalysatorgiften.

Die Oxidation von flüchtigen organischen Verbindungen (Methanol, Ethanol, Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure) kann auf Al_2O_3 , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren erfolgen.¹⁴⁴ Die VOCs adsorbieren auf dem Al_2O_3 -Träger von $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und zersetzen sich während der Oberflächendiffusion zum Pd. Reaktionen auf Pd sind meistens Dehydrogenierungen und erfolgen schneller auf Pd als auf Al_2O_3 . Zum Pd hin diffundierende VOCs reagieren mit adsorbiertem Sauerstoff zu CO_2 und H_2O schneller als auf Al_2O_3 . Auf PdO ist der Gittersauerstoff reaktiv. Die Reaktionstemperaturen liegen hierbei mit 400 – 450 K um 100 K höher als auf $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Auch in mit Pd beschichteten Kapillaren gelingt die Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser. Bei zu hoher Kohlenwasserstoffkonzentration passiert, abhängig von der Sauerstoff-Konzentration, viel Edukt die Kapillare, ohne zu reagieren (Abbildung 77).

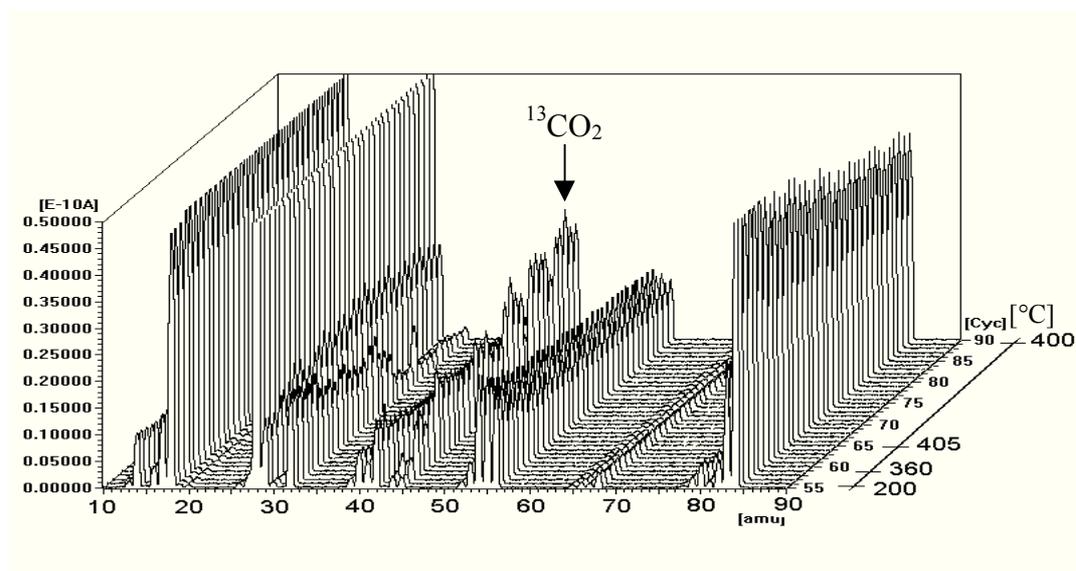


Abbildung 77: Oxidation von ^{13}C -Benzol über Pd

Daß das entstehende Kohlendioxid nicht von Verunreinigungen in der Schicht aus dem CVD-

¹⁴⁴ E.M.Cordi, J.L.Falconer, *J.Catal.* **1996**, *162*, 104,

Prozeß stammt, läßt sich zeigen, indem ^{13}C angereichertes Benzol verwendet wird. Daraus ergibt sich dann $^{13}\text{CO}_2$ mit der Masse $m/z = 45$ und kann somit von CO_2 ($m/z = 44$), stammend aus Ligandenfragmenten aus der Schicht, unterschieden werden (Abbildung 78). Die Wellenform der Spektren resultiert aus der Verwendung des kleinen Reaktors. An den Stellen der Kapillare, an denen die Aktivität nicht so groß ist, hat das Spektrum für $^{13}\text{CO}_2$ ein Minimum. Im Bereich der Cyclen 2000 - 3000 wurde die Geschwindigkeit des Wagens, mit dem der Reaktor bewegt wird variiert.

Die Temperaturen, bei denen die Oxidation stattfindet, liegen im Bereich von 300 – 400 °C.

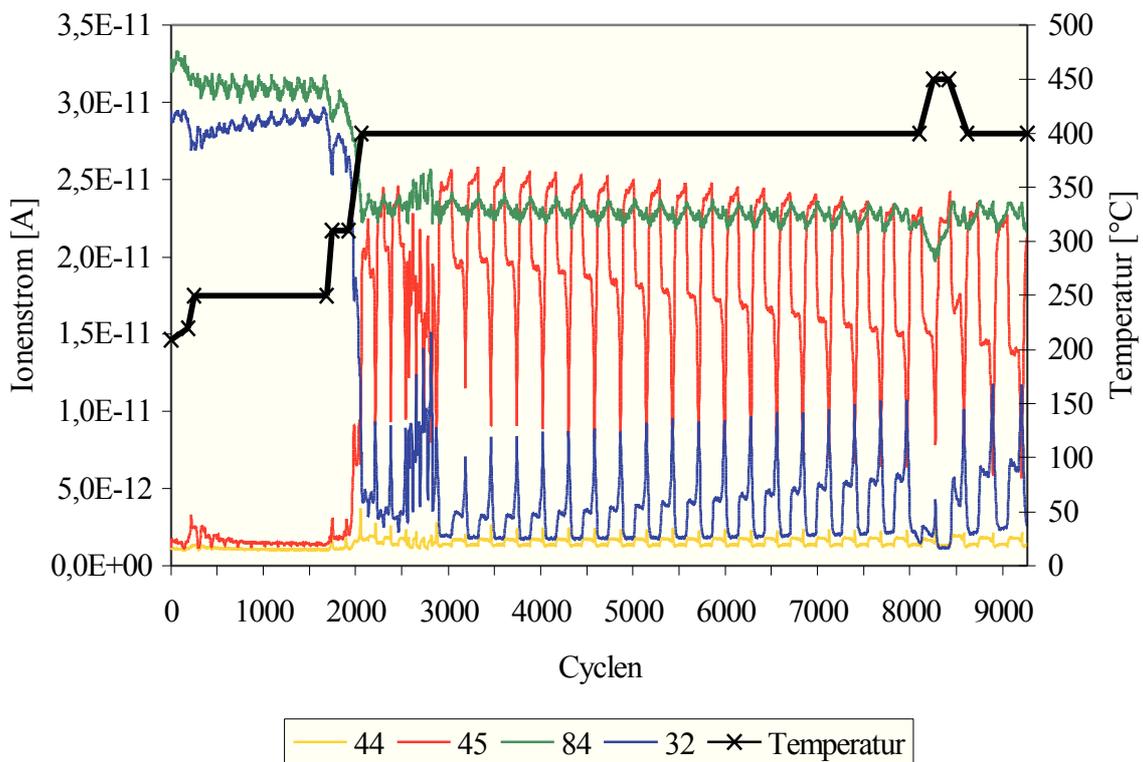


Abbildung 78: Oxidation von ^{13}C -Benzol über Pd (MID, m/z -Werte für O_2 : 32; CO_2 : 44; $^{13}\text{CO}_2$: 45; $^{13}\text{C}_6\text{H}_6$: 84)

Die Oxidation von Toluol ($m/z = 91$) über Pd zu CO_2 läuft in einem ähnlichen Temperaturbereich ab (ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$, Abbildung 79).

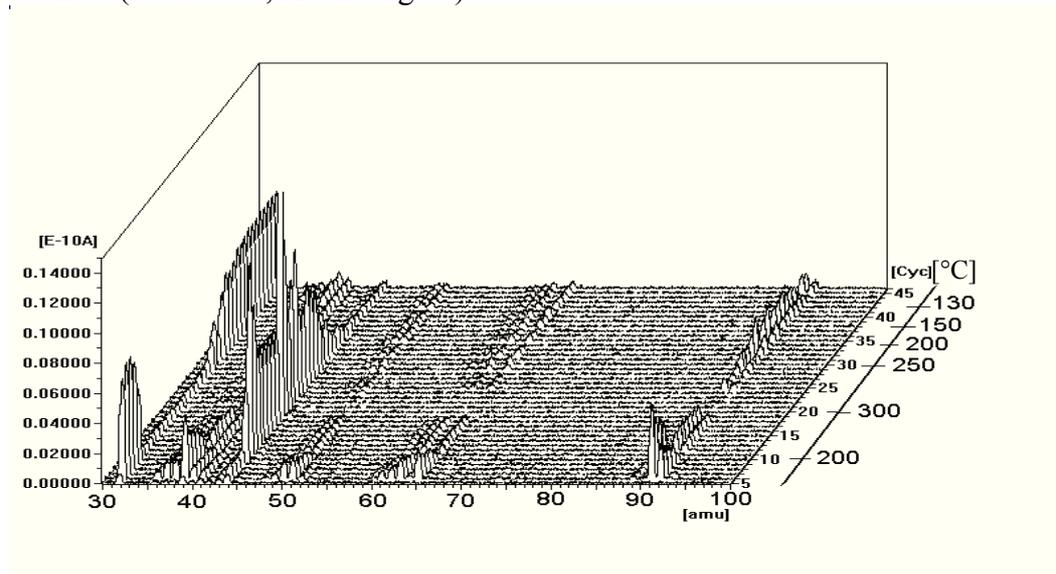


Abbildung 79: Oxidation von Toluol über Pd

Im Falle von Toluol ist auch gut zu sehen, daß viel Kohlenwasserstoff während der Reaktion auf der Oberfläche adsorbiert wird (Abbildung 80). Nachdem das System evakuiert worden ist, entsteht bei erneuter Zugabe von Sauerstoff Kohlendioxid, ohne daß Toluol im Reaktionsraum zugegen ist. Die hohe Konzentration von CO_2 stammt von auf der Oberfläche adsorbiertem Toluol. Sie nimmt im Laufe der Zeit ab, wenn mehr und mehr adsorbierter Kohlenwasserstoff von der Oberfläche abgebrannt wird.

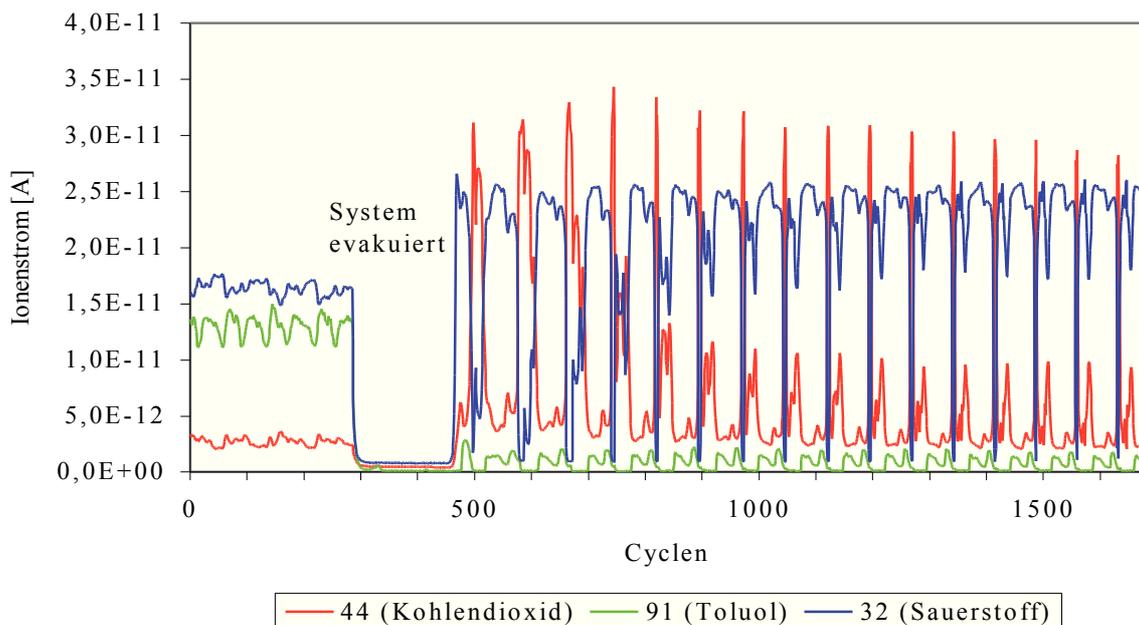


Abbildung 80: Oxidation von Toluol über Pd bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ (MID)

Auch die Oxidation von aliphatischen Verbindungen, wie in diesem Fall Hexan, kann in der Kapillare durchgeführt werden (Abbildung 81).

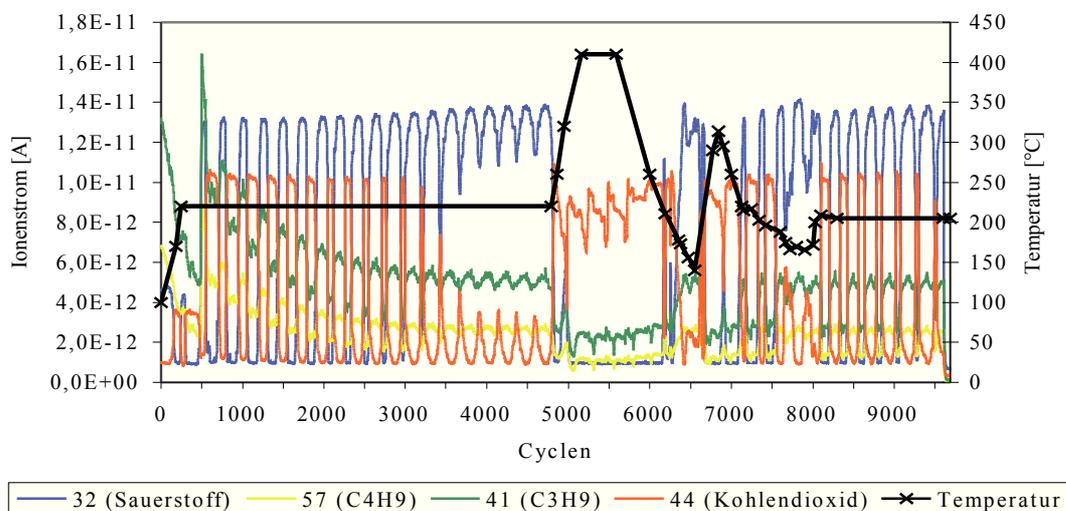


Abbildung 81: Oxidation von Hexan über Pd (MID)

Die Massen von Hexan ($m/z = 86$) und die daraus resultierenden Fragmente C_4H_9 ($m/z = 57$) und C_3H_5 ($m/z = 41$) können im Massenspektrum verfolgt werden.

Auch hier liegen der Temperaturen zur Verbrennung von Hexan bei 300 – 400 °C. Bei 400 °C wird sämtlicher Sauerstoff zur Oxidation verbraucht. Dies stellt die optimale Temperatur der Hexanoxidation dar. Die Intensitäten für die Fragmente von Hexan liegen bei einem Minimum. Im Bereich von 220 °C ist zunächst erst eine relativ hohe Aktivität festzustellen, die im Laufe der Zeit nachläßt. Das kann mit der Adsorption des Kohlenwasserstoffs auf der Oberfläche zusammenhängen. Die aktiven Stellen werden blockiert und die Temperaturen sind nicht so hoch, daß der Sauerstoff mit den kohlenstoffhaltigen Spezies reagiert. Dies tritt bei Temperaturen > 300 °C ein.

In mit Rhodium beschichteten Kapillaren laufen die Reaktionen ganz ähnlich ab. Oberhalb von 300 °C beginnt die Oxidationsreaktion von Hexan mit Sauerstoff zu Kohlendioxid (Abbildung 82). Bei ca. 350 °C wird sämtlicher Sauerstoff verbraucht.

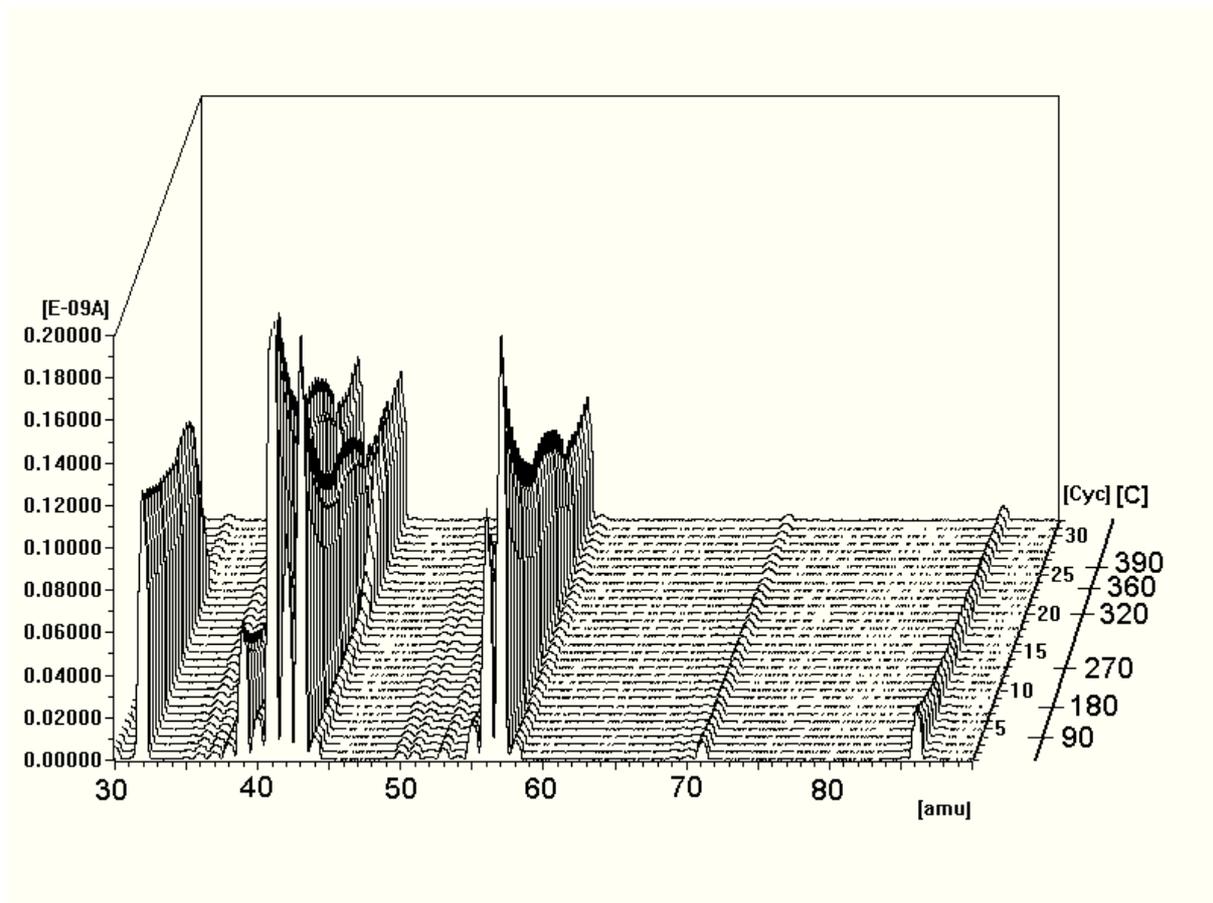


Abbildung 82: Oxidation von Hexan über Rh

In Abbildung 83 wird zudem gut die Bildung von Wasser deutlich, die die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen begleitet. Bei ca. 250 °C sinkt die Intensität der CO₂-Linie auf ein Minimum, die des Wassers sinkt nicht soweit, da immer eine gewisse Restfeuchte in der Anlage vorhanden ist.

Interessant ist die Bildung von Wasserstoff oberhalb von 350 °C, die auch bei Pd beschichteten Kapillaren festzustellen ist, allerdings nicht so deutlich.

Bei der Adsorption von Hexan auf der Oberfläche entsteht Wasserstoff durch Dehydrogenierung zu Hexen. Dabei wird Wasserstoff freigesetzt. Dieser taucht wiederum nur im Spektrum auf, weil nicht genügend Sauerstoff zur Bildung von Wasser im Reaktionsraum vorhanden ist. Dieser reagiert vorher zu Kohlendioxid.

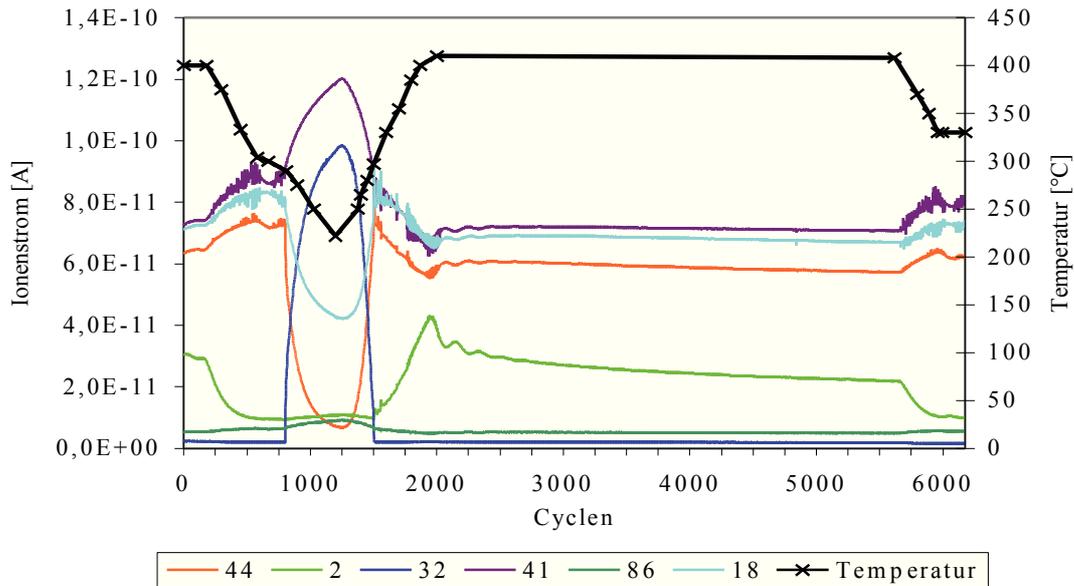


Abbildung 83: Oxidation von Hexan über Rh (MID, m/z-Werte: 44: CO_2 ; 2: H_2 ; 32: O_2 ; 41: C_3H_5 ; 86: C_6H_{14} ; 18: H_2O)

Auch ^{13}C -Benzol verhält sich über Rhodium wie über Palladium (Abbildung 84). Bei ca. 250°C verbrennt es mit Sauerstoff zu $^{13}\text{CO}_2$ ($m/z=45$). Die Intensität von Sauerstoff befindet sich bei diesen Temperaturen auf einem Minimum. Benzol lagert sich auf der Oberfläche an. Deutlich wird dies nach Abpumpen des Benzols aus dem System und erneuter Zugabe von Sauerstoff. Es bildet sich bei ca. 300°C Kohlendioxid, und zwar solange bis die Oberfläche wieder frei ist und die Ablagerungen verbrannt sind.

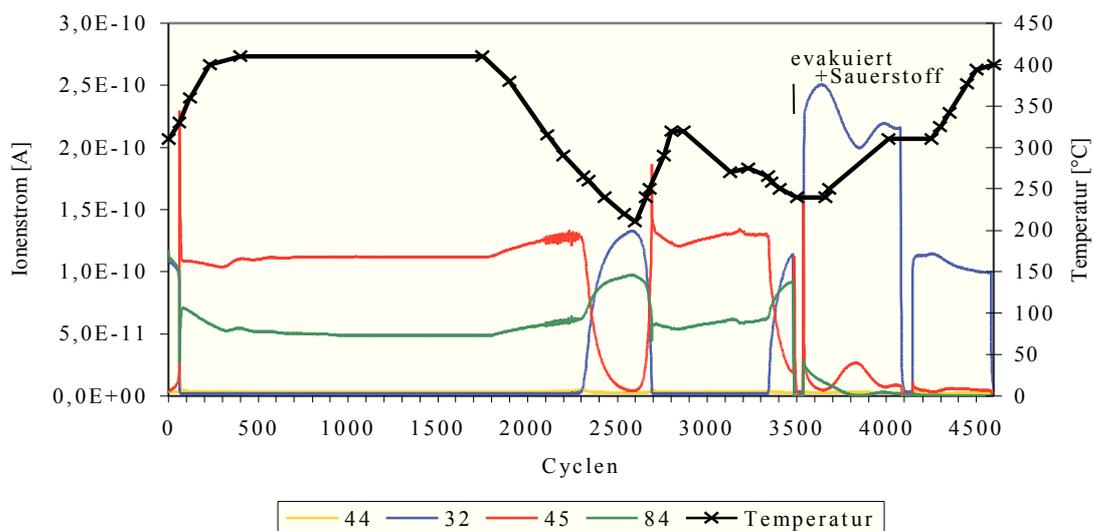


Abbildung 84: Oxidation von ^{13}C -Benzol über Rh (MID, $m/z = 44$: CO_2 ; 45: $^{13}\text{CO}_2$; 32: O_2 ; 84: $^{13}\text{C}_6\text{H}_6$)

Im Unterschied zu den mit Palladium beschichteten Kapillaren adsorbiert auf Rhodium während der Reaktion weniger Kohlenwasserstoff und blockiert die aktiven Stellen in der Kapillare in geringerem Maße als Toluol über Pd (Abbildung 80). Das liegt an den höheren Reaktionstemperaturen, die während dieses Prozesses aufrecht erhalten wurden. Im Falle von Rhodium wurde ein Reaktor verwendet, der die gesamte Länge der Kapillare gleichmäßig erhitzte (keine Wellen im Massenspektrum). Bei Verwendung des kleinen Reaktors kühlen weite Bereiche der Kapillare während des Hin- und Herfahrens immer wieder ab, so daß Kohlenwasserstoffe leichter auf der Oberfläche adsorbieren. Wird die Kapillare gleichmäßig erwärmt, sind die Temperaturen immer so hoch, daß adsorbierte Verbindungen leichter wieder desorbieren, bzw. es tritt sofort eine Reaktion mit Sauerstoff ein. Aus diesem Grund ist die Intensität des Kohlendioxidpeaks im Bereich der Cyclen > 3500 im Spektrum (Abbildung 84) relativ niedrig, da weniger Kohlenwasserstoff auf der Oberfläche adsorbiert wurde.

5.7.4 Hydrogenierung von Kohlendioxid

Die katalytische Hydrogenierung von Kohlendioxid in wertvollere Chemikalien oder Treibstoffe ist eine vielversprechende Technologie zum CO_2 -Recycling. Die meisten Forschungsaktivitäten konzentrieren sich vorwiegend auf CuO-ZnO-Katalysatoren.¹⁴⁵ Pd-Katalysatoren sind dagegen hauptsächlich für die Methanol-Synthese aus Synthesegas (H_2 , CO) geeignet.¹⁴⁶

So gelingt die Methanol-Synthese über Pd bei $260\text{-}350^\circ\text{C}$ mit hoher Selektivität, weil CO auf Pd nicht dissoziativ chemisorbiert.¹⁴⁷

Auf Ni, Ru, Co und Fe adsorbiert CO bei 300°C dissoziativ. Es erfolgt Disproportionierung zu CO_2 und M-C. Auf Pd, Pt und Ir bleibt CO in nicht dissoziierter Form erhalten. Aufgrund der hohen Hydrierungsaktivität gekoppelt mit der Fähigkeit CO in nicht dissoziativer Form zu binden, sind Pd wie auch Pt und Ir für die Methanol-Synthese mit Ausschluß von Kohlenwasserstoffen gut geeignet. Eine wichtige Rolle bei der Katalyse spielt hierbei das Trägermateri-

¹⁴⁵ a) Y. Amenomiya, T. Tagawa in "Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984" Vol. 2, Dechema, Frankfurt/Main, **1984**, 557

b) B. Denise, R.P. Sneed, *Appl. Catal.* **1986**, 28, 235

c) K. Fujimoto, T. Shikada, *Appl. Catal.* **1987**, 31, 13

¹⁴⁶ a) R.F. Hicks, Q.-J. Yen, A.T. Bell, *J. Catal.* **1984**, 89, 498

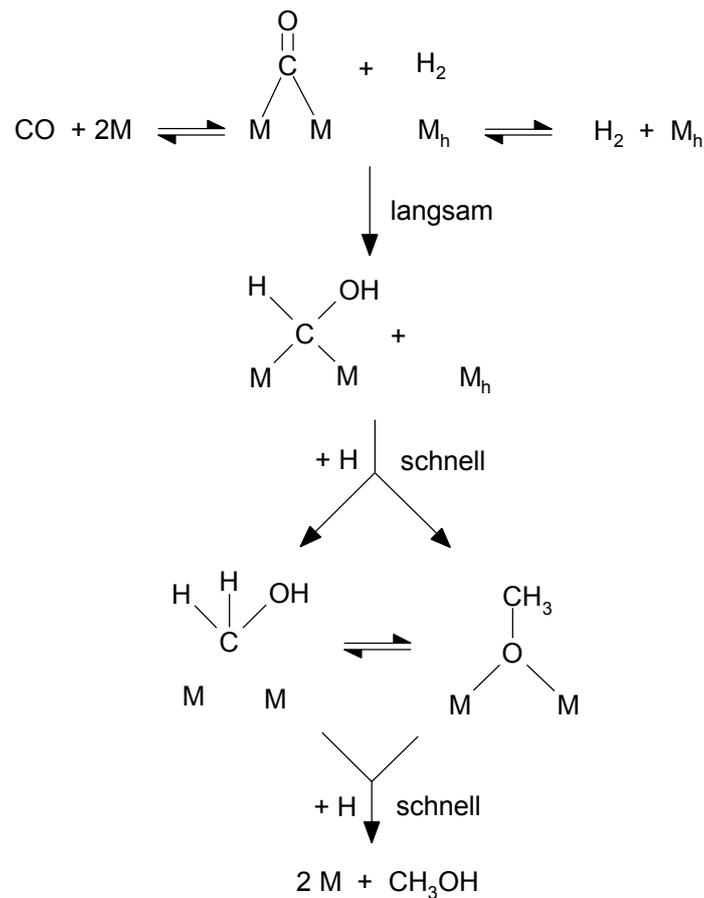
b) P.J. Berlowitz, D. W. Goodman, *J. Catal.* **1987**, 108, 364

¹⁴⁷ a) M.L. Poutsma, L.F. Elek, P.A. Ibarbia, A.P. Risch, J. A. Rabo, *J. Catal.* **1978**, 52, 157; b) J.M. Driessen, E.K. Poels, J.P. Hindermann, V. Ponc, *J. Catal.* **1983**, 82, 26

al.¹⁴⁸ Über Pd-Katalysatoren auf SiO₂ oder La₂O₃ als Trägermaterial entsteht Methanol und Methan.¹⁴⁹

Die Methanolsynthese über Pd verläuft sehr wahrscheinlich über eine schrittweise Hydrogenierung des adsorbierten Kohlenmonoxids. CO adsorbiert verbrückend auf benachbarten Pd-Atomen. Wasserstoff adsorbiert an einer anderen Stelle (M_h). Zunächst adsorbiert H₂ in molekularer Form, dissoziiert dann aber rasch und bildet adsorbierte H-Atome.

Schema 4



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Reaktion des adsorbierten COs mit molekular adsorbiertem H₂. Dabei bildet sich eine Hydroxymethylen-Zwischenstufe. Diese wird schnell zu CH₃O und schließlich zu CH₃OH hydrogeniert. An diesen Schritten sind adsorbierte H-Atome beteiligt.¹⁴⁹

¹⁴⁸ F.Fajula, R.G. Anthony, J.H.Lunsford, *J.Catal.* **1982**, 73, 237

¹⁴⁹ R.F.Hicks, A.T.Bell, *J.Catal.* **1985**, 91, 104

Kohlendioxid dagegen wird unter Atmosphärendruck über Pd auf Trägermaterialien nur zu Methan hydrogeniert¹⁵⁰, allerdings gelingt unter bestimmten Bedingungen auch die Hydrogenierung über Palladium auf Trägern zu Methanol¹⁵¹ (Tabelle 9)

Tabelle 9: Katalysatoren für die Hydrogenierung von CO₂

Metall	Träger	Produkt	Ref.
Pd	CeO ₂	Methanol	152
Pd	ZrO ₂	Methan	153
Pd ₁ Zr ₂	- -	Methanol	154
Cu	ZrO ₂	Methanol	155
Ni	ZrO ₂	Methan	153
Rh	Metalloxid	Methan	

Für die Hydrogenierungsreaktion von CO₂ werden häufig Übergangsmetall-Katalysatoren auf Metalloxidbasis verwendet, zum einem, um die Metallkomponente zu verteilen, zum anderen, um die Metallkristallite nach ihrer Bildung zu stabilisieren. Die kleinen Partikel haben andere geometrische und elektronische Eigenschaften als große Kristalle. Außerdem können Metall-Träger-Wechselwirkungen (*Metal-Support-Interactions*) auftreten, die das katalytische Verhalten des Metalls beeinflussen. Dies kann z.B. durch Elektronen-Transfer zwischen Metall und Träger verursacht werden.

Von den vielen Metaloxiden ist ZrO₂ als Träger für Katalysatoren zur Hydrogenierung von CO oder CO₂ aufgrund der mechanischen und thermischen Stabilität, der großen spezifischen Oberfläche und seiner Halbleiter-Eigenschaften von großem Interesse.

Für ein CO₂/H₂-Reaktionsgemisch ist die katalytische Reaktion durch eine schnelle Bildung von Oberflächen-Formiat und Methan in der Gasphase charakteristisch. Der Träger spielt eine wichtige Rolle in der Bereitstellung von Chemisorptionsstellen für Oberflächenreaktionszwischenstufen. Die Metalle aktivieren den adsorbierten Wasserstoff für katalytische Reduktionen. Mit Pd/ZrO₂ als Katalysator ist Methan das überwiegende Hydrogenierungsprodukt, das durch Hydrogenierung von Formiat an der Oberfläche gebildet wird, welches durch Adsorption von

¹⁵⁰ M.A.Vannice, *J.Catal.* **1975**, *40*, 129

¹⁵¹ G.C.Chinchen, P.J.Denny, J.R.Jennings, M.S.Spencer, K.C.Waugh, *Appl.Catal.* **1988**, *36*, 1

¹⁵² a) L. Fan, K. Fujimoto, *J.Catal.* **1994**, *150*, 217

b) L. Fan, K. Fujimoto, *J.Catal.* **1997**, *172*, 238

¹⁵³ A.Wokaun, J.Weigel, M.Kilo, A.Baiker, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *349*, 71

¹⁵⁴ A.Baiker, D. Gasser, *J.Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1989**, *85*, 999

CO₂ entstanden ist (Abbildung 85). In Gegenwart von Hydroxylgruppen auf dem vorreduzierten Katalysator bilden sich Oberflächenformiate, Carbonate, Formaldehyd und Methylat in der CO- und CO₂-Hydrogenierungsreaktion. Auf der unreduzierten Oberfläche bilden sich keine Formiate.¹⁵⁶

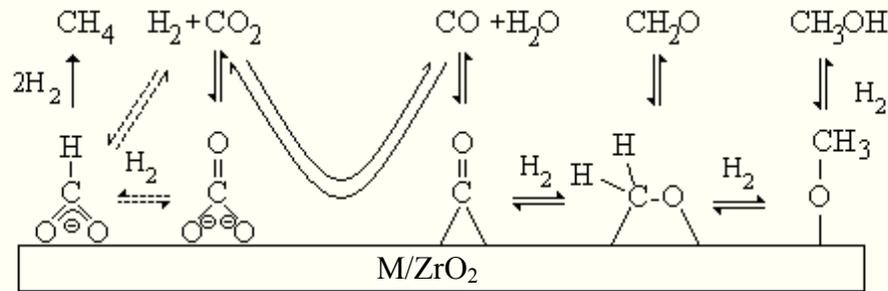
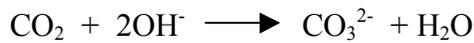


Abbildung 85: möglicher Mechanismus nach Wokaun für die Hydrogenierungsreaktion von CO und CO₂ über Katalysatoren auf ZrO₂¹⁵⁶

Von CO₂ ausgehend entsteht CO auf Cu/ZrO₂, das dann über oberflächengebundene Formaldehide und Methylate der Precursor für die Methanolbildung ist.

Bei Hydrogenierungsversuchen von Kohlendioxid über Palladium in der Kapillare sind nur kaum merkliche Veränderungen der Reaktionsgase im Massenspektrum feststellbar. Methanol kann in keinem der Fälle nachgewiesen werden. Bei den Reaktionen werden die Massen von CO₂ (m/z = 44), CO (m/z = 28, Überlagerungen mit N₂ aus dem Restgas), H₂O (m/z = 18), CH₄ (m/z = 16, Überlagerungen mit O aus O₂ oder H₂O), CH₃ (m/z = 15) und H₂ (m/z = 2) verfolgt (Abbildung 86).

¹⁵⁵ J. Weigel, R. A. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun, *Langmuir* **1996**, *12*, 5319

¹⁵⁶ C. Schild, A. Wokaun, A. Baiker, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *341*, 395

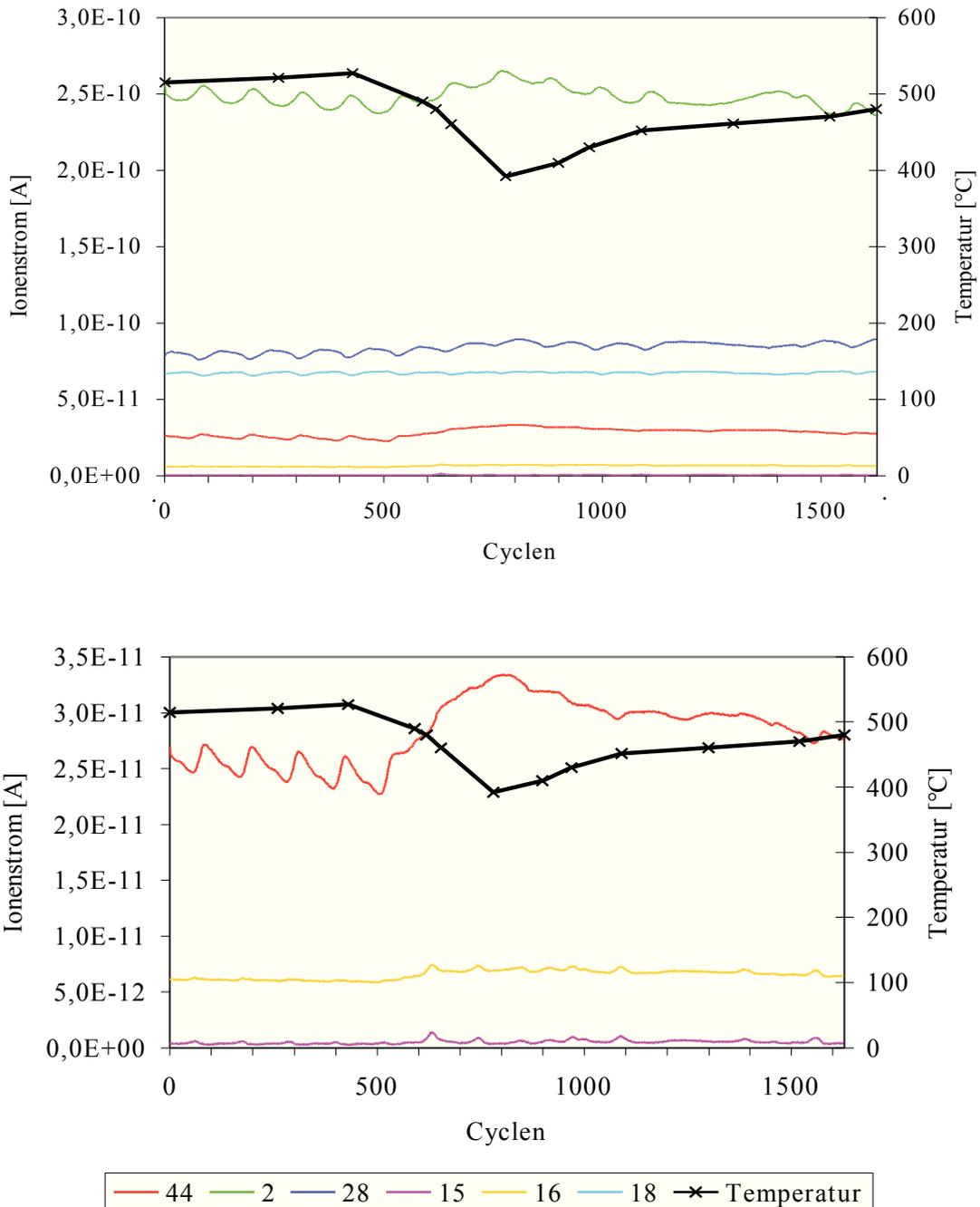


Abbildung 86: Hydrogenierung von CO₂ über Pd (unten: Ausschnitt, m/z = 44: CO₂; 2: H₂; 28: CO, N₂; 15: CH₃; 16: CH₄, O; 18: H₂O)

Bei Absenken der Reaktionstemperatur von 500 °C auf 400 °C ist ein leichtes Ansteigen in den Intensitäten von CO₂ und H₂ zu beobachten (Abbildung 86). Das würde bedeuten, daß die Reaktion der beiden Reaktionspartner nachläßt. Allerdings ist kein Absinken der Intensität bei den möglichen Reaktionsprodukten CO und H₂O zu erkennen. Die Intensität von Methan steigt bei Temperaturen unterhalb von 500 °C an. Aber auch hier sind die Konzentrationen zu klein, als

daß von einer deutlich erkennbaren Reaktion von CO₂ mit H₂ gesprochen werden könnte. Ein Hinweis auf eine mögliche Reaktion ist, daß Methan unterhalb 500 °C desorbiert. Bei zu hoher Temperatur werden die Reaktionspartner nicht oder nicht lange genug auf der Pd-Oberfläche adsorbiert, so daß die entsprechende Reaktion nicht stattfinden kann.

Mit Pd/TiO₂-beschichtete Kapillaren bieten ebenfalls keinen überzeugenden Reaktionsverlauf, aber Veränderungen im Spektrum sind doch deutlich sichtbar (Abbildung 87). Die Änderungen in den Intensitäten von CO₂ und H₂ verhalten sich indirekt proportional zu den Zu- und Abnahmen der Temperatur. Die Änderungen in der Intensität von CO ist proportional zu den Änderungen der Temperatur. Kohlendioxid wird hierbei zu Kohlenmonoxid reduziert. Dabei ist auch ein leichter, allerdings kaum sichtbarer Anstieg des Wasserpeaks im Spektrum zu sehen. Die Reduktion findet bei hohen Temperaturen zwischen 400 und 500 °C statt. Eine deutlich erkennbare Reaktion zu Methan ist aber auch in diesem Fall nicht detektierbar.

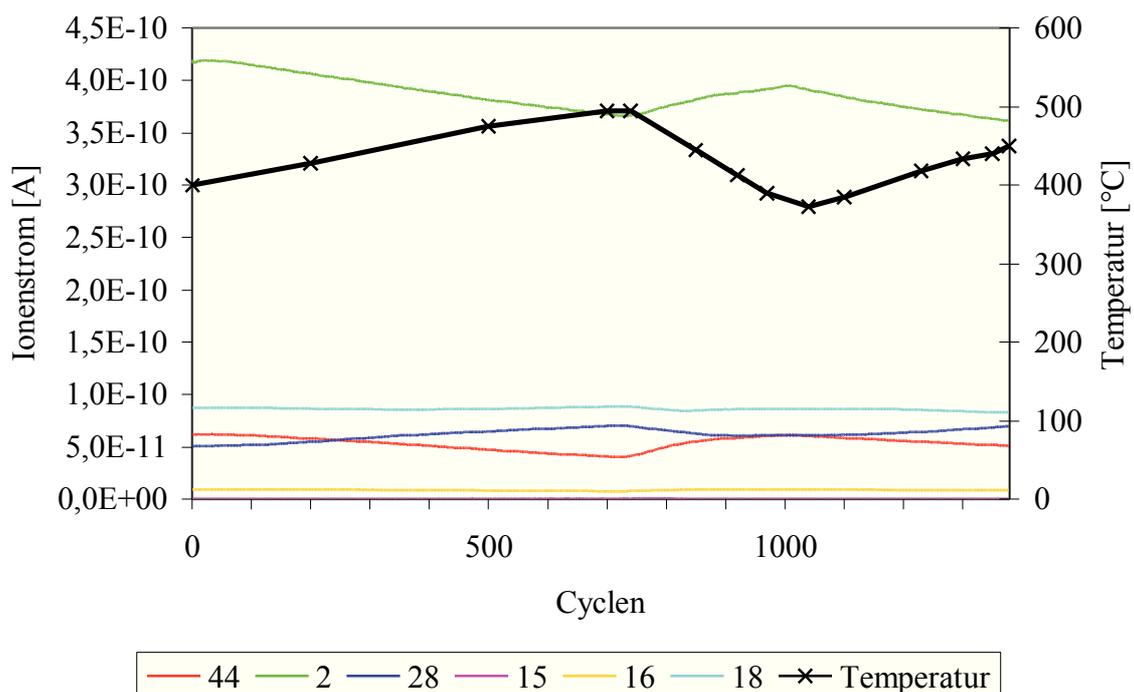


Abbildung 87: Hydrogenierung über Pd/TiO₂ (m/z = 44: CO₂; 2: H₂; 28: CO, N₂; 15: CH₃; 16: CH₄, O; 18: H₂O)

Rhodium ist ein sehr effektiver Katalysator für die Hydrogenierung von CO oder CO₂ zu Methan. Durch Auftragen auf geeigneten Metalloxiden kann die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren gesteigert werden.¹⁵⁷ Verschiedene Metalloxide haben einen unterschiedlichen Einfluß auf die Hydrogenierung von CO und CO₂ über Rhodium. Dabei kann folgende Reihenfolge der Wirksamkeit aufgestellt werden.

CO: TaO_x > TiO_x > NbO_x > VO_x > WO_x > FeO_x > AlO_x

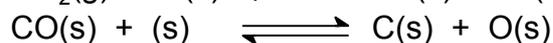
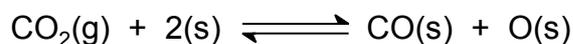
CO₂: TiO_x > NbO_x > TaO_x > ZrO_x > VO_x > WO_x > FeO_x

Durch Bildung eines Lewis-Säure-Basen-Komplexes zwischen adsorbiertem CO oder H₂CO (am Sauerstoff) mit dem Metall des Oxids an der Grenze zwischen Metall und Rh wird die C=O Bindung geschwächt und dadurch die C-O-Spaltung unter Hydrogenierung vereinfacht.

Bei Oxiden mit hoher Oxidationsstufe des Metalls wird durch die erhöhte Lewis-Acidität die Effektivität größer. Durch XPS-Messungen konnte festgestellt werden, daß der Oxidationszustand des Metalls bei der CO₂-Hydrogenierung deutlich niedriger als bei der CO-Hydrogenierung ist. Das liegt an der höheren Oberflächen-Konzentration an H₂ während der CO₂-Hydrogenierung auf der Rh-Oberfläche, da bei der CO-Hydrogenierung die Oberfläche stärker mit atomarem Kohlenstoff bedeckt ist.¹⁵⁸

Durch die Bildung von Formiat-Ionen, lokalisiert auf einem Al₂O₃-Träger, kommt es zu einer gesteigerten Aufnahme von CO₂ in Gegenwart von H₂, wenn Rh auf Al₂O₃ eingesetzt wird. Die Wechselwirkungen zwischen H₂ und CO₂ bei niedrigeren Temperaturen führen zur Bildung einer Carbonylhydrid-Spezies, die ein CO-Molekül und ein oder zwei H-Atome enthält.¹⁵⁹

Untersuchungen über die Dissoziation von Methan und CO₂ bei Oxidations- und Hydrogenierungsreaktionen haben gezeigt, daß bei der Dissoziation von CO₂ über Rh/Al₂O₃ bei 650 °C zwei Arten einer kohlenstoffhaltigen Spezies entstehen, von denen die Hauptfraktion hydrogeniert werden kann. Sie besteht aus carbidischem und/oder kleinen Ketten von Kohlenstoff.¹⁶⁰



(s): Rh-Oberflächenatom

Nicht nur das Trägermaterial spielt eine wichtige Rolle bei CO₂-Hydrogenierungsreaktionen, sondern auch das Metall als Quelle für aktivierte H-Spezies. Über CeO₂ nimmt die Aktivität für

¹⁵⁷ a) I.A.Fisher, A.T.Bell, *J.Catal.* **1996**, *162*, 54; b) M.Araki, V.Ponec, *J.Catal.* **1976**, *44*, 439; c) T.Tizuka, Y.Tanaka, K. Tanabe, *J.Catal.* **1982**, *76*, 1; d) C.de Leitenburg, A.Trovarelli, *J.Catal.* **1995**, *156*, 171

¹⁵⁸ A.Boffa, C.Lin, A.T.Bell, G.A.Somorjai, *J.Catal.* **1994**, *149*, 149

¹⁵⁹ F. Solymosi, A. Erdoehelyi, M. Kocsis, *J.Catal.* **1980**, *65*, 428

¹⁶⁰ V.A.Tsipourari, A.M.Efstathiou, X.E.Verykios, *J.Catal.* **1996**, *161*, 31

die Methanbildung in der Reihenfolge Ru > Rh >> Ir ~ Pd > Pt ab. Ru und Rh geben vollständig Methan, mit Pt, Pd und Ir als Katalysator bildet sich auch CO.¹⁶¹

Eine weitere Steigerung der katalytischen Aktivitäten kann durch Dotieren des Trägermaterials mit W-Kationen erreicht werden.¹⁶²

Ein ähnliches Bild zeigen Untersuchungen der Reforming-Reaktion von Methan und CO₂ zu Synthesegas. Hier nehmen sowohl die Aktivität als auch die Geschwindigkeit der Desaktivierung mit zunehmender Rh-Partikelgröße ab. Zusätzlich werden diese Abhängigkeiten durch die Art des Trägers beeinflusst. Die Aktivität nimmt in der Reihenfolge Yttriumoxid-stabilisiertes ZrO₂ > Al₂O₃ ≥ TiO₂ > SiO₂ > La₂O₃ > MgO ab.¹⁶³

Die Hydrogenierungsversuche in der mit Rhodium beschichteten Kapillare bieten ein anderes Bild als die in mit Pd beschichteten Kapillaren durchgeführten. Gut zu sehen sind die Änderungen in den Intensitäten von CO₂ und H₂ bei Änderungen der Temperatur (Abbildung 88). In diesem Fall wird auch Methan freigesetzt. Allerdings ist die Ausbeute relativ gering. Die Bildung von Methan ist bei ca. 450 °C am deutlichsten zu sehen.

¹⁶¹ C.de Leitenburg, A.Trovarelli, J.Kaspar, *J.Catal.* **1997**, *166*, 98

¹⁶² a) Z.L.Zhang, A.Kladi, X.E.Verykios, *J.Catal.* **1994**, *148*, 737; b) Z.L.Zhang, A.Kladi, X.E.Verykios, *J.Catal.* **1995**, *156*, 37

¹⁶³ a) Z.L.Zhang, V.A.Tsipouriari, A.M.Efstathiou, X.E.Verykios, *J.Catal.* **1996**, *158*, 51; b) A.M.Efstathiou, A.Kladi, V.A.Tsipouriari, X.E.Verykios, *J.Catal.* **1996**, *158*, 64

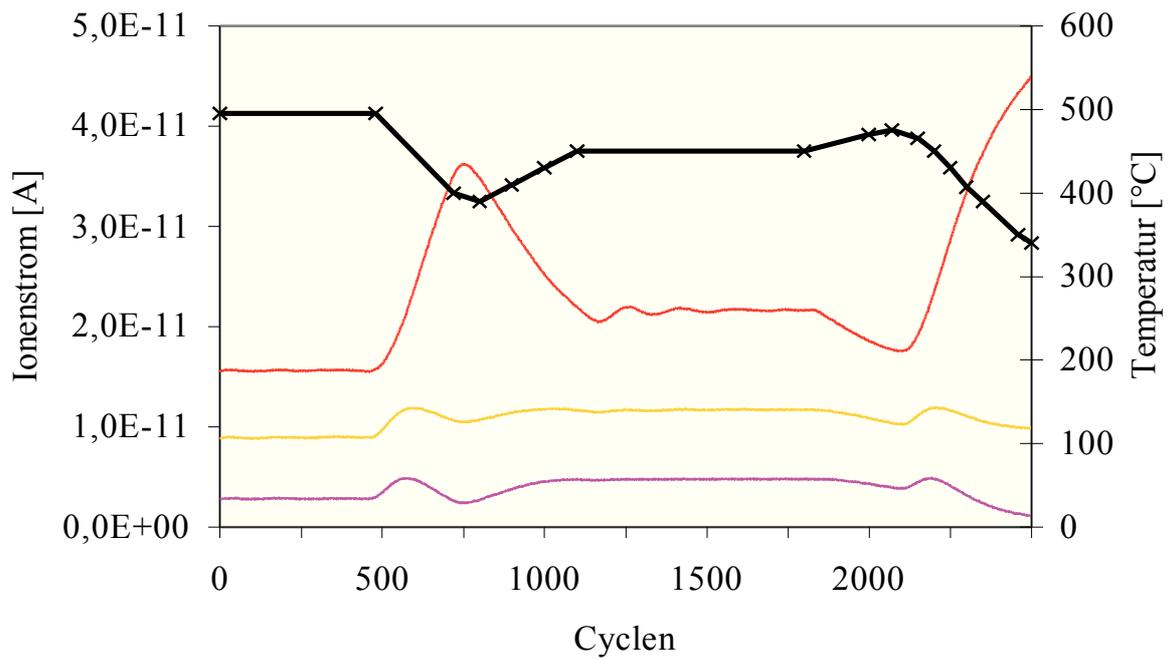
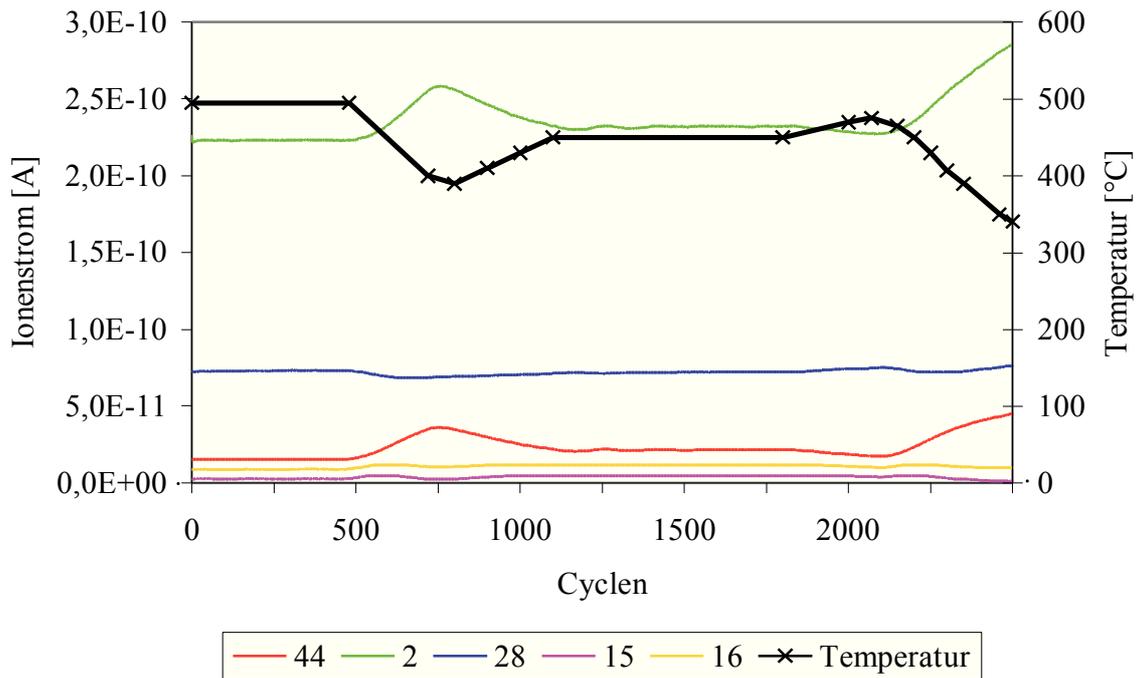


Abbildung 88: Hydrogenierung von CO_2 über Rh, (unten: Methanbildung, vergrößerter Ausschnitt, $m/z = 44$: CO_2 ; 2: H_2 ; 28: CO , N_2 ; 15: CH_3 ; 16: CH_4 , O)

Auch bei Versuchen über Rh auf TiO₂ als Trägermaterial entsteht Methan aus der Reaktion von CO₂ mit H₂. In Abbildung 89 ist die Reaktion von CO₂ und H₂ bei Änderungen der Temperatur gut zu verfolgen.

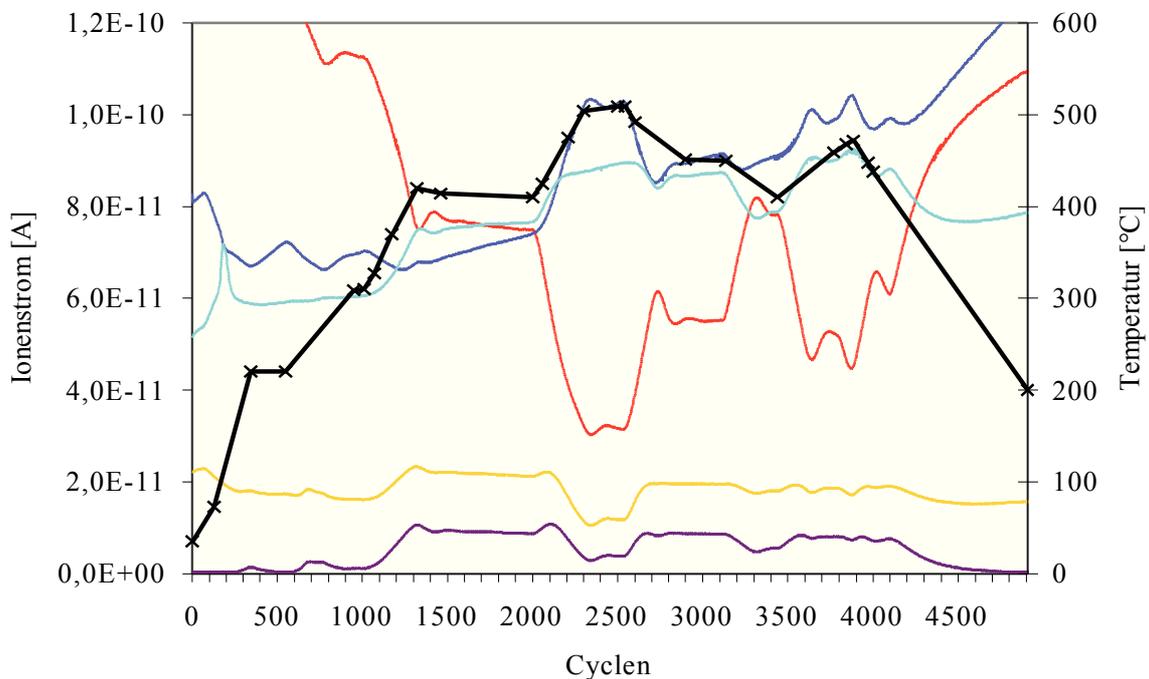
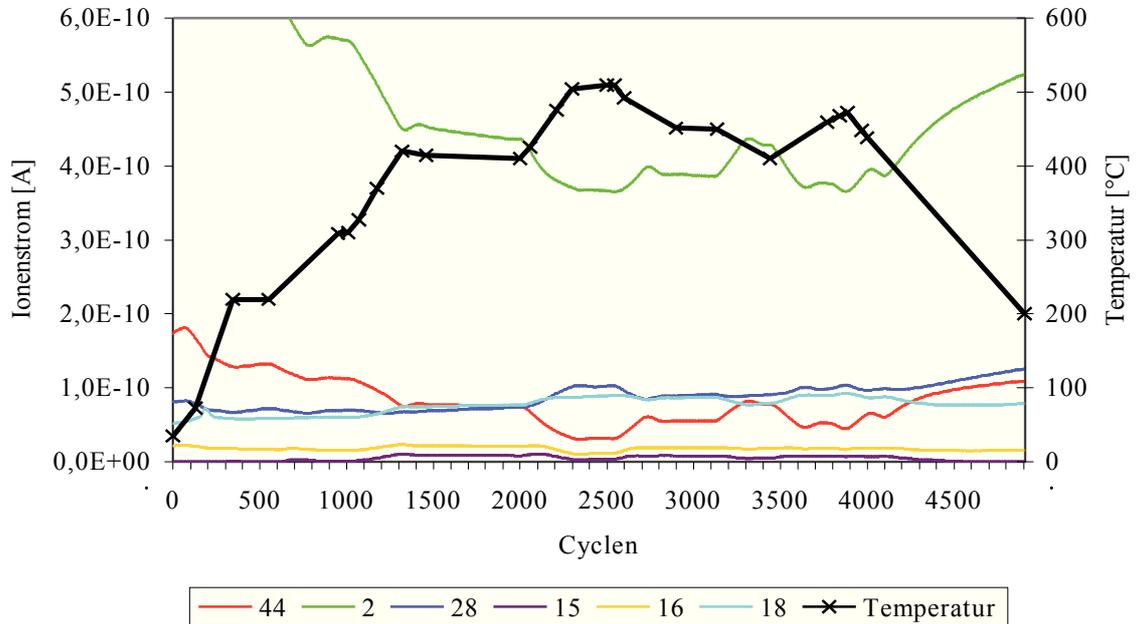


Abbildung 89: Hydrogenierung von CO₂ über Rh/TiO₂ (m/z = 44: CO₂; 2: H₂; 28: CO, N₂; 15: CH₃; 16: CH₄, O)

Methan entsteht bei ca. 420 °C, oberhalb von ca. 450 °C läßt die Methanbildung nach, und bei

ca. 500 °C entsteht an Stelle von Methan überwiegend CO.

Eine andere Möglichkeit der Umwandlung von CO₂ in Methan ist die UV-Bestrahlung (Xe, 1000 W) von mikrokristallinem TiO₂ in Gegenwart von H₂O und CO₂ in der Gasphase. Bei 343 K führt dies zu einer Photoreduktion von CO₂ unter Bildung von CO, Wasserstoff und Methan.¹⁶⁴

Versuche, eine ähnliche Reaktion von CO₂ in einer mit TiO₂-beschichteten Kapillare durch Bestrahlen mit einer W-Lampe (200 W) anzuregen, waren aufgrund der zu geringen Leistung erfolglos.

Die Hydrogenierungsversuche von CO₂ in der Kapillare über verschiedenen Katalysatoren konnten deren unterschiedliche Aktivitäten bestätigen. Leider ließ sich in keinem der Fälle die Bildung von Methanol nachweisen. Die Rhodiumkatalysatoren speziell auf TiO₂ wiesen die höchste Aktivität bezüglich der Methanbildung auf. Diese höhere Aktivität von Rh gegenüber Pd ließ sich auch schon aus den Literaturdaten ableiten. Methanbildung tritt im Bereich von 420 – 450 °C ein. Bei ca. 500 °C findet überwiegend die Reduktion von CO₂ zu CO statt. Es scheint aber im allgemeinen so zu sein, daß Reaktionen dieser Art für die Durchführung in Kapillaren aufgrund der geringen Drücke nur schlecht geeignet sind, da die Kontaktzeit mit der Oberfläche zu kurz ist, um adsorbiert zu werden und Formiate oder Methylate zu bilden.

Die Berechnung der mittleren freien Weglänge der Moleküle läßt eigentlich erwarten, daß ausreichend Stöße mit den Kapillarwänden erfolgen (Tabelle 10). Die Formel zur Berechnung der mittleren freien Weglänge lautet:

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \frac{kT}{p} \quad \lambda: \text{mittlere freie Weglänge}$$

\bar{c} : mittlere Geschwindigkeit; z: Stoßhäufigkeit

s: Stoßquerschnitt; k: Boltzmannkonstante; T: Temperatur; p: Druck

Auf der Einlaßseite der Kapillare liegt der Druck im Bereich von 1000 mbar. Dort wird der Druck innerhalb der Kapillare ähnlich groß wie der Druck vor der Kapillare sein. Durch das Einströmen in die Öffnung kann dort ein turbulentes Strömungsverhalten der Gase angenommen werden, so daß ausreichend Stöße mit der Wand stattfinden werden.

Auf der Auslaßseite der Kapillare beträgt der Druck $p_a = 10^{-6}$ mbar. Der Innendurchmesser (d_i)

¹⁶⁴ F.Saladin, L.Forss, I.Kamber, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* **1995**, 533

der Kapillare ist ca. 1/10 des Außendurchmessers (d_a), d.h., das Volumen V_a direkt hinter der Kapillare beträgt mindestens das hundertfache des Volumens V_i innerhalb der Kapillare, bei Betrachtung des gleichen Längenabschnitts Δx innerhalb und außerhalb der Kapillare. Es gilt $p_i V_i = p_a V_a$, damit ist der Druck in der Kapillare um das Hundertfache höher als außerhalb, $p_i = 100 p_a = 10^{-4}$ mbar.

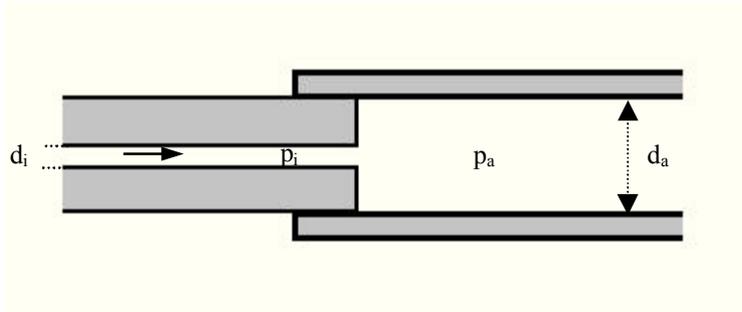


Abbildung 90: Skizze der auf der Auslaßseite eingeklebten Kapillare (d_i : Innendurchmesser, d_a : Außendurchmesser, p_i : Druck innerhalb, p_a : Druck außerhalb der Kapillare)

Tabelle 10: mittlere freie Weglänge einiger Gase bei 100 / 400 °C und 10^3 / 10^{-4} mbar

Gas	s^{165} [nm ²]	Einlaß, 1000mbar, 373 K	Einlaß 1000mbar, 673 K	Auslaß 10^{-4} mbar, 373 K	Auslaß 10^{-4} mbar, 673 K
H ₂	0.27	135 nm	243 nm	1.35 m	2.43 m
O ₂	0.40	91 nm	164 nm	0.91 m	1.64 m
CO ₂	0.52	70 nm	126 nm	0.70 m	1.26 m
C ₆ H ₆	0.88	41 nm	75 nm	0.41 m	0.75 m

Es können drei mögliche Druckverläufe innerhalb der Kapillare angenommen werden (Abbildung 91):

1. ein linearer Druckabfall (blau),
2. ein großer Sprung im Druckabfall auf der Auslaßseite (grün),
3. ein großer Sprung im Druckabfall auf der Einlaßseite der Kapillare (rot).

In den ersten beiden Fällen ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle so klein ($< 1\mu\text{m}$), daß über den größten Teil der Kapillare ein laminares Strömungsverhalten angenommen werden kann. Hier werden nur Stöße der Teilchen mit der Wand stattfinden, die sich in deren Nähe be-

finden. Im dritten Fall ist die mittlere freie Weglänge im vorderen Bereich der Kapillare bis ca. zur Hälfte ebenfalls so klein, daß hier eine laminare Strömung vorherrschen kann. Erst ab dem mittleren Bereich der Kapillare kann es zu einer turbulenten Strömung mit ausreichend viel Stößen mit der Wand kommen.

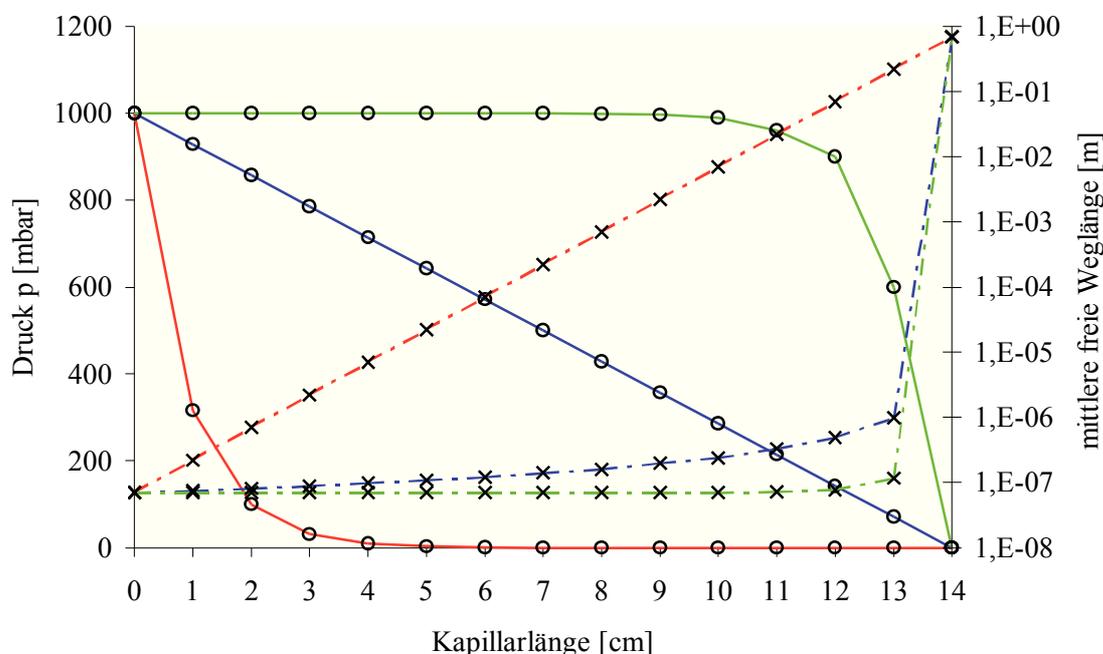


Abbildung 91: mögliche Druckabnahmen (o) innerhalb der Kapillare (Länge: 14 cm) und die mittlere freie Weglänge (x) von CO₂ in jedem Kapillarabschnitt (blau: linearer Druckabfall, grün: Druckabfall an der Auslaßseite, rot Druckabfall an der Einlaßseite)

Der Einsatz einer zu einer Spirale gedrehten Kapillare zur Verwirbelung des Gasstromes und zur Verlängerung der Reaktionsweges führte nicht zum Erfolg. Durch die Verwirbelungen sollte bei einem laminaren Strömungsverhalten die Häufigkeit der Stöße der Moleküle mit der Wand vervielfacht werden und so eher eine Reaktion ermöglichen. Ein sichtbarer Einfluß auf die Reaktionen konnte nicht festgestellt werden.

Wenn ausreichend Stöße der Teilchen mit der Katalysatoroberfläche stattfinden, kann der Grund dafür, daß die Reaktionen mit CO₂ im Vergleich zu anderen Gasen so schlecht verlaufen, nur sein, daß CO₂ nicht stark genug auf der Metalloberfläche anhaftet und dadurch kaum Reaktionen mit dem Reaktionspartner H₂ eintreten.

¹⁶⁵ G.W.C.Kaye, T.H.Laby, *Tables of physical and chemical constants*, Longman, London, 1973

5.7.5 Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche während der Kapillarreaktionen

Bei einer heterogenen Katalyse müssen Adsorption, Oberflächendiffusion, chemische Umwandlung und Produktdesorption schnell vonstatten gehen, damit rasch neue Moleküle der katalytischen Umwandlung unterliegen können. Dafür muß eine ausreichend starke Bindung zwischen Molekül und Substrat entstehen, damit die Bindungen im Molekül aktiviert werden, allerdings nicht so stark, daß die Wechselwirkungen mit anderen adsorbierten Spezies unterbunden werden. Die Produkte müssen leicht desorbieren.

Die Adsorption von Benzol an Metalloberflächen ist gut untersucht. Dabei beobachtet man, daß Benzol molekular und nicht dissoziativ adsorbiert wird. Die Ebene des adsorbierten Benzolrings ist parallel zur Metalloberfläche ausgerichtet und kann dabei an ein oder mehrere Oberflächenatome gebunden sein (Abbildung 92).¹⁶⁶

Beispiele: Rh(111)/C₆H₆: C_{6v}¹⁶⁷
Pd(111)/C₆H₆: C_{6v}¹⁶⁸
Pd(111)/C₆H₆/2CO: C_{3v}¹⁶⁹

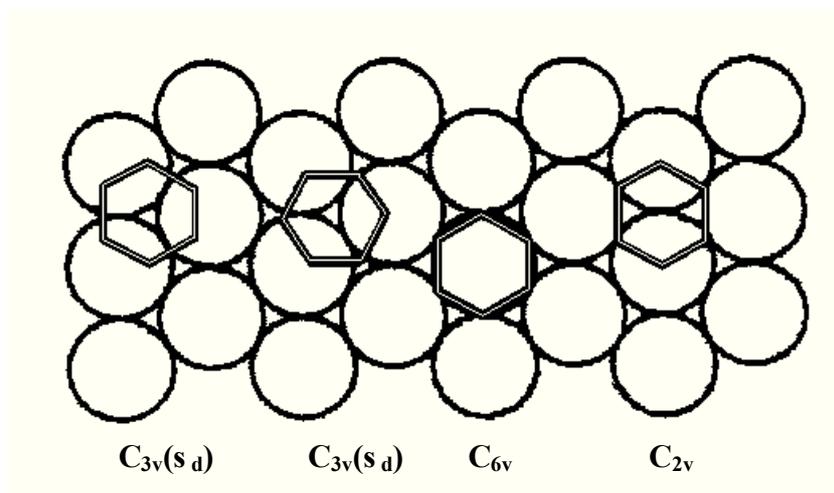


Abbildung 92: Adsorptionslagen von Benzol auf einer dichtest gepackten Oberfläche¹⁶⁶

Untersuchungen der Adsorption von aromatischen Molekülen auf Pd (111)-Obrflächen haben gezeigt, daß der Adsorptionskomplex von Benzol eine hohe Punktgruppensymmetrie (C_{6v}) hat. Die Ringebene liegt parallel zur Oberfläche. Bei substituierten Aromaten liegt der Ring eben-

¹⁶⁶ H.Wadepohl, *Angew. Chemie* **1992**, *104*, 253

¹⁶⁷ a) M.Neumann, J.U.Mack, E.Bertel, F.P.Netzer, *Surf. Sci.* **1985**, *155*, 629

b) F.P.Netzer, G.Rosina, E.Bertel, H.Saalfeld, *Surf.Sci.* **1987**, *184*, L397

¹⁶⁸ F.P.Netzer, J.U.Mack *J.Chem.Phys.* **1983**, *79*, 1017

¹⁶⁹ G.A.Somorjai, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1499

falls parallel zur Oberfläche.¹⁶⁸

Sobald Benzol adsorbiert ist, läßt es sich thermisch nicht mehr vollständig desorbieren. Ein Teil des chemisorbierten Benzols zersetzt sich, abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit. Auf abgestuften Metalloberflächen können Wasserstoffatome des Benzols in die Nähe von Metalatomen geraten, wodurch eine C-H-Bindungsspaltung eintreten kann.¹⁷⁰

Bei der Enthalogenie von deuteriertem Chlorbenzol-d₅ mit Wasserstoff kann in geringen Mengen das Auftreten von HD ($m/z=3$) beobachtet werden. Die C-D-Bindung wird gespalten und Deuterium gegen Wasserstoff ausgetauscht. Entsprechende CD_{5-x}H_{1+x}-Fragmente sind im Massenspektrum zu sehen.

Auf rauhen Oberflächen werden die Bindungen bei tieferen Temperaturen aktiviert. So scheint die Rauigkeit der Oberfläche für die Bindungsspaltung wichtiger zu sein als der Wechsel zu einem anderen Metall, wenn die Beschaffenheit der Oberfläche die gleiche bleibt. Daher werden auch chemische Bindungen aktiviert, die auf ebenen Flächen nicht dissoziieren.¹⁷¹

Werden Alkylbenzole mit der Ebene des Arenringes parallel zur Metalloberfläche adsorbiert, so geraten C-H-Bindungen der Seitenkette in die Nähe von Oberflächenatomen. Dies führt zu einer dissoziativen Adsorption unter Spaltung von C-H-Bindungen.¹⁷⁰

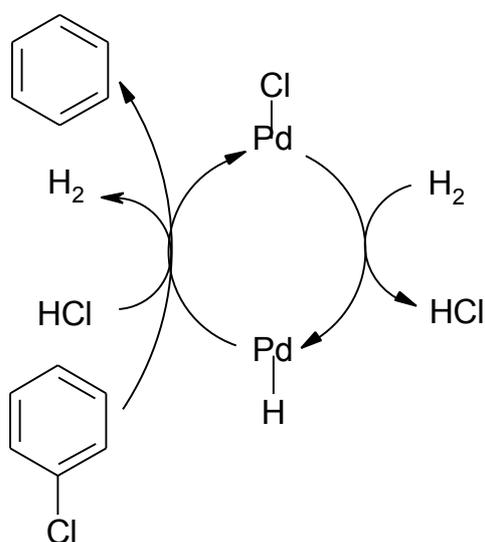


Abbildung 93: möglicher Mechanismus der Enthalogenie von Chlorbenzol über Pd¹⁷²

Genauso wird bei der Adsorption von Chlorbenzol auf Pd die C-Cl-Bindung aktiviert werden bzw. einer dissoziativen Adsorption unterliegen. Es bildet sich Palladiumchlorid und mit adsorbiertem Wasserstoff Benzol. Das intermediär entstandene Palladiumchlorid wird durch Wasserstoff wieder reduziert.

Während der ersten Stunden des Enthalogenieprozesses von Chlorbenzol tritt eine Desaktivierung des Katalysators auf. Die Desaktivierung ist auf die Bildung stabiler Chloride auf der Oberfläche zurückzuführen. Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus zeigen, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Wasserstoff in dissoziierter

Form reagiert. Chlorbenzol und HCl konkurrieren um die Adsorption und beide Spezies werden

¹⁷⁰ E.L. Muetterties, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 83

¹⁷¹ G.A.Somorjai, *J.Phys.Chem.* **1990**, 94, 1013

stark adsorbiert.¹⁷² Das Reaktionsschema ist formal identisch mit dem für die oxidative Addition von Kohlenwasserstoffen.¹⁷³

Die Adsorption von Kohlenwasserstoffen ergibt Oberflächen-Spezies, die oberhalb gewisser Temperaturen nicht unterscheidbar sind. Bei tieferen Temperaturen haben Benzol und Ethylen unterschiedliche Oberflächenstrukturen, bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Moleküle und oberhalb von 450K sind die übriggebliebenen Fragmente identisch. (Abbildung 94).¹⁷¹

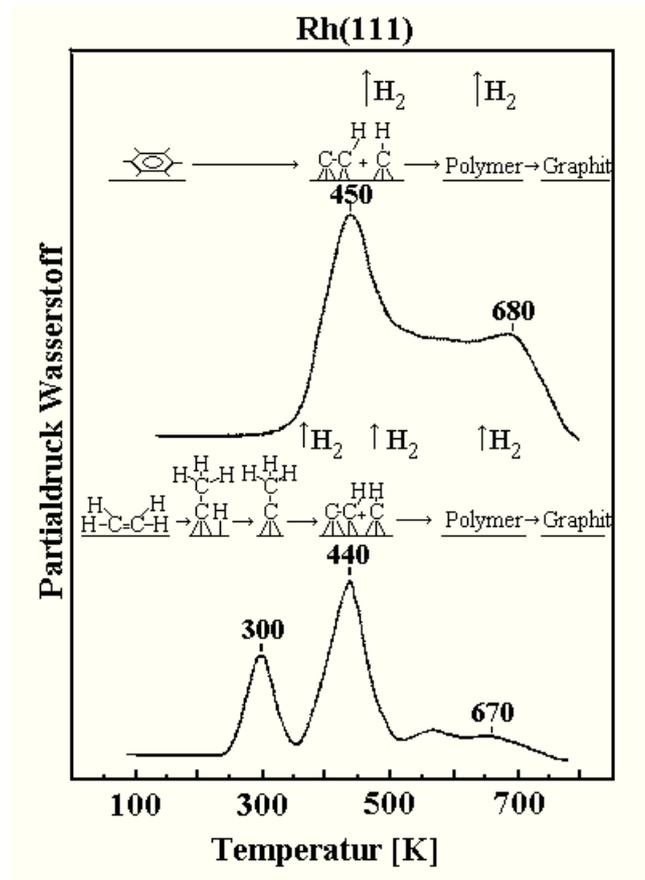


Abbildung 94: thermische H₂-Desorption aus Benzol (obere Kurve) und aus Ethen (untere Kurve), jeweils adsorbiert auf Rh(111)¹⁶⁹

Methan reagiert bei 20 °C nicht mit Metalloberflächen, die Desorptionstemperatur liegt weit darunter. Höhere Kohlenwasserstoffe, sowohl cyclische als auch offenkettige, haben eine festere Bindung zur Oberfläche. Ihr Ionisierungspotential ist niedriger als für Methan und die Anzahl einzelner Kohlenstoff C-H-M_{surf} Mehrzentren-Bindungen ist größer. Alkene adsorbieren

¹⁷² a) A. Wiersma, *PhD-thesis*, Delft University of Technology b) B. Coq, G. Ferrat, F. Figueras, *J. Catal.* **1986**, *101*, 434

¹⁷³ P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41

auf Metalloberflächen unter Beibehaltung ihrer Struktur. Bei Temperaturerhöhung geben sie nach und nach Wasserstoff ab. Dies ist auch bei der Adsorption von Hexan auf den Metallen in den Kapillaren zu beobachten. In den meisten Fällen ist allerdings noch soviel Sauerstoff in der Anlage vorhanden, daß der Wasserstoff mit diesem reagiert. Zurück bleiben kohlenstoffhaltige Fragmente, die dann mit Sauerstoff zu Kohlendioxid reagieren können.

Bei diesen Oxidationsreaktionen können Edelmetalle entweder einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und adsorbiertem Reaktanten) ...

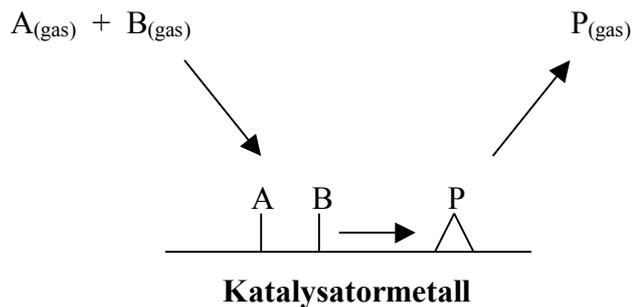


Abbildung 95: Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

... oder einem Eley-Redeal-Mechanismus (Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und einem Molekül des Reaktanten aus der Gasphase) befolgen.

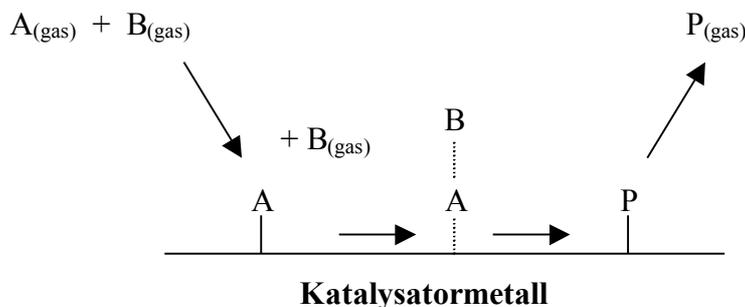


Abbildung 96: Eley-Redeal-Mechanismus

Auf Silber ist die Sauerstoff-Chemisorption relativ stark, es findet ein Elektronentransfer zum Sauerstoff statt. Auf Pd ist die Sauerstoffadsorption relativ schwach. Auf Silber findet ein Redox-Mechanismus ähnlich wie bei Metalloxiden statt. Auf Pd sind dagegen keine anionischen Sauerstoff-Spezies vorhanden und die Reaktion wird über einen direkten Elektronentransfer zwischen Reaktanden und dem Sauerstoff stattfinden. Der Metalloberfläche bleibt die Funktion

der Energie-Modifizierung.

Der generelle Mechanismus der Oxidation über Edelmetallen, auf denen Sauerstoff stark adsorbiert wird, bezieht die dissoziative Adsorption von Sauerstoff mit ein. Diesem Schritt folgt eine direkte Reaktion von gasförmigen, organischen Reaktanden mit den adsorbierten O-Atomen, der Reaktant kann vor der Reaktion auch noch adsorbiert werden. Die Oxidationsreaktionen laufen dann nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab. Sauerstoff wird adsorbiert und reagiert mit einem anderen adsorbierten Molekül oder Molekülfragment.

Die Enthalogenisierungsversuche von z.B. 1,1,2-Trichlortrifluorethan oder 1,2-Dichlorethan in der Kapillare verlaufen mit einer teilweise doch recht geringen Aktivität. Das kann daran liegen, ähnlich wie im Fall von Kohlendioxid, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Gase innerhalb der Kapillare durch das hohe Druckgefälle von einigen 100 mbar auf der Einlaßseite und 10^{-7} mbar auf der Seite des Massenspektrometers zu groß ist. Dadurch wird eine ausreichende Kontaktzeit eines Großteils der Moleküle mit der Oberfläche verhindert und eine Adsorption unterbleibt. Der Einsatz einer zu einer spiralförmig gebogenen Kapillare zur Verwirbelung des Gasstroms brachte auch hier keine sichtbare Verbesserung der Aktivität bei der Enthalogenisierung.

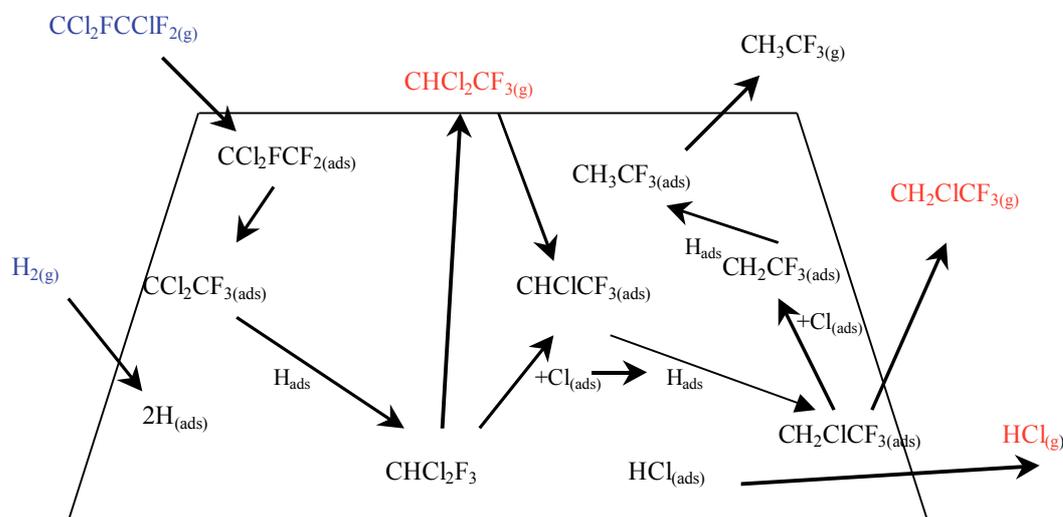


Abbildung 97: Schema der Hydrogenolyse-Reaktion von 1,1,2-Trichlortrifluorethan¹⁷⁴ (blau: Edukte; rot: in den Massenspektren beobachtete Produkte)

Die Hydrogenolyse von 1,1,2-Trichlortrifluorethan läuft über chemisorbierten Wasserstoff und adsorbiertes Edukt ab. Darauf setzen eine ganze Reihe von Reaktionen auf der Oberfläche ein, darunter Isomerisierungen und Reaktionen von adsorbiertem Chlor mit adsorbierten Reaktions-

zwischenstufen (Abbildung 97).¹⁷⁴

Bei sämtlichen Reaktionen in der Kapillare erfolgt eine Adsorption der Edukte auf der Metalloberfläche, wenn auch in unterschiedlichen Maßen. Eine gute Nachweismethode dafür ist die schon erwähnte nachträgliche Oxidationsreaktion mit Sauerstoff, bei der Kohlendioxid entsteht.

¹⁷⁴ S. P. Scott, M. Sweetman, J. Thomson, A. G. Fitzgerald, and E. J. Sturrock, *J. Catal.* **1997**, *168*, 501

6 Zusammenfassung - Summary

Ziel dieser Arbeit war die Bereitstellung funktioneller Schichten mit Hilfe von CVD-Prozessen. Von den verschiedenen möglichen Verfahren wurden die thermische und die plasma-aktivierte Abscheidung angewandt. Diese CVD-Methoden wurden zur Beschichtung unterschiedlicher Substrate eingesetzt und im Hinblick auf die erwünschten Eigenschaften der abgeschiedenen Dünnschichten verschiedene organometallische Precursor verwendet.

Das plasma-aktivierte CVD-Verfahren wurde zur Darstellung von Niobborid-Schichten auf flächigen Substraten benutzt. Niobborid hat eine große Härte, ist hochtemperaturstabil und besitzt eine gute elektrische Leitfähigkeit. Dafür sollten neue Precursor synthetisiert werden, die die Nb-B-Zusammensetzung der abzuschiedenden Schicht bereits enthalten.

Als Precursor zur Abscheidung von NbB-Schichten wurden die literaturbekannten Verbindungen Cp_2NbBH_4 , $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}$ und zum Vergleich Cp_2TiBH_4 eingesetzt. Um Schichten der Stöchiometrie NbB_2 zu erzeugen, wurden $[\text{RCpNb-}\mu\text{-(B}_2\text{H}_6)]_2$ -Komplexe (R: H, $-\text{CH}_3$) synthetisiert, die gerade noch flüchtig genug waren, um im CVD-Prozeß eingesetzt werden zu können. Allerdings waren die Aufwachsrate bei den verwendeten Precursor sehr gering, so daß auch nach mehrstündigem Beschichtungsprozeß nur extrem dünne Schichten erhalten wurden. Ein weiterer Nachteil der Precursor Niobocentetrahydroborat und Titanocentetrahydroborat ist deren hohe Luftempfindlichkeit, wodurch die Handhabbarkeit und der Einsatz im CVD-Prozeß erschwert werden. XPS-Messungen haben gezeigt, daß tatsächlich Borid-Schichten entstehen, die allerdings einen sehr hohen Kohlenstoffanteil enthalten. Es konnte festgestellt werden, daß die abgeschiedenen Schichten das in den Precursor vorgegebene stöchiometrische Verhältnis Niob bzw. Titan zu Bor widerspiegeln.

Die Suche nach leicht flüchtigen Precursor hat zur Synthese des neuen Komplexes $\text{CpNb}^R\text{DADCl}_2$ (R: $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) geführt, der einen butyl- oder propylsubstituierten Diazadien-Liganden enthält, und in die entsprechende Borverbindung umgewandelt werden sollte. Leider zeigte die erhaltene Nb-B-Verbindung, deren Elementarzusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte, keine Flüchtigkeit im Vakuum.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit einem neuartigen Verfahren zur Innenbeschichtung von Mikrokapillaren (Innendurchmesser: 50 – 200 μm) mit Metallschichten und deren mögliche Anwendungen. Die Abscheidung in der Kapillare wurde thermisch oder plasma-aktiviert in einer speziell dafür entwickelten Anlage durchgeführt. Durch den Einsatz von

$\text{Pd}(\text{hfac})_2$, $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ als Precursor konnten Pd-, Rh- und W-innenbeschichtete Kapillaren hergestellt werden. Durch vorhergehende Abscheidungen aus $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ wurde TiO_2 erhalten, das dann als Trägermaterial für die Pd- und Rh-Katalysatoren diente.

An den abgeschiedenen Metallschichten wurden heterogen-katalytische Reaktionen durchgeführt, von denen bekannt ist, daß sie mit konventionellen Katalysatoren ablaufen. So gelang die Dechlorierung von Aromaten und Aliphaten, wie z.B. Chlorbenzol, 1,2-Dichlorethan und 1,1,2-Trichlortrifluorethan über Pd- bzw. Rh-Katalysatoren, teilweise schon bei ca. 100 °C im Falle von Chlorbenzol, ebenso wie die Verbrennung von flüchtigen, organischen Verbindungen wie Benzol, Toluol und Hexan zu CO_2 über Pd-Katalysatoren bei Temperaturen unterhalb 300 °C.

Hydrogenierungsversuche von CO_2 zu Methan oder Methanol mit Wasserstoff waren weniger erfolgreich. Über Rhodium konnten relativ geringe Mengen an Methan im Temperatur-Bereich von 400 – 500 °C festgestellt werden. Hauptsächlich fand aber eine Reduktion zu CO statt, während der Großteil des CO_2 die Kapillare passierte, ohne zu reagieren. In diesem Fall ist zu vermuten, daß die Kontaktzeit mit dem Katalysator zu kurz ist.

Beim Einsatz deuterierter Verbindungen wie Chlorbenzol- d_5 konnte in geringem Maße ein H-D-Austausch beobachtet werden.

TiO_2 als Trägermaterial verstärkt bei einigen Reaktionen, wie z.B. der Enthlogenierung von 1,1,2-Trichlortrifluorethan über Pd die Aktivität des eingesetzten Katalysators.

Ein Problem ist die Charakterisierung der Schicht, weil die Mengen abgeschiedenen Metalls so gering sind, daß die Zusammensetzung nach der Abscheidung und mögliche Veränderungen bei den nachfolgenden Reaktionen quantitativ nicht untersucht werden können. Zur Charakterisierung wurden die Rasterelektronenmikroskopie und die EDX-Spektroskopie herangezogen.

Summary

The objective of this thesis was to provide functional films by means of CVD processes. There are several possible techniques of which the thermal and the plasma enhanced deposition were used. These methods were applied to deposit thin films on different substrates and several organometallic precursors were used due to the desired properties of the film.

In plasma enhanced CVD processes niobiumboride films were deposited on plain substrates. Niobiumboride has the attributes of great hardness, thermal stability and high electrical conductivity. For that purpose new Precursors should be synthesized which already contain the stoichiometric Nb-B ratio of the film in the molecule.

As precursors for the deposition of NbB-films the compounds Cp_2NbBH_4 , $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}$ and Cp_2TiBH_4 for comparative studies were used all prepared by literature procedures. For the deposition of NbB₂-films, $[\text{RCpNb}-\mu\text{-(B}_2\text{H}_6)]_2$ complexes (R: H, -CH₃) were synthesized as they are volatile enough for use in a CVD process. However, the growth rates of the films during the deposition was so small that even after several hours of deposition only extremely thin films could be obtained. Another disadvantage of the precursors Cp_2NbBH_4 and Cp_2TiBH_4 is their air sensitivity which makes them difficult to handle in the CVD process. XPS measurements demonstrated that the depositions resulted in boride films with a high amount of carbon impurities. It could be determined that the stoichiometric Nb:B (Ti:B) ratio in the precursor also exists in the deposited film.

The need for highly volatile precursors led to the synthesis of the new compound $\text{CpNb}^R\text{DADCl}_2$ (R: -CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃) which contains a butyl- or propylsubstituted diazadien ligand and should be converted into the boron containing compound. Unfortunately, the obtained Nb-B-compound, whose composition could not be determined, showed no volatility in vacuum.

The second part of this thesis deals with a novel technique for the deposition of metal films inside microcapillaries with an inner diameter of 50 – 200 μm and its possible applications. The deposition inside the capillaries was conducted in an apparatus especially designed for that purpose. With the use of $\text{Pd}(\text{hfac})_2$, $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{hfac})$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ as precursors Pd-, Rh- and, W-films could be obtained inside the capillaries. A preceding decomposition of $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ resulted in the deposition of TiO_2 , which could be used as support for Pd- and Rh-catalysts.

With the deposited metal films some heterogenous catalytic reactions were carried out which are known to work with conventional catalysts. Aromatic and aliphatic compounds like chlorobenzene, 1,2-dichloroethane, and 1,1,2-trichlorotrifluoroethane could be dechlorinated with Pd and Rh catalysts at temperatures of about 100 °C in the case of chlorobenzene. The incineration of volatile organic compounds like benzene, toluene, and hexane over Pd catalysts resulted in carbon dioxide at temperatures below 300 °C.

Hydrogenation of CO₂ with hydrogen to form methane or methanol was not successful. Over Rh small amounts of methane could be detected in a temperature range of 400 - 500 °C. The main reaction was the reduction to CO while most of the CO₂ passed through the capillary without further reaction, probably due to the short contact with the catalyst surface.

Using deuterated compounds like chloropentadeuterobenzene-d₅ an H-D exchange could be detected.

TiO₂ as support enhances the activity of the catalyst in some reactions like the dechlorination of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane over Pd.

Because of the small amounts of the deposited metals the characterisation of the film is still problematic, in a way that the composition of the film after its deposition and possible changes during succeeding reactions cannot be determined. For the characterisation, scanning electron microscopy and EDX spectroscopy were used.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Die zur Kristallstrukturanalyse bei Tieftemperatur vermessenen Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge in Paraffinöl überführt und an einer dünn ausgezogenen Kapillare haftend im Stickstoffstrom bei -120°C eingefroren. Für die Raumtemperaturmessung wurde der Kristall mit Schellack auf einem Glasfaden fixiert. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf den automatischen Vierkreisdiffraktometern Hilger & Watts und Siemens P2₁.

Die Lösung der Strukturen erfolgte mit den Programmen SHELXS-86¹⁷⁵ und die Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-93¹⁷⁶. Die gefundenen Atomlagen wurden zunächst isotrop und später anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in einem Abstand von 96 pm auf fixierten Lagen angerechnet. Die Lösung der Strukturen wurde von Prof. U. Behrens, Dr. U. Hagenau, Dr. J. Körnich und Dr. J. Hanss durchgeführt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs VARIAN Gemini 200BB, sowie einem BRUKER WP80 und einem BRUKER AM360-Spektrometer, ESR-Spektren mit dem Gerät BRUKER ESP300 gemessen. Zur Auswertung und Simulation der ESR-Spektren wurden die Programme WINEPR 2.55 und WINEPR SIMFONIA 1.25 der Fa. BRUKER verwendet.

Infrarotspektren wurden mit den PERKIN ELMER FT-IR-Spektrometern 1700X (FIR) und 1720, Massenspektren mit einem Finigan-MAT 311A-Spektrometer am Institut für Organische Chemie gemessen. Die Elementaranalysen wurden von der analytischen Abteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg mit einem Gerät CHN-O-Rapid der Fa. Heraeus durchgeführt.

Die Massenspektren der Kapillar-Versuche wurden mit einem Massenspektrometer QMS 200 der Fa. Pfeiffer Balzer AG aufgenommen. Zur Auswertung wurde das Programm QUADSTAR 421 der Fa. Pfeiffer Balzer AG verwendet.

Die XPS-Messungen wurden mit einem VG ESCALAB 5 (Fa. Vacuum Generators) mit einer AlK_{α} -Quelle MKII (Strahlungsenergie: 1486.6eV) durchgeführt, die REM-Aufnahmen mit den Geräten der Fa. Phillips SEM 505 und SEM 515. Zur Auswertung und zum Fitten der XPS-Spektren wurde das Freeware-Programm XPSPEAK95 3.1 von Raymond W.M. Kwok, Hong Kong, verwendet.

¹⁷⁵ G.M.Sheldrick, *SHELXL-86*, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1986

7.2 Precursorsynthese

Die Precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und $\text{W}(\text{CO})_6$, sowie 9-Bora-[3.3.1]-bicyclononan, p-Allylpalladiumchlorid (Di- μ -chloro-bis[η^3 -(allyl)palladium(II)]), Cp_2TiCl_2 und Chlortrimethylsilan sind kommerziell erhältliche Verbindungen. RCpNbCl_4 ¹⁷⁷ (R: H, Me), iso-Propyl- oder tert.-Butyl-substituiertes 1,4-Diaza-1,3-butadien (ⁱDAD, ^tDAD)¹⁷⁸ und Cp_2NbCl_2 ¹⁷⁹ können auf die in der Literatur beschriebene Weise dargestellt werden. Alle Synthesen wurden mit Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Toluol, Hexan, Pentan, THF und DME wurden über Alkalimetallen, CH_2Cl_2 über CaH_2 unter Rückfluß gekocht und unter Stickstoffatmosphäre destilliert und aufbewahrt.

Di(η -cyclopentadienyl)niobtetrahydroborat:

Zu 0.99 g (3.36 mmol) Cp_2NbCl_2 in 30 ml DME werden 0.45 g (11.85 mmol) NaBH_4 gegeben. Es wird drei Stunden bei 0 °C gerührt, wobei sich die braune Suspension langsam grün färbt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und mit Hexan/Toluol (1:1) extrahiert. Die Lösung wird eingengt und bei -30 °C aus dem Hexan/Toluol-Gemisch umkristallisiert.

Ausbeute: 0.5 g (2.2 mmol) = 65 %

¹H-NMR (200 MHz, Benzol-d₆, TMS, [ppm]): 5.6 (q, ¹J(¹¹B¹H) = 110 Hz, 2H, BH_t), 4.92 (s, 10H, Cp), 16.2 (br, 2H, NbH₂B)

¹³C-NMR (50MHz, Benzol-d₆, [ppm]): 94.7 (Cp)

¹¹B-NMR (64MHz, Toluol-d₈, ext. Standard: BF₃·Et₂O): 41.4 ppm

IR (Nujol, [cm⁻¹]): 2446 (ν_s(BH_t)), 2408 (ν_{as}(BH_t)), 1714 (ν_s(BH_b)), 1622 (ν_{as}(BH_b))

[(CpNb)₂(μ-B₂H₆)₂]

0.91g (3 mmol) CpNbCl_4 werden mit 0.77g (20 mmol) NaBH_4 in 100ml DME umgesetzt. Die zunächst rote Lösung verfärbt sich braun, nach 40stündigem Kochen unter Rückfluß dunkelviolett. Es wird filtriert, DME im Vakuum abgezogen und mit Toluol extrahiert. Über Aluminiumoxid (5 % Wassergehalt) wird mit Toluol als Laufmittel chromatographiert und die violette Lösung eingengt. Bei -30 °C fallen luftstabile, violette Kristalle aus.

¹⁷⁶ G.M.Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**

¹⁷⁷ a) M.J.Bunker, A.De Cian, M.L.H.Green, J.J.E.Moreau, N.Siganporia, *J.Chem.Soc., Dalton* **1980**, 2155; b) A.M.Cardoso, R.J.H. Clark, S.Moorhouse, *J.Chem.Soc., Dalton* **1986**, 1156

¹⁷⁸ a) G.Schmid in A.Golloch, H.M.Kuß, P.Satori (Hrsg.), *Anorg.-chem.Präparate*, de Gruyter, Berlin, **1985**, 113; b) J.M.Kliegman, R.K.Barnes, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2555

¹⁷⁹ M.J.Bunker, A.De Cian, M.L.H.Green, J.J.E.Moreau, N.Siganporia, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, **1977**, 59; b) M.L.H. Green, B. Jouseanne, *J.Organomet.Chem.* **1980**, 193, 339; c) M.J. Curtis, L.G. Bell, W.M. But-

Ausbeute: 0.4 g (1 mmol) = 66%

Elementaranalyse: C₁₀H₂₂B₄Nb₂

berechnet [%]: C: 32.35; H: 5.97; B: 11.65; Nb: 50.04

gefunden [%]: C: 32.57; H: 6.02

¹H-NMR (200MHz, Toluol-d₈, TMS [ppm]): 5.50 (s, 10H, Cp), 4 (br, 4H, BH_t), -10 (br, 8H, NbHB)

¹³C-NMR (50 MHz, Toluol-d₈ [ppm]): 97.1 (Cp)

¹¹B-NMR (64MHz, Toluol-d₈, ext. Standard: BF₃·Et₂O): 0.9 ppm

IR (KBr [cm⁻¹]): 3100 (Cp, ν(CH)), 2430 (BH_t, ν_{as}(BH)), 1799 (μ-HB, ν(Nb-H-B)), 1457(Cp, δ(CCH)), 1006 (Cp, δ(CH)), 807 (Cp, δ(CH), out of plane), 573 (BH, δ(BH))

Die Darstellung von *[(MeCpNb)₂(μ-B₂H₆)₂]* kann analog dazu mit MeCpNbCl₄ erfolgen.

Ausbeute: 0.37 g (0.93 mmol) = 58%

Elementaranalyse: C₁₂H₂₆B₄Nb₂

berechnet [%]: C: 36.09; H: 6.56; B: 10.83; Nb: 46.52

gefunden [%]: C: 36.58; H: 7.19

¹H-NMR (200MHz, Toluol-d₈, TMS [ppm]): 5.51, 5.59 (t, 8H, Cp), 4 (br, 4H, BH_t), 2.07 (s, 6H, CH₃), -9.8 (br, 8H, NbHB)

¹³C-NMR (50Mhz, Toluol-d₈ [ppm]): 98.9 (Cp), 95.1 (CCH₃), 15.9 (CH₃)

¹¹B-NMR (64 MHz, Toluol-d₈, ext. Standard: BF₃·Et₂O): 1.0 ppm

IR (KBr [cm⁻¹]): 3093 (Cp, ν(CH)), 2922, 2854 (CH₃, ν(CH)), 2441 (BH_t, ν_{as}(BH)), 1806 (μ-HB, ν(Nb-H-B)), 1453 (Cp, δ(CCH)), 1387, 1374 (CH₃, δ_{as}(CH)), 1028 (Cp, δ(CH)), 806 (Cp, δ(CH), out of plane), 572 (BH, δ(BH))

Cp₂NbH₃

Zu einer Suspension von 0.56 g (1.9 mmol) Cp₂NbCl₂ in 20ml Toluol werden bei 0 °C 1.7 ml (5.7 mmol) einer 70%igen toluolischen Lösung NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂ bei -10 °C langsam zugetropft. Die braune Lösung wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt, wieder auf 0 °C abgekühlt und mit 2 ml entgastem, destilliertem Wasser hydrolysiert. Es wird über Na₂SO₄ filtriert und der Rückstand mit Toluol gewaschen. Das gelbbraune Filtrat wird im Vakuum eingengt. Das braune Rohprodukt kann bei 60 °C (10⁻³ mbar) sublimiert werden und ergibt einen weißli-

chen Feststoff. Oberhalb von 80 °C tritt Zersetzung ein.

Ausbeute: 0.34 g (1.50 mmol) = 78 %

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, Benzol- d_6 , TMS [ppm]): 4.8 (s, 10H, Cp), -2.6 (br, 1H), -3.6 (d, 2H)

IR (KBr [cm^{-1}]): 1710 (v(NbH))

Cp₂Nb[BH₂(C₈H₁₄)]

Zu 0.335 g (1.48 mmol) Cp_2NbH_3 in 20 ml Toluol werden 3.5 ml (1.75 mmol) einer 0.5 molaren Lösung von 9-Borabicyclononan in Hexan zugetropft. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel vom grünen Filtrat im Vakuum abgezogen. Mit Hexan wird extrahiert und bei -20 °C aus Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 0.37 g (1.07 mmol) = 72 %

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, Benzol- d_6 , TMS [ppm]): -15.2 (br, 2H), 4.86 (s, 10H), 2.05 (m, 2H), 1.84 (m, 4H), 1.61 (m, 6H), 1.28 (m, 2H)

$^{11}\text{B-NMR}$ (64MHz, Benzol- d_6 , ext. Standard: $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$): 59.2 ppm

Cp₂TiBH₄

0.17 g (0.69 mmol) Cp_2TiCl_2 in 15 ml DME werden bei 0 °C mit 0.22 g (5.8 mmol) NaBH_4 versetzt. Bei Raumtemperatur läßt man über Nacht rühren. Die violette Lösung wird abfiltriert und das DME im Vakuum abgezogen. Das Produkt wird mit Toluol extrahiert.

Ausbeute: 0.08 g (0.41 mmol) = 60 %

ESR : $g_{\text{iso}} = 1.982$

IR (Nujol [cm^{-1}]): 2375 (mbr, BH_4), 2045 (w), 1930(m), 1725(w), 1630(w)

***N,N'*-Di-tert-butyl-*N,N'*-di(trimethylsilyl)-1,4-diazabut-2-en, $^t\text{DAD}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$**

5 g (29.7 mmol) *N,N'*-Di-tert-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien (^tDAD) werden in 50 ml THF gelöst und portionsweise mit 1.16 g (29.7 mmol) Kalium versetzt. Die Suspension wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt bis sich alles Kalium gelöst hat. Zu der braunen Lösung werden dann bei 0 °C 3.75 ml (29.7 mmol) Chlortrimethylsilan getropft. Die gräulich-weiße Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird nochmals ein Äquivalent Kalium dazugegeben. Die braune Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und es werden nochmals 3.75 ml (29.7 mmol) Chlortrimethylsilan bei 0 °C hinzugegeben. Nach Abreagieren wird der Niederschlag abfiltriert und mit THF gewaschen. Das THF wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne fraktio-

niert destilliert

1. Fraktion: *N,N'*-**Di-tert-butyl-N-trimethylsilyl-1,4-diazabut-2-en** (25-30 °C, 0.3 mbar)

Ausbeute: 0.22 g (0.91 mmol) = 5 %

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃ [ppm]): 0.1 (s, 9H, Si(CH₃)₃); 1.1, 1.2, (s, 18H, C(CH₃)₃); 4.7 (d, 1H, SiN-CH=); 5.7 (dd, 1H, HN-CH=)

2. Fraktion: *N,N'*-**Di-tert-butyl-N,N'-di(trimethylsilyl)-1,4-diazabut-2-en** (60°C, 0.2mbar)

Ausbeute: 5.17 g (16.4 mmol) = 55 %

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃ [ppm]): 0.16 (s, 18H, Si(CH₃)₃); 1.19 (s, 18H, C(CH₃)₃); 5.47 (s, 2H, -CH=)

*CpNb'*DADCl₂

1.72 g (5.7 mmol) CpNbCl₄ werden in 100 ml DME suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.85 g (9.5 mmol) ^tDAD(Si(CH₃)₃)₂ getropft. Die rotbraune Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der feinkristalline orange-rote Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und in CH₂Cl₂ gelöst. *CpNb'*DADCl₂ kristallisiert in der Kälte in Form rubinroter Kristalle.

Ausbeute: 1.35 g (3.42 mmol) = 60 %

Elementaranalyse: C₁₅H₂₅Cl₂N₂Nb

berechnet [%]: C: 45.36; H: 6.34; N: 7.05; Cl: 17.85; Nb: 23.39

gefunden [%]: C: 45.28; H: 6.36; N: 7.20

F_p: > 200 °C Zersetzung

¹H-NMR (360MHz, CD₂Cl₂, TMS [ppm]): 1.48 (s, 18H, C(CH₃)₃); 6.62 (s, 5H, Cp); 6.64 (s, 2H, =C-H)

¹³C-NMR (50MHz, CD₂Cl₂ [ppm]): 30.4 (CH₃), 66.3 (C(CH₃)₃), 106.8 (=CH); 113.3 (Cp)

IR (CsI [cm⁻¹]): 3042, 3020 (ν(=CH)); 2974 (ν(-CH₃)); 1655(δ(C=C)); 1472, 1456, 1433 (δ(CH₂)); 1393, 1363 (δ(C(CH₃)₃)); 940 (δ(trans-CH=CH)); 859, 783(δ(cis-CH=CH)); 384, 321 (ν(Nb-Cl)); 276(δ(Nb-Cl))

EI-MS (m/z) = 396 (M⁺), 331 (M⁺-Cp), 284 (M⁺-2C₄H₈), 228 (M⁺-^tDAD), 193 (M⁺-^tDAD-Cl),

*CpNb'*DADCl₂

0.08 g (11.5 mmol) Lithium und 0.81 g (5.78 mmol) *N,N'*-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien werden in 100 ml THF über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung wird zu einer Suspension von 1.72 g (5.74 mmol) CpNbCl₄ in 25 ml THF zugetropft. Die dunkelbraune

Lösung wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Filtration wird der orange-rote Rückstand mit Toluol und THF gewaschen, in Dichlormethan gelöst und in der Kälte (-25 °C) auskristallisiert.

Ausbeute: 0.36 g (0.98 mmol) = 17 %

Elementaranalyse: C₁₃H₂₁Cl₂N₂Nb

berechnet [%]: C: 42.30; H: 5.73; N: 7.59; Cl: 19.21; Nb: 25.17

gefunden [%]: C: 41.97; H: 5.77; N: 7.71

F_p: > 190 °C Zersetzung

¹H-NMR (200MHz, CD₂Cl₂, TMS [ppm]): 1.22 (d, 6H, CH(CH₃)₂); 1.37 (d, 6H, CH(CH₃)₂); 4.51 (sept, 2H, CH(CH₃)₂); 6.40 (s, 5H, Cp); 6.55 (s, 2H, =C-H)

¹³C-NMR (50MHz, CD₂Cl₂ [ppm]): 19.7, 25.4 (CH(CH₃)₂); 60.8 (CH(CH₃)₂); 107.4 (=CH); 113.0 (Cp)

IR (CsI [cm⁻¹]): 3033 (ν(=CH)); 2968, 2930 (ν(-CH₃)); 1625 (δ(C=C)); 1460 (δ(CH₂)); 1383, 1366(δ(C(CH₃)₃)); 930 (δ(trans-CH=CH)); 861, 755 (δ(cis-CH=CH)); 380 (ν(Nb-Cl)); 282 (δ(Nb-Cl))

Versuch zur Darstellung von ***CpNb^{IV}DADBH₄***

0.09 g (0.23 mmol) *CpNb^{IV}DADCl₂* werden bei 0 °C in 5 ml THF mit 0.162 g (4.3 mmol) NaBH₄ umgesetzt. Bei Raumtemperatur wird über Nacht gerührt und dann von der grünen Lösung das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der ölige Rückstand wird mit Toluol extrahiert. Bei der Säulenchromatographie mit Toluol als Laufmittel über Alox (5 % Wasser) zersetzt sich das Extrakt unter Gasentwicklung. Gleiches gilt für THF oder CH₂Cl₂ als Laufmittel.

Allylhexafluoroacetylacetonatopalladium(II)^{60, 180}

735 mg (3.53 mmol) Hexafluoroacetylaceton und 141 mg (3.53 mmol) Natriumhydroxid werden in 10 ml Wasser gelöst und die Lösung in einen Scheidetrichter überführt. Anschließend werden 646 mg (1.77 mmol) η³-Allylpalladium(II)chlorid und 30 ml Diethylether hinzugegeben und das Gemisch drei Minuten geschüttelt, bis sich der Pd-Komplex gelöst hat. Die Etherphase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum vorsichtig abgezogen. Eine Vakuumsublimation ergibt blaßgelbe Kristalle.

Ausbeute: 542 mg (1.53 mmol) = 86 %

¹⁸⁰ a) S.Imamura, T.Kajimoto, Y.Kitano, J.Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 805; b) W.R.Jackson, J.U.Strauss, *Aust.J.Chem.* **1978**, *31*, 1073; c) A.P.Ginsberg, *Inorg.Synth.* **1990**, *27*, 317

¹H-NMR (200MHz, Benzol-d₆, TMS [ppm]): 2.08, 3.25 (d, 4H, CH₂, Allyl); 4.48 (tt, 1H, CH, Allyl); 6.20 (s, 1H, CH,hfac)

¹³C-NMR (50MHz, Benzol-d₆ [ppm]): 58.3 (CH₂, Allyl); 89.8 (CH, hfac), 113.5 (CH, Allyl); 118.8 (q, CF₃, J(C-F) = 284 Hz) 175.5 (q, C=O, J(C-F) = 34 Hz)

7.3 Durchführung der Beschichtungsversuche...

7.3.1 ...in der Plasma-CVD Anlage

Vor Beschichtungen mit einem neuen Precursor werden Reaktor und Zuleitungen gründlich gereinigt. Als Substrate werden Si-Wafer benutzt, die mit 10%iger HF und Methanol vorbehandelt werden. Der Reaktor wird mehrfach mit dem Anregungsgas gespült, bevor der Precursor im Gegenstrom in den Vorratsbehälter eingefüllt wird. Der Reaktor wird evakuiert und der Fluß von Anregungs- und Trägergas so eingestellt, daß ein Druck von 0.5 mbar erreicht wird. Daraufhin wird das Plasma gezündet und auf eine Leistung von 25 W eingestellt. Die Temperaturen des Substrathalters und des Verdampfer-Heizbandes werden auf 100 °C eingestellt. Es wird darauf geachtet das der Druck 1mbar nicht übersteigt. Die Abscheidungsdauer beträgt ca. 1-2 Stunden.

7.3.2 ...zur Innenbeschichtung von Kapillaren

Vor jedem Beschichtungsversuch mit einem neuen Precursor wird das Precursoreinlaßsystem gründlich gereinigt. Daraufhin wird eine Kapillare mit Hilfe eines Epoxidharzklebers (UHU[®] plus Sofortfest 2-Komponenten Epoxidharz-Kleber) in die Anlage eingeklebt. Nach einer Aushärtezeit von zwei Stunden wird die gesamte Anlage für 24 Stunden evakuiert, bis hochvakuumseitig ein Druck von 10⁻⁷ mbar erreicht ist. Mit Hilfe von Helium kann auf die Durchlässigkeit der Kapillare geprüft werden.

Der Reaktorofen wird mit einer Geschwindigkeit von ca. 80 mm/min. entlang der Kapillare bewegt und die Temperatur auf 400 °C eingestellt.

Die Temperatur im Verdampfersystem wird auf 75 °C eingeregelt und im Verlauf der Beschichtung darauf geachtet, daß der Druck auf der Hochvakuumseite 10⁻⁶mbar nicht übersteigt, um den Beschichtungsprozeß mit Hilfe des Massenspektrometers besser verfolgen zu können. Die Abscheidungsdauer beträgt ca. 1 Stunde. Zum Beenden des Prozesses wird der Vorratsbehälter mit flüssigem Stickstoff gekühlt und die Temperatur des Verdampfersystems auf Raum-

temperatur heruntergeregelt. Der Ofen wird noch einige Minuten auf 400 °C gehalten. Die Zuführung zum Precursorsystem wird mit Hilfe eines Absperrhahns geschlossen und das gesamte System wird evakuiert.

7.4 Durchführung von Reaktionen in der Kapillare

Nach der Innenbeschichtung der Kapillaren können darin Reaktionen durchgeführt werden. Dafür werden die Gase bzw. gasförmigen Verbindungen über zwei verschiedene Ventile in das Vorvakuumssystem eingeführt. Die Menge wird über die Druckanzeigen und Online-Massenspektren abgeschätzt. Für Reaktionen mit Sauerstoff wird Luft durch eines der Ventile eingelassen.

Es können ein kleinerer Reaktor (10 - 25 mm Länge), der in unterschiedlichen Geschwindigkeiten entlang der Kapillare gefahren werden kann, oder ein größerer (100 mm), der die gesamte beschichtete Länge der Kapillare beheizt, eingesetzt werden. Die Temperaturen können je nach Bedarf auf bis zu ca. 600 °C eingestellt werden. Der gesamte Prozeß wird mit Hilfe des Massenspektrometers verfolgt, die Spektren aufgezeichnet und auf einem PC gespeichert. Vor und nach jeder Reaktion wird die gesamte Anlage evakuiert.

8 Anhang

8.1 NMR-Spektren

8.1.1 $[(\eta^5\text{-}(\text{H}_3\text{CC}_5\text{H}_4)\text{Nb})_2\text{-}(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)_2]$

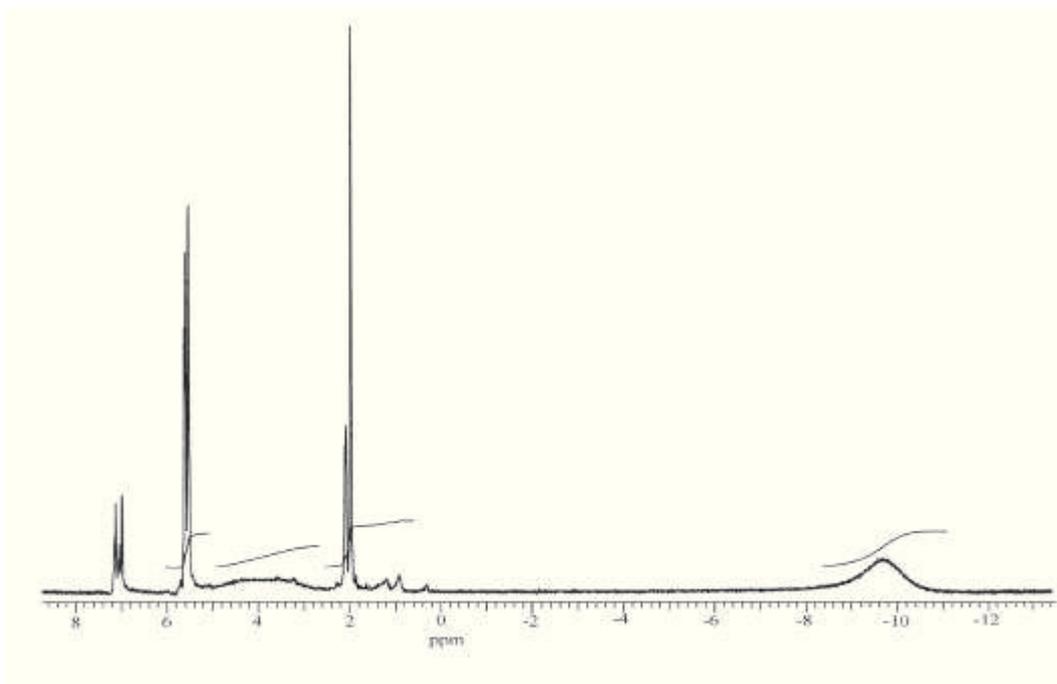


Abbildung 98: ^1H -NMR-Spektrum (200MHz) von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Nb}_2\text{-}(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)_2]$ in Toluol- d_8

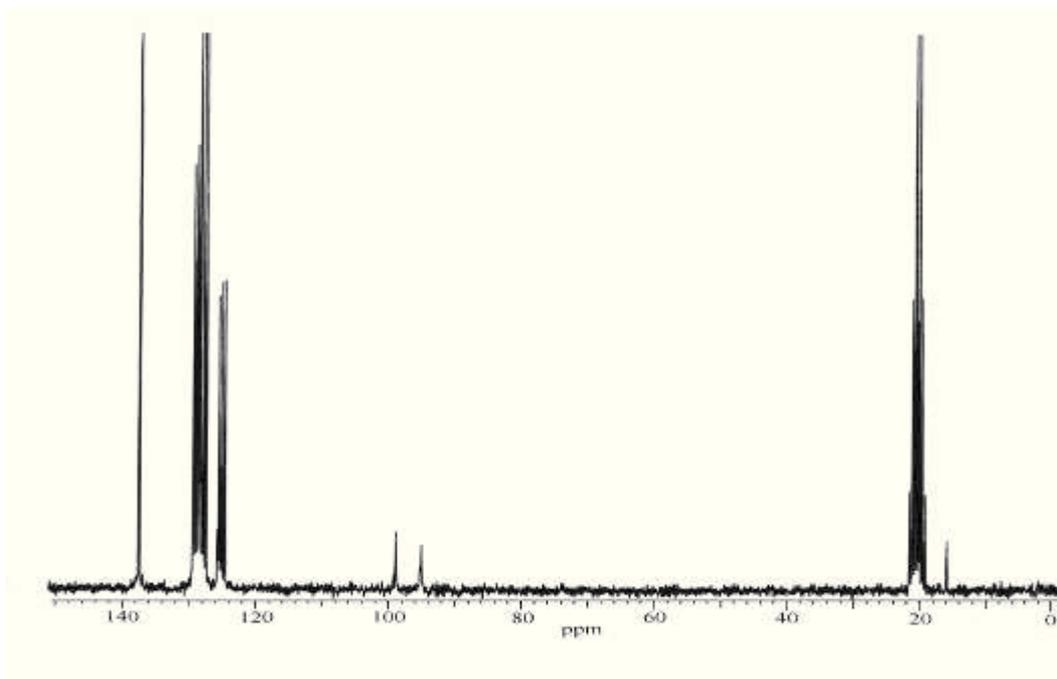


Abbildung 99: ^{13}C -NMR-Spektrum (50MHz) von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Nb}_2\text{-}(\mu\text{-B}_2\text{H}_6)_2]$ in Toluol- d_8

8.1.2 $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_3\text{H}_7\text{)CH=CHN(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$

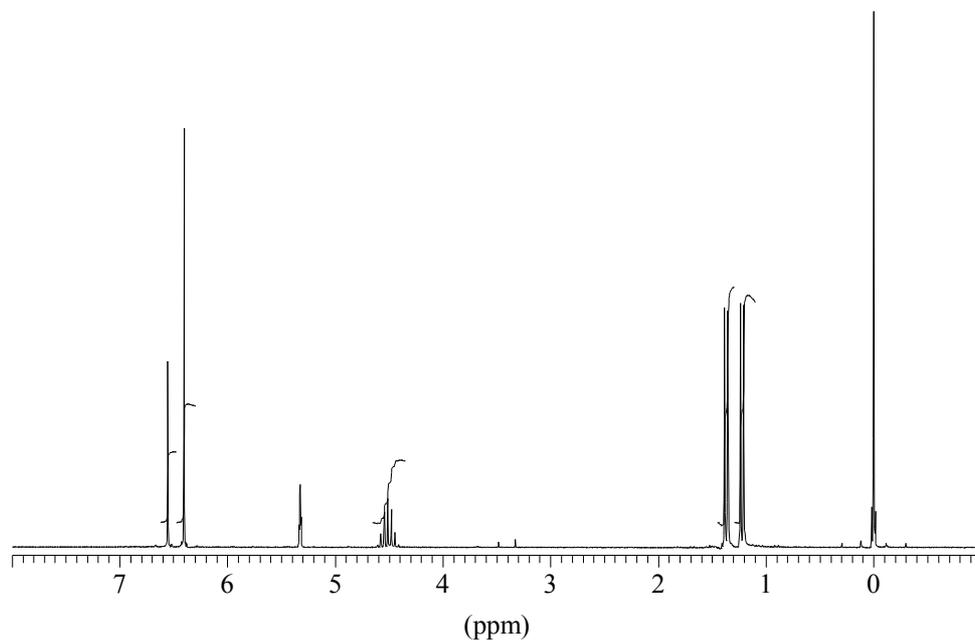


Abbildung 100: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200MHz) von $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_3\text{H}_7\text{)CH=CHN(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$

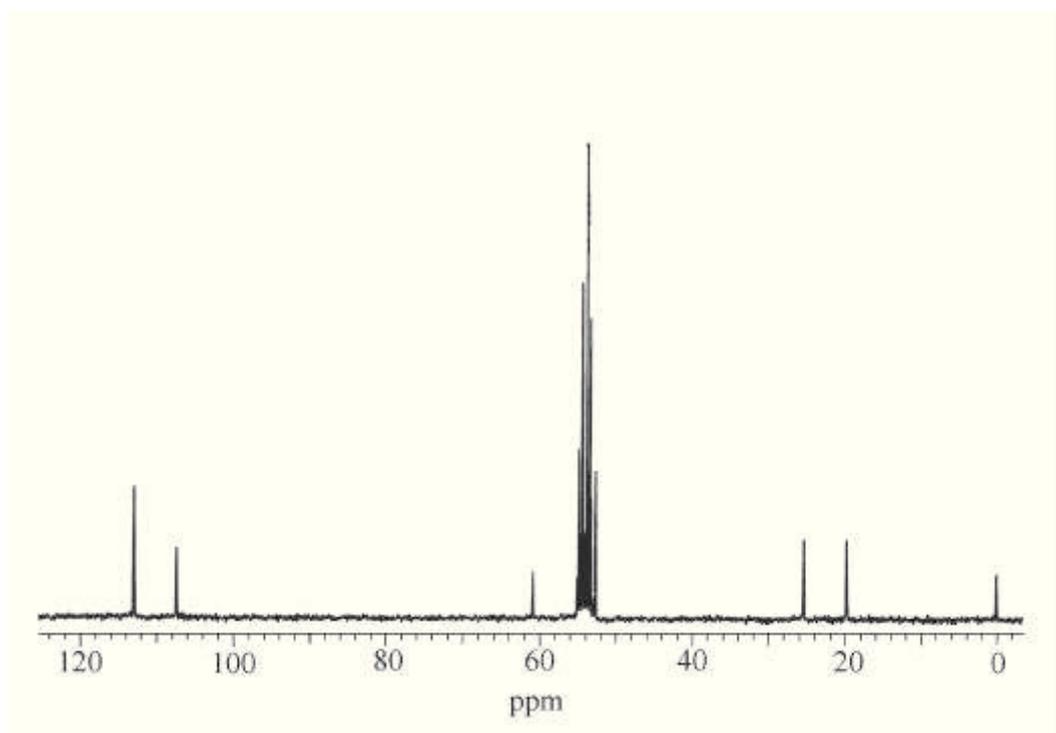


Abbildung 101: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (50MHz) von $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_3\text{H}_7\text{)CH=CHN(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$

8.1.3 $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_4\text{H}_9\text{)CH=CHN(C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$

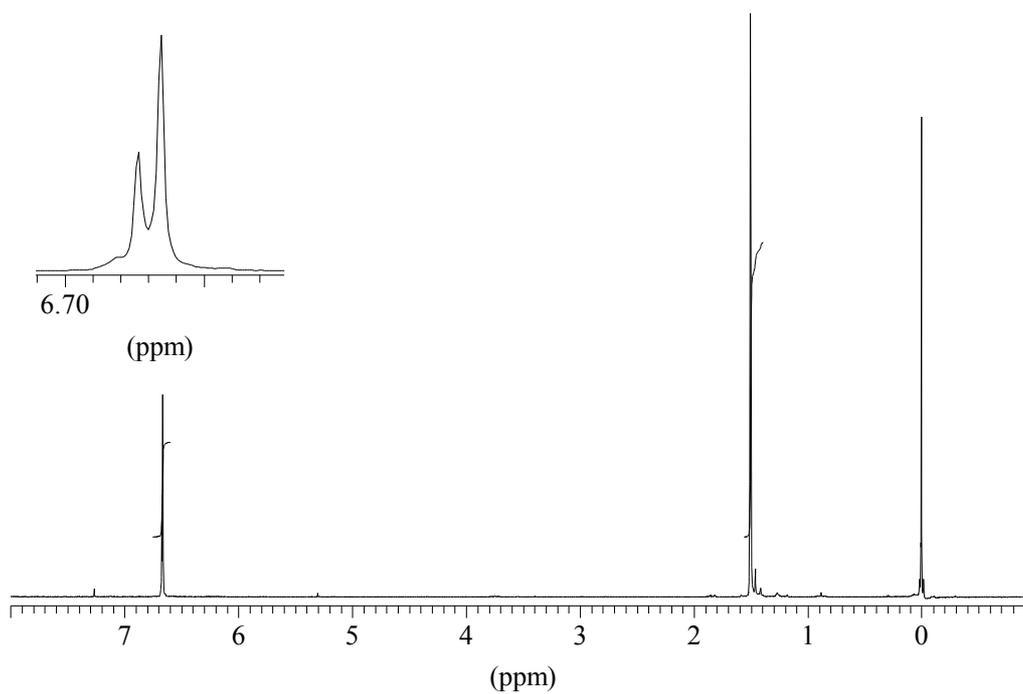


Abbildung 102: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200MHz) von $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_4\text{H}_9\text{)CH=CHN(C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$

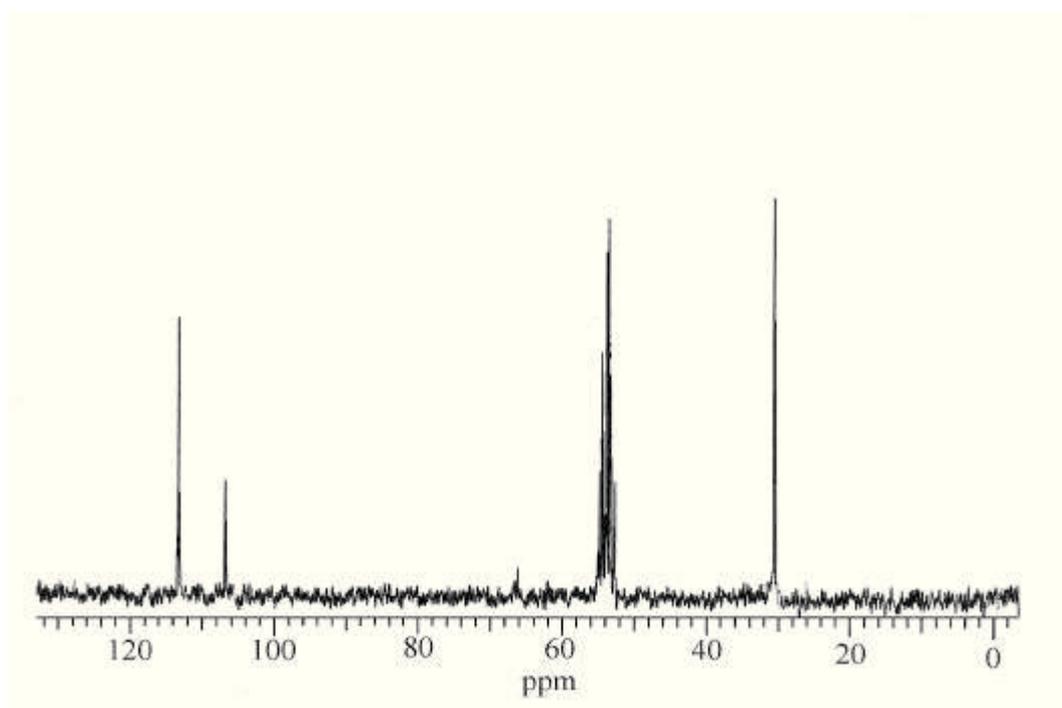


Abbildung 103: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (50MHz) von $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_4\text{H}_9\text{)CH=CHN(C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$

8.2 Kristallographische Daten

8.2.1 $[\eta\text{-(H}_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{)Nb-}\mu\text{-(B}_2\text{H}_6\text{)}]_2$

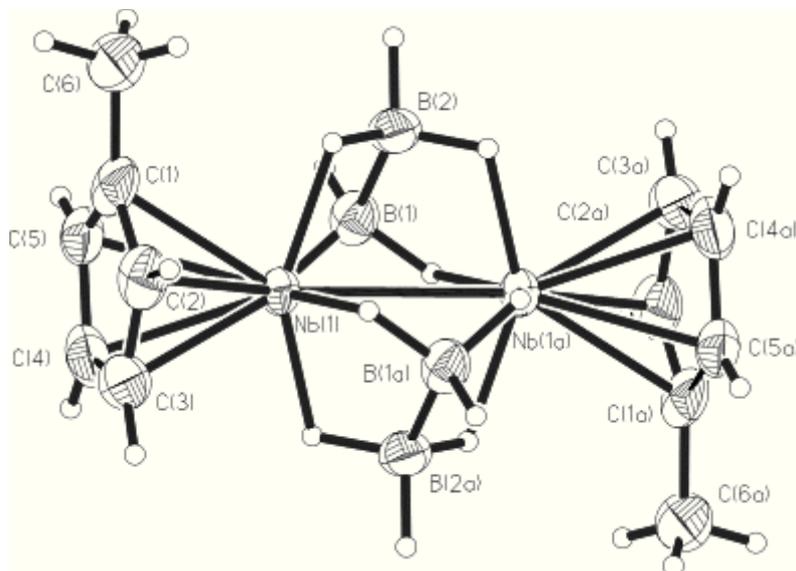


Abbildung 104: Molekülstruktur von $[\eta\text{-(H}_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{)Nb-}\mu\text{-(B}_2\text{H}_6\text{)}]_2$, Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tabelle 11: Kristallstrukturdaten für $[\eta\text{-(H}_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{)Nb-}\mu\text{-(B}_2\text{H}_6\text{)}]_2$

Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ B ₄ Nb ₂
Molare Masse	399.39 g mol ⁻¹
Meßtemperatur	293(2) K
Diffraktometer	Siemens P2 ₁
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zellparameter	a = 765.3(2) pm, α = 102.00(2) ^o b = 1062.2(2) pm, β = 98.56(2) ^o c = 1086.0(3) pm, γ = 105.40(2) ^o
Zellvolumen	812.8(3) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.632 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.388 mm ⁻¹
F(000)	400
Kristallgröße	1 x 0.275 x 0.1 mm ³
T _{min, max}	2.45 - 27.56 ^o
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	4138
Unabhängige Reflexe	3725 [R(int) = 0.0786]
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Data / restraints / parameters	3725 / 28 / 220
Goof on F ²	1.085
R-Wert [I > 2s(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1163
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1224
Restelektronendichte	1.174 und -1.464 e.Å ⁻³

Tabelle 12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\eta\text{-(H}_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{)Nb-}\mu\text{-(B}_2\text{H}_6\text{)}]_2$. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. [$U(\text{eq}) = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$]

	x	y	Z	U(eq)
Nb(1)	9132(1)	3570(1)	4958(1)	30(1)
Nb(2)	11089(1)	1426(1)	179(1)	33(1)
C(1)	6348(7)	1723(5)	4858(5)	43(1)
C(2)	7711(7)	1883(5)	5981(5)	46(1)
C(3)	9261(7)	1576(5)	5585(6)	52(1)
C(4)	8883(8)	1255(5)	4217(6)	49(1)
C(5)	7100(7)	1346(4)	3788(5)	42(1)
C(6)	4454(7)	1869(6)	4838(7)	60(2)
C(7)	13576(8)	3104(5)	-307(6)	51(1)
C(8)	11879(9)	3423(6)	-613(6)	58(2)
C(9)	11271(8)	3764(5)	546(7)	58(2)
C(10)	12530(9)	3608(6)	526(6)	59(2)
C(11)	13938(7)	3221(5)	1019(6)	55(1)
C(12)	14797(12)	2807(8)	-1211(9)	95(3)
B(1)	8905(7)	4649(5)	3233(5)	38(1)
B(2)	7621(7)	5155(5)	4373(6)	41(1)
B(3)	7978(8)	563(6)	467(6)	45(1)
B(4)	8073(8)	208(6)	-1188(6)	45(1)

Tabelle 13: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für $[\eta\text{-(H}_3\text{CC}_5\text{H}_4\text{)Nb-}\mu\text{-(B}_2\text{H}_6\text{)}]_2$

Nb(1)-C(4)	2.369(5)
Nb(1)-C(3)	2.377(5)
Nb(1)-B(1)	2.399(5)
Nb(1)-B(1a)	2.400(5)
Nb(1)-C(2)	2.404(5)
Nb(1)-B(2a)	2.409(5)
Nb(1)-C(5)	2.414(5)
Nb(1)-B(2)	2.416(5)
Nb(1)-C(1)	2.454(4)
Nb(1)-Nb(1a)	2.9511(10)
C(1)-C(5)	1.404(7)
C(1)-C(2)	1.430(7)
C(1)-C(6)	1.496(7)
C(2)-C(3)	1.413(8)
C(3)-C(4)	1.420(8)
C(4)-C(5)	1.410(7)
C(7)-C(11)	1.398(8)
C(7)-C(8)	1.437(8)
C(7)-C(12)	1.496(9)
C(8)-C(9)	1.417(9)
C(9)-C(10)	1.394(9)
C(10)-C(11)	1.397(9)
B(1)-B(2)	1.776(8)
B(1)-Nb(1a)	2.400(5)
B(2)-Nb(1a)	2.409(5)
B(3)-B(4)	1.774(9)
C(4)-Nb(1)-C(3)	34.8(2)
C(4)-Nb(1)-B(1)	112.5(2)
C(3)-Nb(1)-B(1)	147.2(2)
C(4)-Nb(1)-B(1a)	133.1(2)
C(3)-Nb(1)-B(1a)	103.3(2)
B(1)-Nb(1)-B(1a)	104.1(2)
C(4)-Nb(1)-C(2)	57.2(2)
C(3)-Nb(1)-C(2)	34.4(2)
B(1)-Nb(1)-C(2)	148.8(2)
B(1a)-Nb(1)-C(2)	102.1(2)
C(4)-Nb(1)-B(2a)	108.2(2)
C(3)-Nb(1)-B(2a)	99.1(2)
B(1)-Nb(1)-B(2a)	88.7(2)
B(1a)-Nb(1)-B(2a)	43.3(2)
C(2)-Nb(1)-B(2a)	122.2(2)
C(4)-Nb(1)-C(5)	34.3(2)
C(3)-Nb(1)-C(5)	57.0(2)
B(1)-Nb(1)-C(5)	97.7(2)
B(1a)-Nb(1)-C(5)	158.1(2)
C(2)-Nb(1)-C(5)	56.4(2)
B(2a)-Nb(1)-C(5)	141.0(2)
C(4)-Nb(1)-B(2)	138.4(2)
C(3)-Nb(1)-B(2)	154.9(2)
B(1)-Nb(1)-B(2)	43.3(2)
B(1a)-Nb(1)-B(2)	88.5(2)
C(2)-Nb(1)-B(2)	121.9(2)
B(2a)-Nb(1)-B(2)	104.59(14)
C(5)-Nb(1)-B(2)	106.3(2)

C(4)-Nb(1)-C(1)	56.8(2)
C(3)-Nb(1)-C(1)	57.1(2)
B(1)-Nb(1)-C(1)	114.6(2)
B(1a)-Nb(1)-C(1)	129.9(2)
C(2)-Nb(1)-C(1)	34.2(2)
B(2a)-Nb(1)-C(1)	155.3(2)
C(5)-Nb(1)-C(1)	33.5(2)
B(2)-Nb(1)-C(1)	98.3(2)
C(4)-Nb(1)-Nb(1a)	150.09(13)
C(3)-Nb(1)-Nb(1a)	150.43(13)
B(1)-Nb(1)-Nb(1a)	52.07(13)
B(1a)-Nb(1)-Nb(1a)	52.05(12)
C(2)-Nb(1)-Nb(1a)	150.09(14)
B(2a)-Nb(1)-Nb(1a)	52.41(12)
C(5)-Nb(1)-Nb(1a)	149.71(12)
B(2)-Nb(1)-Nb(1a)	52.18(12)
C(1)-Nb(1)-Nb(1a)	149.38(12)
C(5)-C(1)-C(2)	106.8(5)
C(5)-C(1)-C(6)	126.9(5)
C(5)-C(1)-Nb(1)	71.7(3)
C(2)-C(1)-Nb(1)	71.0(3)
C(6)-C(1)-Nb(1)	124.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	108.6(5)
C(3)-C(2)-Nb(1)	71.7(3)
C(1)-C(2)-Nb(1)	74.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	107.5(5)
C(2)-C(3)-Nb(1)	73.9(3)
C(4)-C(3)-Nb(1)	72.3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	107.8(5)
C(5)-C(4)-Nb(1)	74.6(3)
C(3)-C(4)-Nb(1)	72.9(3)
C(1)-C(5)-C(4)	109.3(5)
C(1)-C(5)-Nb(1)	74.8(3)
C(4)-C(5)-Nb(1)	71.2(3)
C(11)-C(7)-C(8)	106.7(5)
C(11)-C(7)-C(12)	126.5(6)
C(8)-C(7)-C(12)	126.7(6)
C(9)-C(8)-C(7)	108.1(5)
C(10)-C(9)-C(8)	106.9(5)
C(9)-C(10)-C(11)	109.6(6)
C(10)-C(11)-C(7)	108.6(5)
B(2)-B(1)-Nb(1)	68.9(2)
B(2)-B(1)-Nb(1a)	68.6(2)
Nb(1)-B(1)-Nb(1a)	75.9(2)
B(1)-B(2)-Nb(1a)	68.1(2)
B(1)-B(2)-Nb(1)	67.9(2)
Nb(1a)-B(2)-Nb(1)	75.41(14)

Tabelle 14: Anisotrope Temperaturfaktoren ($A^2 \times 10^3$) für $[\eta-(H_3CC_5H_4)Nb-\mu-(B_2H_6)]_2$. Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktoren hat die Form: $-2 p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nb(1)	31(1)	22(1)	37(1)	12(1)	7(1)	5(1)
Nb(2)	33(1)	29(1)	36(1)	13(1)	5(1)	2(1)
C(1)	41(2)	33(2)	52(3)	22(2)	7(2)	-4(2)
C(2)	54(3)	35(2)	50(3)	23(2)	15(2)	4(2)
C(3)	46(3)	37(3)	76(4)	33(3)	5(3)	10(2)
C(4)	55(3)	26(2)	67(3)	10(2)	24(3)	12(2)
C(5)	43(2)	27(2)	50(3)	10(2)	8(2)	3(2)
C(6)	42(3)	47(3)	94(5)	21(3)	27(3)	9(2)
C(7)	54(3)	32(3)	64(3)	17(2)	23(3)	0(2)
C(8)	66(3)	44(3)	63(4)	32(3)	8(3)	0(3)
C(9)	55(3)	34(3)	90(5)	22(3)	23(3)	15(2)
C(10)	68(4)	38(3)	53(3)	2(2)	17(3)	-6(2)
C(11)	41(3)	42(3)	68(4)	17(3)	3(2)	-6(2)
C(12)	102(6)	68(5)	115(7)	32(4)	70(5)	-5(4)
B(1)	42(3)	34(3)	38(3)	15(2)	4(2)	7(2)
B(2)	29(2)	40(3)	58(3)	23(2)	8(2)	10(2)
B(3)	38(3)	42(3)	51(3)	15(2)	10(2)	5(2)
B(4)	39(3)	41(3)	52(3)	23(3)	3(2)	3(2)

Tabelle 15: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
für $[\eta\text{-(H}_3\text{CC}_3\text{H}_4\text{)Nb-}\mu\text{-(B}_2\text{H}_6\text{)}]_2$

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7597(7)	2145(5)	6830(5)	56(6)
H(3)	10332(7)	1583(5)	6122(6)	56(6)
H(4)	9671(8)	1025(5)	3696(6)	56(6)
H(5)	6515(7)	1183(4)	2931(5)	56(6)
H(6A)	4504(14)	2573(31)	5570(24)	87(10)
H(6B)	3613(16)	1032(15)	4870(45)	87(10)
H(6C)	4029(26)	2096(45)	4060(21)	87(10)
H(8)	11283(9)	3408(6)	-1430(6)	56(6)
H(9)	10230(8)	4040(5)	635(7)	56(6)
H(10)	12445(9)	3741(6)	2387(6)	56(6)
H(11)	14947(7)	3067(5)	1485(6)	56(6)
H(12A)	15720(42)	3631(10)	-1186(35)	87(10)
H(12B)	14059(16)	2414(43)	-2071(10)	87(10)
H(12C)	15396(48)	2186(36)	-956(26)	87(10)
H(13)	8205(46)	4440(27)	2209(17)	44(13)
H(14)	9445(50)	3698(24)	3284(18)	63(17)
H(15)	10290(34)	5564(28)	3376(41)	74(20)
H(21)	6293(24)	5292(29)	3955(31)	39(13)
H(22)	7202(31)	4376(28)	5012(33)	120(30)
H(23)	8451(48)	6209(21)	5145(30)	56(16)
H(31)	6776(23)	891(26)	694(34)	68(18)
H(32)	9298(19)	1382(27)	1216(18)	45(14)
H(33)	7824(51)	-447(23)	822(38)	45(14)
H(41)	6921(28)	420(31)	-1772(31)	35(12)
H(42)	9445(22)	830(36)	-1462(16)	79(21)
H(43)	7909(52)	-951(15)	-1667(37)	53(16)

8.2.2 η -(C₅H₅)NbN(C₃H₇)CH=CHN(C₃H₇)Cl₂

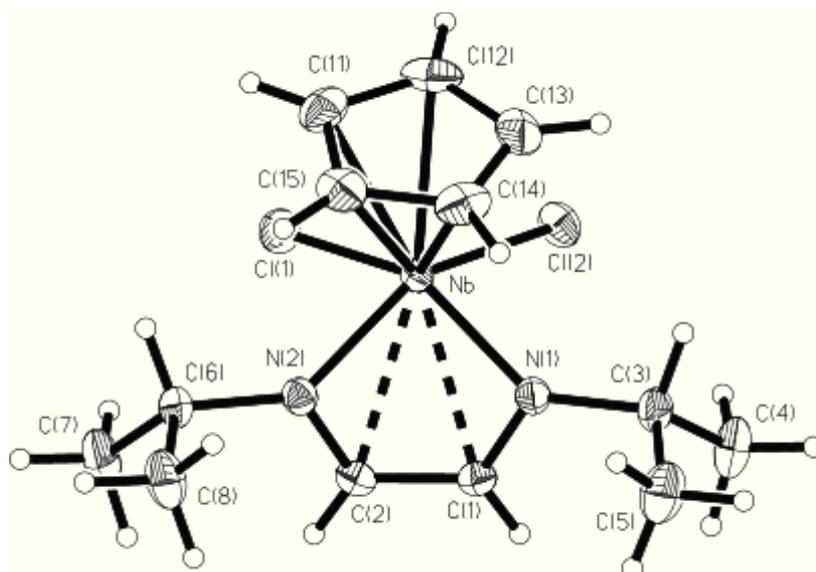


Abbildung 105: Molekülstruktur von η -(C₅H₅)NbN(C₃H₇)CH=CHN(C₃H₇)Cl₂, Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Es kristallisiert jeweils ein Molekül Dichlormethan mit aus, das aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurde.

Tabelle 16: Kristallstrukturdaten für η -(C₅H₅)NbN(C₃H₇)CH=CHN(C₃H₇)Cl₂

Summenformel	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₂ N ₂ Nb
Molare Masse	454.05 g mol ⁻¹
Meßtemperatur	153(2) K
Diffraktometer	Hilger & Watts
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Zellparameter	a = 1182.9(2) Å, α = 90° b = 1134.2(2) Å, β = 93.570(10)° c = 1407.6(3) Å, γ = 90°
Zellvolumen	1884.8(6) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.600 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.200 mm ⁻¹
F(000)	920
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.2 mm ⁻³
T _{min, max}	2.31 - 25.05°
Indexbereich	-2 ≤ h ≤ 14, -2 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	4731
Unabhängige Reflexe	3345 [R(int) = 0.0209]
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Parameter	217
Goof on F ²	1.097
R-Wert [I > 2s(I)]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0696
R-Wert (alle Daten)	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0706
Restelektronendichte	0.596 und -0.674 e.Å ⁻³

Tabelle 17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_3\text{H}_7\text{)CH=CHN(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. [$U(\text{eq}) = 1/3 \sum S_i S_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$]

	x	y	z	U(eq)
Nb	7631(1)	1235(1)	4488(1)	16(1)
Cl(1)	7185(1)	-331(1)	5678(1)	25(1)
Cl(2)	7901(1)	-603(1)	3509(1)	26(1)
N(1)	8963(2)	1878(2)	3841(1)	19(1)
N(2)	8317(2)	2116(2)	5632(1)	19(1)
C(1)	9699(2)	1523(2)	4576(2)	19(1)
C(2)	9358(2)	1653(2)	5505(2)	20(1)
C(3)	9360(2)	2138(2)	2882(2)	25(1)
C(4)	10135(3)	1171(3)	2539(2)	38(1)
C(5)	9925(3)	3343(3)	2881(2)	38(1)
C(6)	8000(2)	2593(2)	6559(2)	24(1)
C(7)	8460(3)	1862(3)	7408(2)	34(1)
C(8)	8401(3)	3870(2)	6653(2)	33(1)
C(11)	5662(2)	1764(3)	4645(2)	31(1)
C(12)	5736(2)	1139(2)	3789(2)	33(1)
C(13)	6370(2)	1831(3)	3174(2)	34(1)
C(14)	6701(2)	2873(2)	3664(2)	31(1)
C(15)	6265(2)	2815(2)	4576(2)	29(1)
C(16)	12390(3)	3278(3)	5151(3)	48(1)
Cl(3)	11344(1)	4211(1)	5574(1)	55(1)
Cl(4)	13688(1)	3984(1)	5076(1)	72(1)

Tabelle 18: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_3\text{H}_7\text{)CH=CHN(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$

Nb-N(1)	2.007(2)
Nb-N(2)	2.021(2)
Nb-C(12)	2.393(3)
Nb-C(13)	2.401(2)
Nb-C(14)	2.419(2)
Nb-C(15)	2.422(2)
Nb-C(11)	2.428(3)
Nb-C(1)	2.464(2)
Nb-C(2)	2.466(2)
Nb-Cl(1)	2.5192(7)
Nb-Cl(2)	2.5300(7)
N(1)-C(1)	1.371(3)
N(1)-C(3)	1.486(3)
N(2)-C(2)	1.361(3)
N(2)-C(6)	1.482(3)
C(1)-C(2)	1.401(3)
C(3)-C(5)	1.521(4)
C(3)-C(4)	1.527(4)
C(6)-C(7)	1.527(4)
C(6)-C(8)	1.527(4)
C(11)-C(15)	1.395(4)
C(11)-C(12)	1.404(4)
C(12)-C(13)	1.417(4)

C(13)-C(14)	1.412(4)
C(14)-C(15)	1.415(4)
C(16)-Cl(4)	1.740(4)
C(16)-Cl(3)	1.760(3)
N(1)-Nb-N(2)	83.93(8)
N(1)-Nb-C(12)	124.84(10)
N(2)-Nb-C(12)	131.98(9)
N(1)-Nb-C(13)	90.86(9)
N(2)-Nb-C(13)	132.34(9)
C(12)-Nb-C(13)	34.39(10)
N(1)-Nb-C(14)	81.32(8)
N(2)-Nb-C(14)	98.62(9)
C(12)-Nb-C(14)	56.72(9)
C(13)-Nb-C(14)	34.06(10)
N(1)-Nb-C(15)	107.42(9)
N(2)-Nb-C(15)	80.17(9)
C(12)-Nb-C(15)	56.19(9)
C(13)-Nb-C(15)	56.36(9)
C(14)-Nb-C(15)	33.99(10)
N(1)-Nb-C(11)	137.39(9)
N(2)-Nb-C(11)	98.35(9)
C(12)-Nb-C(11)	33.86(10)
C(13)-Nb-C(11)	56.41(9)
C(14)-Nb-C(11)	56.19(9)
C(15)-Nb-C(11)	33.44(10)
N(1)-Nb-C(1)	33.79(8)
N(2)-Nb-C(1)	63.03(8)
C(12)-Nb-C(1)	158.13(10)
C(13)-Nb-C(1)	124.64(9)
C(14)-Nb-C(1)	110.02(9)
C(15)-Nb-C(1)	124.25(9)
C(11)-Nb-C(1)	156.58(9)
N(1)-Nb-C(2)	63.14(8)
N(2)-Nb-C(2)	33.47(8)
C(12)-Nb-C(2)	165.43(9)
C(13)-Nb-C(2)	147.73(10)
C(14)-Nb-C(2)	117.77(9)
C(15)-Nb-C(2)	111.05(8)
C(11)-Nb-C(2)	131.61(9)
C(1)-Nb-C(2)	33.02(8)
N(1)-Nb-Cl(1)	139.57(6)
N(2)-Nb-Cl(1)	84.81(6)
C(12)-Nb-Cl(1)	90.70(8)
C(13)-Nb-Cl(1)	124.44(8)
C(14)-Nb-Cl(1)	138.84(7)
C(15)-Nb-Cl(1)	108.66(7)
C(11)-Nb-Cl(1)	82.68(7)
C(1)-Nb-Cl(1)	107.97(6)
C(2)-Nb-Cl(1)	87.12(6)
N(1)-Nb-Cl(2)	85.54(6)
N(2)-Nb-Cl(2)	141.56(6)
C(12)-Nb-Cl(2)	83.44(7)
C(13)-Nb-Cl(2)	84.60(8)
C(14)-Nb-Cl(2)	116.14(7)
C(15)-Nb-Cl(2)	138.15(7)
C(11)-Nb-Cl(2)	114.06(7)
C(1)-Nb-Cl(2)	88.72(6)
C(2)-Nb-Cl(2)	110.27(6)

Cl(1)-Nb-Cl(2)	79.65(3)
C(1)-N(1)-C(3)	121.5(2)
C(1)-N(1)-Nb	91.73(14)
C(3)-N(1)-Nb	141.9(2)
C(2)-N(2)-C(6)	122.5(2)
C(2)-N(2)-Nb	91.52(14)
C(6)-N(2)-Nb	140.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)	117.9(2)
N(1)-C(1)-Nb	54.48(11)
C(2)-C(1)-Nb	73.57(13)
N(2)-C(2)-C(1)	118.6(2)
N(2)-C(2)-Nb	55.01(11)
C(1)-C(2)-Nb	73.41(13)
N(1)-C(3)-C(5)	110.0(2)
N(1)-C(3)-C(4)	112.0(2)
C(5)-C(3)-C(4)	111.9(2)
N(2)-C(6)-C(7)	113.2(2)
N(2)-C(6)-C(8)	109.2(2)
C(7)-C(6)-C(8)	110.7(2)
C(15)-C(11)-C(12)	108.2(2)
C(15)-C(11)-Nb	73.04(14)
C(12)-C(11)-Nb	71.7(2)
C(11)-C(12)-C(13)	108.0(2)
C(11)-C(12)-Nb	74.4(2)
C(13)-C(12)-Nb	73.11(14)
C(14)-C(13)-C(12)	107.8(2)
C(14)-C(13)-Nb	73.69(14)
C(12)-C(13)-Nb	72.5(2)
C(13)-C(14)-C(15)	107.4(2)
C(13)-C(14)-Nb	72.3(2)
C(15)-C(14)-Nb	73.10(14)
C(11)-C(15)-C(14)	108.6(2)
C(11)-C(15)-Nb	73.5(2)
C(14)-C(15)-Nb	72.91(14)
Cl(4)-C(16)-Cl(3)	112.6(2)

Tabelle 19: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_3\text{H}_7\text{)CH=CH-N(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$. Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktoren hat die Form: $-2 p^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nb	16(1)	16(1)	15(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	30(1)	23(1)	24(1)	5(1)	3(1)	-4(1)
Cl(2)	32(1)	22(1)	25(1)	-6(1)	0(1)	1(1)
N(1)	19(1)	20(1)	17(1)	0(1)	1(1)	1(1)
N(2)	21(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(1)	17(1)	20(1)	21(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(2)	20(1)	20(1)	20(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(3)	26(1)	33(1)	17(1)	5(1)	4(1)	0(1)
C(4)	47(2)	41(2)	28(1)	-1(1)	18(1)	4(1)
C(5)	49(2)	31(2)	35(2)	9(1)	15(1)	-2(1)
C(6)	25(1)	28(1)	18(1)	-5(1)	4(1)	-1(1)
C(7)	53(2)	32(2)	18(1)	1(1)	5(1)	-4(1)
C(8)	53(2)	24(1)	24(1)	-5(1)	6(1)	0(1)
C(11)	21(1)	36(2)	36(1)	8(1)	5(1)	7(1)
C(12)	19(1)	30(2)	49(2)	-4(1)	-11(1)	1(1)

C(13)	26(1)	51(2)	24(1)	2(1)	-7(1)	14(1)
C(14)	23(1)	29(1)	40(2)	17(1)	-4(1)	5(1)
C(15)	24(1)	27(1)	35(1)	-4(1)	-4(1)	12(1)
C(16)	65(2)	27(2)	52(2)	-4(2)	12(2)	2(1)
Cl(3)	64(1)	53(1)	53(1)	7(1)	27(1)	6(1)
Cl(4)	37(1)	54(1)	125(1)	-22(1)	-7(1)	12(1)

Tabelle 20: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\eta\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)NbN(C}_3\text{H}_7\text{)CH=CHN(C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$

	x	y	z	U(eq)
H(1)	10418(2)	1199(2)	4459(2)	18(7)
H(2)	9843(2)	1423(2)	6036(2)	30(8)
H(3)	8677(2)	2172(2)	2426(2)	24(7)
H(4A)	10842(8)	1163(13)	2940(10)	43(9)
H(4B)	10302(16)	1326(11)	1877(5)	61(12)
H(4C)	9757(8)	406(4)	2579(15)	61(12)
H(5A)	10175(15)	3511(8)	2244(4)	51(10)
H(5B)	10580(10)	3347(6)	3342(10)	32(8)
H(5C)	9383(6)	3947(3)	3055(14)	52(10)
H(6)	7155(2)	2592(2)	6559(2)	33(8)
H(7A)	8190(14)	2194(11)	7995(2)	39(8)
H(7B)	9289(3)	1876(15)	7439(9)	41(9)
H(7C)	8194(14)	1047(5)	7333(7)	50(10)
H(8A)	8149(15)	4206(6)	7245(7)	55(11)
H(8B)	8081(14)	4329(5)	6111(8)	44(9)
H(8C)	9230(3)	3895(3)	6663(14)	36(9)
H(11)	5270(2)	1514(3)	5178(2)	45(9)
H(12)	5418(2)	386(2)	3648(2)	56(11)
H(13)	6541(2)	1629(3)	2544(2)	54(10)
H(14)	7136(2)	3498(2)	3425(2)	37(8)
H(15)	6365(2)	3395(2)	5061(2)	38(8)
H(16A)	12490(3)	2590(3)	5581(3)	127(23)
H(16B)	12131(3)	2981(3)	4512(3)	78(14)

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: schematische Darstellung der Vorgänge in den PVD- und CVD-Verfahren	1
Abbildung 2: selektive Abscheidung durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf den verschiedenen Oberflächen	2
Abbildung 3: grundlegende Schritte beim CVD-Prozeß.....	7
Abbildung 4: verschiedene Arten des Wachstums beim CVD-Prozeß, (a) Schicht- oder Franckvan der Merwe-Wachstum, (b) Schicht plus Insel oder Stranski-Krastonow-Wachstum, (c) Insel oder Volmer-Weber-Wachstum.....	8
Abbildung 5: Skizze eines Reaktorsystems für einen photochemischen CVD-Prozeß ¹³	10
Abbildung 6: Skizze eines thermischen CVD-Reaktors.....	10
Abbildung 7: Skizze des Remote PECVD-Reaktors	15
Abbildung 8: Remote PECVD-Reaktor.....	16
Abbildung 9: Röntgenstruktur des Precursors $[\text{MeCpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)_2]_2$	23
Abbildung 10: Röntgenstruktur von $\text{CpNb}^{\text{I}}\text{DADCl}_2$	27
Abbildung 11: ESR-Spektrum des Produktes aus der Reaktion von $\text{CpNb}^{\text{I}}\text{DADCl}_2$ mit NaBH_4 , (oben: exp., unten: simuliert), $g_{\text{iso}} = 1.956$; $A_{\text{iso}} = 118\text{G}$; gemessen in Toluol bei Raumtemperatur	29
Abbildung 12: IR-Spektren von $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{B}_3\text{H}_8$ [blau], Cp_2NbBH_4 [grün] und dem Produkt aus der Reaktion von $\text{CpNb}^{\text{I}}\text{DADCl}_2$ mit NaBH_4 [rot, in Nujol].....	30
Abbildung 13: Precursor für die Abscheidung von Boridschichten.....	32
Abbildung 14: XPS-Spektrum eines NbB_2 -Pulvers.....	33
Abbildung 15: XPS-Spektrum von NbB_2 mit berechneten Peaks	35
Abbildung 16: XPS-Spektrum einer Schicht abgeschieden aus Niobocenborhydrid.....	36
Abbildung 17: experimentelle und berechnete XPS-Spektrum, Precursor: Niobocenborhydrid	37
Abbildung 18: XPS-Übersichtsspektrum einer Schicht abgeschieden aus dem Precursor Titanocenborhydrid.....	38
Abbildung 19: Ti 2p-Zustände vor und nach Sputtern der Schicht	39
Abbildung 20: XPS-Spektrum einer Schicht abgeschieden aus dem Precursor $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{BC}_8\text{H}_{14}$	40
Abbildung 21: Entfaltung der Nb 3d-, Cl 2p und B 1s-Zustände.....	40
Abbildung 22: XPS-Übersichtsspektrum, Precursor $[\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)_2]_2$	42
Abbildung 23: rechnerische Anpassung an die Nb 3d-, Cl 2p- und B 1s-Zustände.....	42
Abbildung 24: XPS-Spektrum mit $[\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)_2]_2$ als Precursor und N_2 als Anregungsgas (* mögliche Verunreinigungen durch Ti 2p)	43
Abbildung 25: Fit an das XPS-Spektrum mit $[\text{CpNb}(\text{B}_2\text{H}_6)_2]_2$ als Precursor und N_2 als Anregungsgas	44
Abbildung 26: schematischer Aufbau für eine photochemische (a) bzw. plasma-gestützte (b) Abscheidung in der Kapillare.....	48
Abbildung 27: CVD-Anlage zur Innenbeschichtung von Kapillaren ⁶⁰	49
Abbildung 28: Precursoreinlaß-System und Mikroofen ⁶⁰	50
Abbildung 29: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Glaskapillare (Innendurchmesser: $100\mu\text{m}$).....	50
Abbildung 30: Der Mikroofen.....	51
Abbildung 31: Schema der Massentrennung im QMS ⁶¹	52
Abbildung 32: Lichtmikroskopische Aufnahme einer unbeschichteten (oben) und einer mit Kupfer beschichteten Kapillare ⁶⁰	54
Abbildung 33: REM-Aufnahmen von einer mit Cu beschichteten Kapillare ⁶⁰	55
Abbildung 35: $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{hexafluoro-acetylacetonato})\text{palladium-Komplexe}$	60

Abbildung 36: Pd-Schichten, Precursor: (Allyl)(diketonato)palladium-Verbindungen ⁸²	61
Abbildung 39: Precursor Pd(hfac) ₂ , links: H ₂ , 85 °C: rechts: H ₂ , 140 °C ¹⁵	64
Abbildung 40: Massenspektrum der Zersetzung von Pd(C ₃ H ₅)(hfac) während des CVD-Prozesses	68
Abbildung 41: Massenspektrum von Rh(CO) ₂ (acac) während des CVD-Prozesses	69
Abbildung 42: Dreidimensionale Darstellung der Massenspektren eines Rh-CVD-Prozesses..	70
Abbildung 43: Ausheizen der Kapillare mit Sauerstoff nach der CVD mit dem Precursor Rh(CO) ₂ (acac)	72
Abbildung 44: REM-Aufnahme einer geöffneten Kapillare	73
Abbildung 45: EDX-Spektren einer mit Pd beschichteten Kapillare	74
Abbildung 46: Pd-Schicht in der Kapillare, Precursor Pd(hfac) ₂	74
Abbildung 47: Pd-Schicht in der Kapillare, Precursor Pd(C ₃ H ₅)(hfac)	75
Abbildung 48: Pd-Schicht in der Kapillare, Precursor Pd(C ₃ H ₅)(hfac), nach Oxidation	75
Abbildung 49: Pd-Schicht in der Kapillare, Precursor Pd(C ₃ H ₅)(hfac), längere Beschichtungsdauer, nach Oxidation	76
Abbildung 50: Rh-Schicht in der Kapillare, Precursor Rh(CO) ₂ (acac)	77
Abbildung 51: Rh/TiO ₂ -Schicht in der Kapillare, Plasmaabscheidung	77
Abbildung 52: Rh/TiO ₂ -Schicht in der Kapillare	78
Abbildung 53: REM-Aufnahme einer Wolframschicht in der Kapillare, Precursor W(CO) ₆	79
Abbildung 54: Dechlorierung von Chlorbenzol bei verschiedenen Temperaturen	84
Abbildung 55: Dechlorierung von Chlorbenzol bei verschiedenen Temperaturen (Ausschnitt)	84
Abbildung 56: Dechlorierung von Chlorbenzol über Pd (MID)	85
Abbildung 57: Dechlorierung von Chlorbenzol über Pd (MID)	85
Abbildung 58: Dechlorierung von Chlorbenzol, kleiner Reaktor, verschiedene Geschwindigkeiten	87
Abbildung 59: Reaktor an verschiedenen Positionen der Kapillare; rechts: nach nochmaliger Beschichtung, Temperatur: 300 °C. Der Reaktor wird im linken Spektrum ab dem 1000. Cyclus wieder entlang der Kapillare gefahren, im rechten bis zum 250. und wieder ab dem 1000.	87
Abbildung 60: Dechlorierung von Chlorbenzol, Precursor: Pd (hfac) ₂	88
Abbildung 61: Dechlorierung von Chlorbenzol, Pd abgeschieden durch Plasma-Enhanced-CVD	88
Abbildung 62: Enthalogenieerung von Chlorpentadeuterobenzol bei 100 °C (oben) und 300 °C (unten)	89
Abbildung 63: Dechlorierung von Chlorbenzol über Rh, anschließend Zugabe von Sauerstoff	90
Abbildung 64: Dechlorierung von 1,2,4-Trichlorbenzol	91
Abbildung 65: Dechlorierung von 1,2,4-Trichlorbenzol (MID) über Pd, kleiner Reaktor	92
Abbildung 66: Dechlorierung von 1,2-Dichlorethan	93
Abbildung 67: Dechlorierung von 1,2-Dichlorethan (MID)	94
Abbildung 68: Massenspektrum von CFC113	99
Abbildung 69: MID-Spektrum der Enthalogenieerung von 1,1,2-Trichlortrifluorethan über Pd mit dem großen Ofen	100
Abbildung 70: Enthalogenieerung von CFC113, Pd/TiO ₂	101
Abbildung 71: Enthalogenieerung von CFC 113, Pd/TiO ₂	102
Abbildung 72: Enthalogenieerung von CFC113 über Rh (Plasmaabscheidung, MID)	103
Abbildung 73: Enthalogenieerung von CFC 113 über Rh (MID, vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 72 zur Verdeutlichung der m/z-Werte 63, 97 und 118)	103
Abbildung 74: Enthalogenieerung von CFC113 über Rh	104
Abbildung 75: Enthalogenieerung von CFC113 über Rh/TiO ₂ (MID)	105
Abbildung 76: Enthalogenieerung von CFC113 über Rh/TiO ₂ (Ausschnittsvergrößerung von	

Abbildung 75).....	105
Abbildung 77: Oxidation von ^{13}C -Benzol über Pd.....	107
Abbildung 78: Oxidation von ^{13}C -Benzol über Pd (MID, m/z-Werte für O_2 : 32; CO_2 : 44; $^{13}\text{CO}_2$: 45; $^{13}\text{C}_6\text{H}_6$: 84).....	108
Abbildung 79: Oxidation von Toluol über Pd.....	109
Abbildung 80: Oxidation von Toluol über Pd bei 350 °C (MID).....	109
Abbildung 81: Oxidation von Hexan über Pd (MID).....	110
Abbildung 82: Oxidation von Hexan über Rh.....	111
Abbildung 83: Oxidation von Hexan über Rh (MID, m/z-Werte: 44: CO_2 ; 2: H_2 ; 32: O_2 ; 41: C_3H_5 ; 86: C_6H_{14} ; 18: H_2O).....	112
Abbildung 84: Oxidation von ^{13}C -Benzol über Rh (MID, m/z = 44: CO_2 ; 45: $^{13}\text{CO}_2$; 32: O_2 ; 84: $^{13}\text{C}_6\text{H}_6$).....	112
Abbildung 85: möglicher Mechanismus nach Wokaun für die Hydrogenierungsreaktion von CO und CO_2 über Katalysatoren auf ZrO_2 ¹⁵⁶	116
Abbildung 86: Hydrogenierung von CO_2 über Pd (unten: Ausschnitt, m/z = 44: CO_2 ; 2: H_2 ; 28: CO, N_2 ; 15: CH_3 ; 16: CH_4 , O; 18: H_2O).....	117
Abbildung 87: Hydrogenierung über Pd/ TiO_2 (m/z = 44: CO_2 ; 2: H_2 ; 28: CO, N_2 ; 15: CH_3 ; 16: CH_4 , O; 18: H_2O).....	118
Abbildung 88: Hydrogenierung von CO_2 über Rh, (unten: Methanbildung, vergrößerter Ausschnitt, m/z = 44: CO_2 ; 2: H_2 ; 28: CO, N_2 ; 15: CH_3 ; 16: CH_4 , O).....	121
Abbildung 89: Hydrogenierung von CO_2 über Rh/ TiO_2 (m/z = 44: CO_2 ; 2: H_2 ; 28: CO, N_2 ; 15: CH_3 ; 16: CH_4 , O).....	122
Abbildung 90: Skizze der auf der Auslaßseite eingeklebten Kapillare (d_i : Innendurchmesser, d_a : Außendurchmesser, p_i : Druck innerhalb, p_a : Druck außerhalb der Kapillare).....	124
Abbildung 91: Druckabnahme innerhalb der Kapillare (Länge: 14 cm) und die mittlere freie Weglänge von CO_2 in jedem Kapillarabschnitt.....	125
Abbildung 92: Adsorptionslagen von Benzol auf einer dichtest gepackten Oberfläche ¹⁶⁶	126
Abbildung 94: thermische H_2 -Desorption aus Benzol (obere Kurve) und aus Ethen (untere Kurve), jeweils adsorbiert auf Rh(111) ¹⁶⁹	128
Abbildung 95: Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.....	129
Abbildung 96: Eley-Redeal-Mechanismus.....	129
Abbildung 97: Schema der Hydrogenolyse-Reaktion von 1,1,2-Trichlortrifluorethan ¹⁷⁴ (blau: Edukte; rot: in den Massenspektren beobachtete Produkte).....	130
Abbildung 98: ^1H -NMR-Spektrum (200MHz) von $[\eta-(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Nb}-\mu-(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$ in Toluol- d_8	144
Abbildung 99: ^{13}C -NMR-Spektrum (50MHz) von $[\eta-(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Nb}-\mu-(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$ in Toluol- d_8	144
Abbildung 100: ^1H -NMR-Spektrum (200MHz) von $\eta-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NbN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}=\text{CHN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$	145
Abbildung 101: ^{13}C -NMR-Spektrum (50MHz) von $\eta-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NbN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}=\text{CHN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$	145
Abbildung 102: ^1H -NMR-Spektrum (200MHz) von $\eta-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NbN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}=\text{CHN}(\text{C}_9\text{H}_9)\text{Cl}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$	146
Abbildung 103: ^{13}C -NMR-Spektrum (50MHz) von $\eta-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NbN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}=\text{CHN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$	146
Abbildung 104: Molekülstruktur von $[\eta-(\text{H}_3\text{CC}_5\text{H}_4)\text{Nb}-\mu-(\text{B}_2\text{H}_6)]_2$, Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	147
Abbildung 105: Molekülstruktur von $\eta-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NbN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}=\text{CHN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$, Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Es kristallisiert jeweils ein Molekül Dichlormethan mit aus, das aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurde.	153

8.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Klassische CVD und OMCVD im Vergleich.....	5
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von [MeCpNb(B ₂ H ₆)] ₂ und [EtMe ₄ CpNb(B ₂ H ₆)] ₂	24
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]	28
Tabelle 4: Bindungsenergien der Elemente und ASF ausgewählter Bindungszustände.....	34
Tabelle 5: verwendete Bindungsenergien zur Anpassung der Fits an die XPS-Spektren.....	45
Tabelle 6: Untersuchungen über die Enthalogenerierung chlorierter Verbindungen.....	81
Tabelle 7: Abbau von CFC durch Aktivierung der C-F-Bindung.....	96
Tabelle 8: Katalytische Umwandlung von 1,1,2-Trichlortrifluorethan (CFC 113).....	97
Tabelle 9: Katalysatoren für die Hydrogenierung von CO ₂	115
Tabelle 10: mittlere freie Weglänge einiger Gase bei 100 / 400 °C und 10 ³ / 10 ⁻⁴ mbar	124
Tabelle 11: Kristallstrukturdaten für [η-(H ₃ CC ₅ H ₄)Nb-μ-(B ₂ H ₆)] ₂	147
Tabelle 12: Atomkoordinaten (x 10 ⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å ² x 10 ³) für [η-(H ₃ CC ₅ H ₄)Nb-μ-(B ₂ H ₆)] ₂ . U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} -Tensors. [U(eq) = 1/3 S _i S _j U _{ij} a _i [*] a _j [*] a _i a _j]	148
Tabelle 13: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für [η-(H ₃ CC ₅ H ₄)Nb-μ-(B ₂ H ₆)] ₂	149
Tabelle 14: Anisotrope Temperaturfaktoren (Å ² x 10 ³) für [η-(H ₃ CC ₅ H ₄)Nb-μ-(B ₂ H ₆)] ₂ . Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktoren hat die Form: -2 p ² [h ² a ^{*2} U11 + ... + 2 h k a [*] b [*] U12].....	151
Tabelle 15: Wasserstoffatomkoordinaten (x10 ⁴) und isotrope Temperaturfaktoren (Å ² x 10 ³) für [η-(H ₃ CC ₅ H ₄)Nb-μ-(B ₂ H ₆)] ₂	152
Tabelle 16: Kristallstrukturdaten für η-(C ₅ H ₅)NbN(C ₃ H ₇)CH=CHN(C ₃ H ₇)Cl ₂	153
Tabelle 17: Atomkoordinaten (x 10 ⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å ² x 10 ³) für η-(C ₅ H ₅)NbN(C ₃ H ₇)CH=CHN(C ₃ H ₇)Cl ₂ . U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} -Tensors. [U(eq) = 1/3 S _i S _j U _{ij} a _i [*] a _j [*] a _i a _j]	154
Tabelle 18: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für η-(C ₅ H ₅)NbN(C ₃ H ₇)CH=CHN(C ₃ H ₇)Cl ₂	154
Tabelle 19: Anisotrope Temperaturfaktoren (Å ² x 10 ³) für η-(C ₅ H ₅)NbN(C ₃ H ₇)CH=CHN(C ₃ H ₇)Cl ₂ . Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktoren hat die Form: -2 p ² [h ² a ^{*2} U11 + ... + 2 h k a [*] b [*] U12]	156
Tabelle 20: Wasserstoffatomkoordinaten (x10 ⁴) und isotrope Temperaturfaktoren (Å ² x 10 ³) für η-(C ₅ H ₅)NbN(C ₃ H ₇)CH=CHN(C ₃ H ₇)Cl ₂	157

8.5 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

Aceton	R: 11; S: 9-16-23.2-33	F
Acetonitril	R: 11-23/24/25; S: 16-27-44	T F
Allylpalladiumchlorid	R: 38	Xi
Benzol	R: 45.2-11-23/24/25-48-53; S: 53-16-29-44	T F
Bortribromid	R: 26-35; S: 7/9-26	C
tert-Butylamin	R: 11-20/22-35; S: 9-16-26-36/37/39-45	F C
n-Butyllithium	R: 11-14-17-23/24/25; S: 16-26-36/37/39-44	T F C
Brom	R: 26-35; S: 7/9-26	C
Chlorbenzol	R: 10-20; S: 24/25	Xn
Diethylether	R: 12-19; S: 9-16-29-33	F+
Dichlormethan	R: 40; S: 23.2-24/25-36/37	Xn
Dicyclopentadien	R: 10-22; S: 23-24/25	Xn
Dietylenglycoldimethyl- ether	R: 60-61-10-19; S: 53-37-45	T
Dimethoxyethan	R: 11-19-20; S: 24/25	Xn F
Ethanol	R: 11; S: 7-16	F
Hexafluoroacetylaceton	R: 10-34; S: 26-36/37/39-45	C
n-Hexan	R: 11-48-20; S: 9-16-24/25-29-51	Xn F
Isopropylamin	R: 12-36/37/38; S: 16-26-29	F+ Xi
Kalium	R: 14/15-34; S: 8-43.7	C F
Kaliumhydroxid	R: 35; S: 26-37/39-45	C
Natrium	R: 14/15-34; S: 8-43.7	C F
Natriumborhydrid	R: 15-25-34; S: 14.2-26-36/37/39-43.6-45	F T
Natriumhydrid	R: 15-34; S: 7/8-26-36/37/39-43.6-45	C F
Natriumhydroxid	R: 35; S: 26-37/39-45	C
Niobocendichlorid	R: 20/21/22-36/37/38; S: 26-37/39	Xi
Niobpentachlorid	R: 24-34; S: 26-36/37/39-45	C
Palladium(II)hexafluor- acetylacetonat	R: 36/37/38; S: 26-36	Xi
n-Pentan	R: 11; S: 9-16-29-33	F
Rhodiumacetylacetonat- dicabonyl	R: 20/21/22-36/37/38-63; S: 26-36	T C
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37; S: 16-29-33	F
Toluol	R: 11-20; S: 16-25-29-33	F
Tri-n-butylzinnchlorid	R: 23/24/25; S: 26-27-28.1-44	T
Trimethylchlorsilan	R: 11-14-34-37-40; S: 16-26-36/37/39-45	F, C
Wasserstoffperoxid	R: 34; S: 3-26-36/37/39-45	C
Wolframhexacarbonyl	R: 23/24/25; S: 44-36/37/39	

8.6 Entsorgung

Die metallfreien organischen Lösungsmittel wurden getrennt nach halogenhaltig und halogenfrei in lösungsmittelbeständigen, bruchsicheren Gebinden mit einem maximalen Volumen von 5l gesammelt. Anorganische Rückstände wurden mit Wasserstoffperoxid/KOH-Gemischen oxidiert, das H₂O₂ verkocht, angesäuert und als metallhaltige wässrige Lösung gesammelt.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Florian Moritz
Geburtsdatum: 09.05.66
Geburtsort: Marne

Schulbildung

1972 - 1976 Grundschule Eddelak
1976 - 1985 Gymnasium Marne
Juni 1985 Allgemeine Hochschulreife am Gymnasium Marne

Zivildienst

Zivildienst 02.01.86-30.08.87 Kreiskrankenhaus Brunsbüttel

Hochschulausbildung

WS87/88- WS89/90 Grundstudium Chemie an der Universität Hamburg
18.12.1989 Vordiplom

1990-1994 Hauptstudium Chemie an der Universität Hamburg
01.07.93-30.03.94 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck
30.03.1994 Diplom

1994-1999 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck
März 1999 Rigorosum

Berufliche Tätigkeiten

01.10.94-31.12..97 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg

März – Juli 1998 Projekt zur ESR-spektroskopischen Untersuchung der Haltbarkeit von Bluttransfusionen

Nov. - Dez. 1998 Lehrbeauftragter im Chemischen Praktikum für Mediziner