

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

CLXVI. ¹ Molekulare Organorhenium-Vorstufen für CVD-prozesse

Wolfgang A. Herrmann*, Wolfgang M. Wachter, Fritz E. Kühn, Richard W. Fischer²

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, 3 Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching bei München, Deutschland

Eingegangen 4 Augustus 1997

Abstract

Under TG/MS conditions only the organorhenium (VII) trioxides CH_3ReO_3 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{ReO}_3$ sublime completely and without preliminary redox reactions. Choosing the right temperature conditions and organorhenium precursors in thermal CVD leads to layers containing only Re or ReO_x ($x = 1-3$) or ReC_y ($y < 8.5$).

Zusammenfassung

Unter TG/MS-Bedingungen sublimieren nur die leichtesten Vertreter der Stoffklasse RReO_3 wie CH_3ReO_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ReO}_3$ rückstandslos und sind damit für Plasma-CVD geeignet. Bei schwereren Homologen und Basenkomplexen treten vor der Sublimation z. T. Redox- und Fragmentierungsprozesse auf. Thermisches CVD zeigt, daß durch geeignete Wahl der Abscheidetemperatur und des Organorheniumprecursors die Schichtstöchiometrie variabel einstellbar ist. ReO_x -Schichten ($x = 1-3$), Re- und ReC_y -Schichten ($y < 8,5$) können erzeugt werden. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Alkyl; Aryl; Rhenium; Thermogravimetry; CVD

1. Einleitung

Rhenium und Rheniumoxide haben zahlreiche Anwendungen in der modernen Technik gefunden. In der Dünnschichttechnik findet Rhenium als Legierungsbestandteil Verwendung für Sensoren und Tonbandköpfe [1]. Ferner wird der Einsatz von Rhenium zusammen mit Molybdän als BCS-Supraleiter erforscht [2]. In der heterogenen Katalyse ist Rhenium als 'Aktivbeschichtung' auf Trägermaterialien wie Titandioxid interessant [3,4].

Rheniumoxide finden derzeit vorwiegend Anwendung als elektrisch leitende Schichten in Displays, in

Dünnschicht-Kondensatoren, in Widerständen und als Diffusionsbarrieren in elektronischen Bauteilen [5–8]. Zur Herstellung dünner Schichten werden neben elektrolytischen Verfahren auch CVD-Techniken eingesetzt, wobei hier in metallorganische Vorstufen große Erwartungen gesetzt werden. Über die chemische Natur der molekularen Vorstufen kann man auf das Abscheidungsergebnis Einfluß nehmen. Im folgenden beschreiben wir anhand von CVD-Experimenten und TG/MS-Studien das Zersetzungsbild von Organorhenium Komplexen der Oxid- und Carbonylreihe (Abb. 1).

2. Experimenteller Teil

Die Plasma-CVD-Versuche wurden in einem Parallelplattenreaktor ('Cold Wall Reactor') von 3.9 l Volumen mit einer heizbaren Hochfrequenz- (HF) Elektrode bei 1356 MHz Anregungsfrequenz durchgeführt. Der Plasmareaktionsraum wird durch eine mit einem

* Corresponding author.

¹ Vorhergehende Mitteilung dieser Serie: F.E. Kühn, M.U. Rauch, G.M. Lobmaier, G.R.J. Artus, W.A. Herrmann, Chem. Ber. 130 (1997) im Druck.

² Corporate Research and Technology, Hoechst C487, Frankfurt am Main 65926, Deutschland.

Dunkelfeldabschirmungsbecher gekapselte HF-Elektrode und einer geerdeten Gegenelektrode mit umgebenden Abschirmblech gebildet. Vakuum wird mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe erzeugt, der Fluß des Precursor-Trägergases (Argon, Reinheit: 5.0) und des Reaktionsgases (Wasserstoff, Reinheit: 5.0) erfolgt durch Volumenstromregler (Abb. 2).

Für rein thermische Abscheidungen wurde ein Quarzglasrohr als 'Hot Wall Reaktor' nach Ref. [9] benutzt. Bei einem konstanten Druck von 10^{-3} mbar wurde die Abscheidedauer je nach Flüchtigkeit des Precursors so gewählt, daß Schichten von 1–10 μm Dicke entstanden. Für die TG/MS-Untersuchungen der freiwerdenden gasförmigen Zersetzungsprodukte stand eine Thermowaage TGA7 (Perkin Elmer) zur Verfügung, die über eine beheizbare Kapillare an ein Massenspektrometer QMG 420 (Balzers) gekoppelt ist. Im Unterschied zu den CVD-Versuchen wurden diese Messungen in einer dynamischen He-Atmosphäre bei 1 bar ausgeführt. Die Darstellung der untersuchten Verbindungen erfolgte nach Literaturmethoden: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ReO}_3$ (**2**) und $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]\text{ReO}_3$ (**3**) nach Refs. [10–12], $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ReO}_3$ (**4a**) und $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)]\text{ReO}_3$ (**4b**) nach Ref. [13], $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{ReO}_3$ (**4c**) nach Ref. [14], $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{L}_2$ nach Refs. [15,16], $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ (**5**) nach Ref. [17]. Methyltrioxorhenium(VII) (**1**) wurde nach Ref. [18] dargestellt.

3. TG/MS-Untersuchungen

Durch TG/MS-Studien läßt sich die Eignung einer Substanz als Precursor für CVD-Abscheidungen abschätzen. Unter den im Verdampfer der CVD-Anlage herrschenden Bedingungen von Druck und Temperatur sollte ein Precursor rückstandslos (TG) und unzersetzt (MS) flüchtig sein. Messungen bei Normaldruck in dynamischer He-Atmosphäre zeigen, welche Substanzen diesbezüglich geeignet sind bzw. welche bei vermindertem Druck vermessen werden sollten. Aus der Onset-Temperatur der Verflüchtigung einer Substanz läßt sich eine erste Empfehlung für die Verdampfer-Temperatur bei CVD-Versuchen gewinnen. Grundsätzlich eignen sich **1** und **2** für CVD-Versuche, da sie schon bei Normaldruck und Temperaturen unterhalb von 100°C verdampfen (Abb. 3). Die 2,2'-Bipyridin-Addukte dieser Verbindungen (**1a**, **2a**) sind hingegen nicht ohne Rückstand flüchtig. Thermisch stabiler als die Grundverbindungen, spalten sie zunächst die N-Base ab. Die entstehende Grundverbindung zersetzt sich zum einen Teil zu weniger flüchtigen Produkten, der andere Teil sublimiert. Deshalb wurde auf CVD-Versuche mit diesen Komplexaddukten verzichtet.

TG/MS-Untersuchungen von Re_2O_7 und dessen Basenaddukten [15,16] zeigen die Flüchtigkeit von Re_2O_7 und die unter Reduktion $(\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{Dioxan})_2)$,

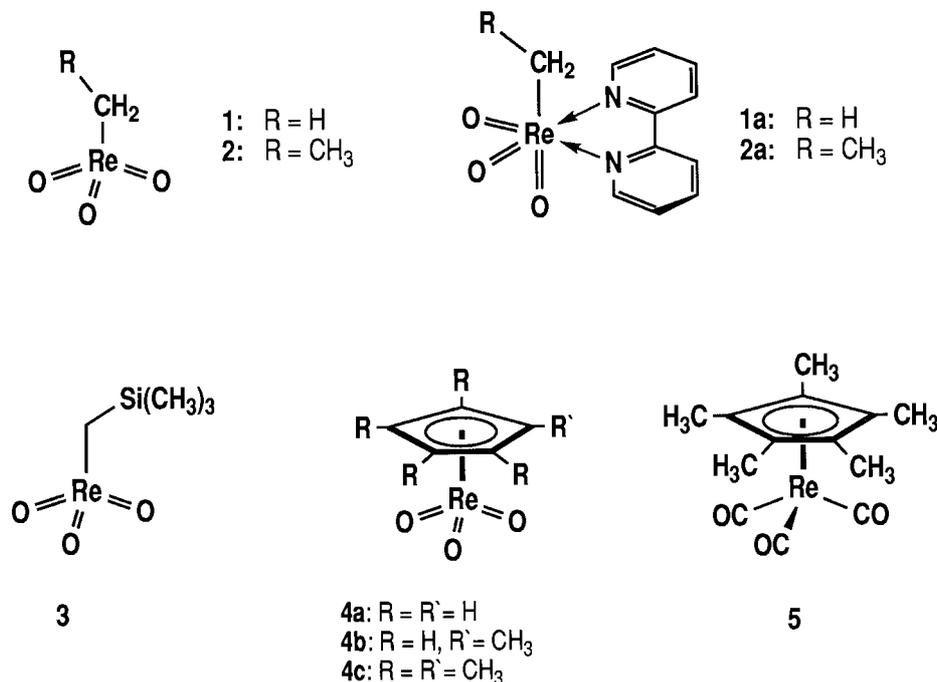


Abb. 1. Verwendete Rheniumverbindungen.

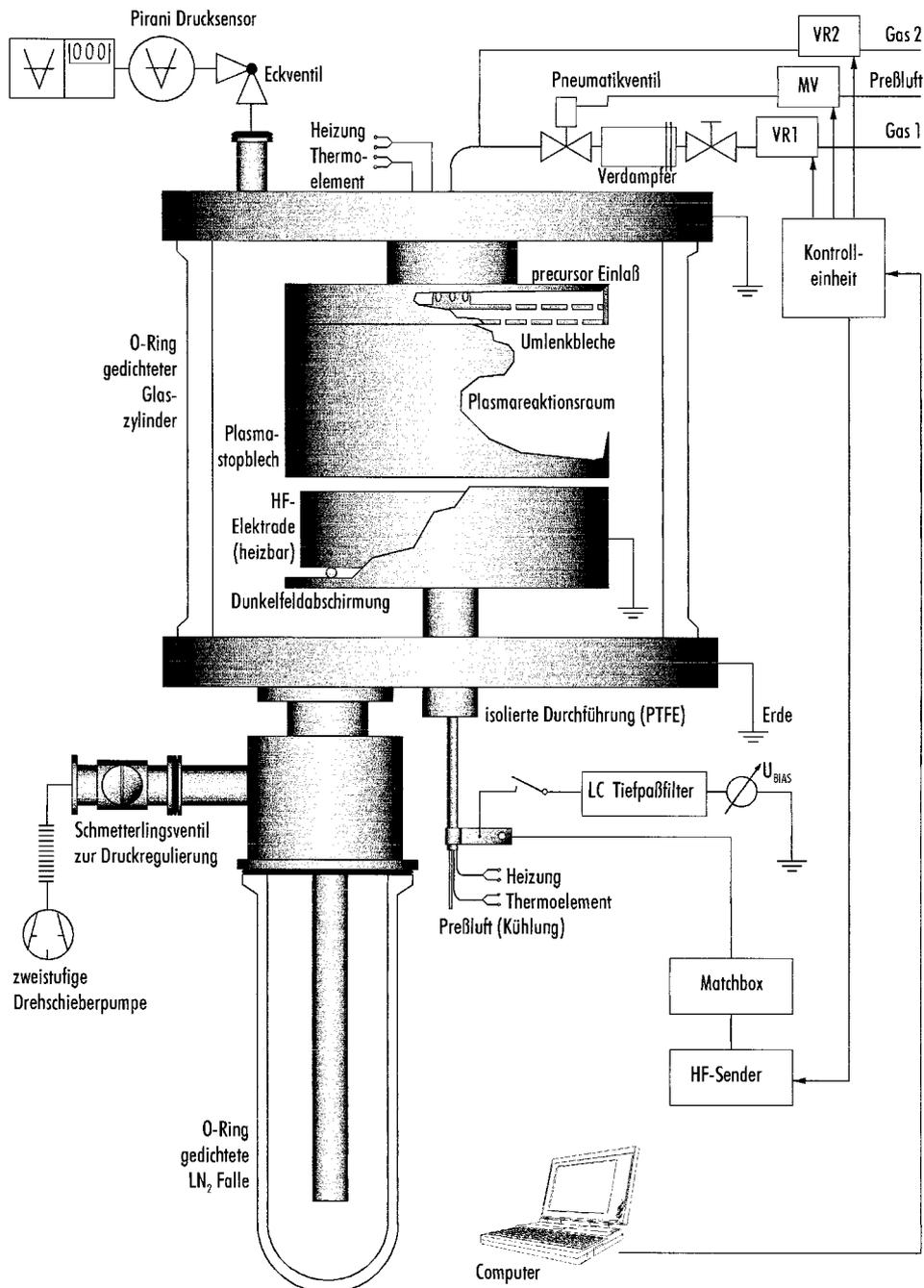
Reaktor für thermische und plasmaunterstützte Gasphasenabscheidungen

Abb. 2. Schemazeichnung des CVD-Reaktors. Der Precursor wird mittels Argon aus dem Verdampfer in den Reaktor gespült. Das reaktorseitige Pneumatikventil kann mittels Preßluft über das Magnetventil MV betätigt werden. Zusätzliches Gas ist vor dem Reaktoreingang zumischbar. Die Gaszufuhr wird über die Volumenstromregler VR1 und VR2 hergestellt. Mittels eines Computers schaltet man den Gas-, Precursor-Zufluß und den HF-Sender automatisch. Das Reaktorvolumen beträgt 3.9 l. Der Durchmesser der HF-Elektrode, auf der die zu beschichtenden Substrate liegen, ist 10 cm. Diese Elektrode ruht auf Keramikperlen im geerdeten Dunkelfeldabschirmungsbecher. Die Umlenkbleche im Einlaßsystem garantieren eine gleichförmige Gasverteilung über der Elektrode.

$\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{DME}$) sowie Ligandenabspaltung ($\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{bipy}$) verlaufende Zersetzung der Addukte. $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (t\text{Bu})\text{bipy}$ und $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{Biscyclohexyldiazidien})$ zeigen keine Abspaltung der

intakten Liganden (Abb. 4a,b). Dies kann sowohl in der Chemie der Liganden als auch apparativ begründet sein, da schwere ($m/z = 368$ bzw. $m/z = 220$) und reaktive Moleküle durch die Kapillar-Kopplung und das

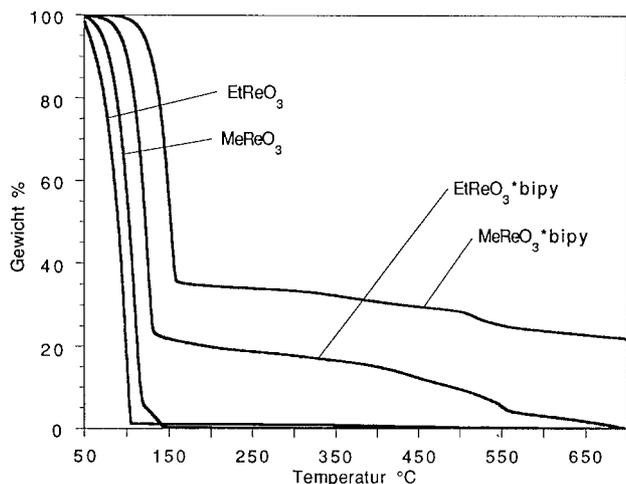


Abb. 3. TG-Kurven von MeReO₃, EtReO₃, MeReO₃·bipy, EtReO₃·bipy.

Quadrupol-Massenfilter schwerer nachweisbar sind. Im Laufe der Zersetzung reduzieren Teile der Liganden das Oxid, wobei Wasser und Kohlendioxid frei werden.

Die Komplexverbindungen **4a–c** zersetzen sich unter den Bedingungen der TG/MS-Messungen unter Abspaltung des π -Liganden [13]. Jedoch bleibt ein Teil des Liganden für die Reduktion des Rheniums verfügbar. Dabei entstehen H₂O und CO₂. [C₅(CH₃)₅]Re(CO)₃ (**5**) ist unzersetzt flüchtig. Reproduzierbar tritt bei 98°C eine scharf begrenzte Stufe auf, bei der je nach Bedingungen wechselhafte Gewichtsverluste beobachtet werden (Abb. 5). Die Ursache dafür liegt in der stark unterschiedlichen Einwaage und einem Zersetzungsprozess, wie z.B. dem Zerspringen von kleinen Kristallen, der einen Teil der Probe aus dem Proben Tiegel herausschleudert. Da hierbei flüchtige Stoffe in sehr kurzer Zeit frei werden oder überhaupt nicht entse-

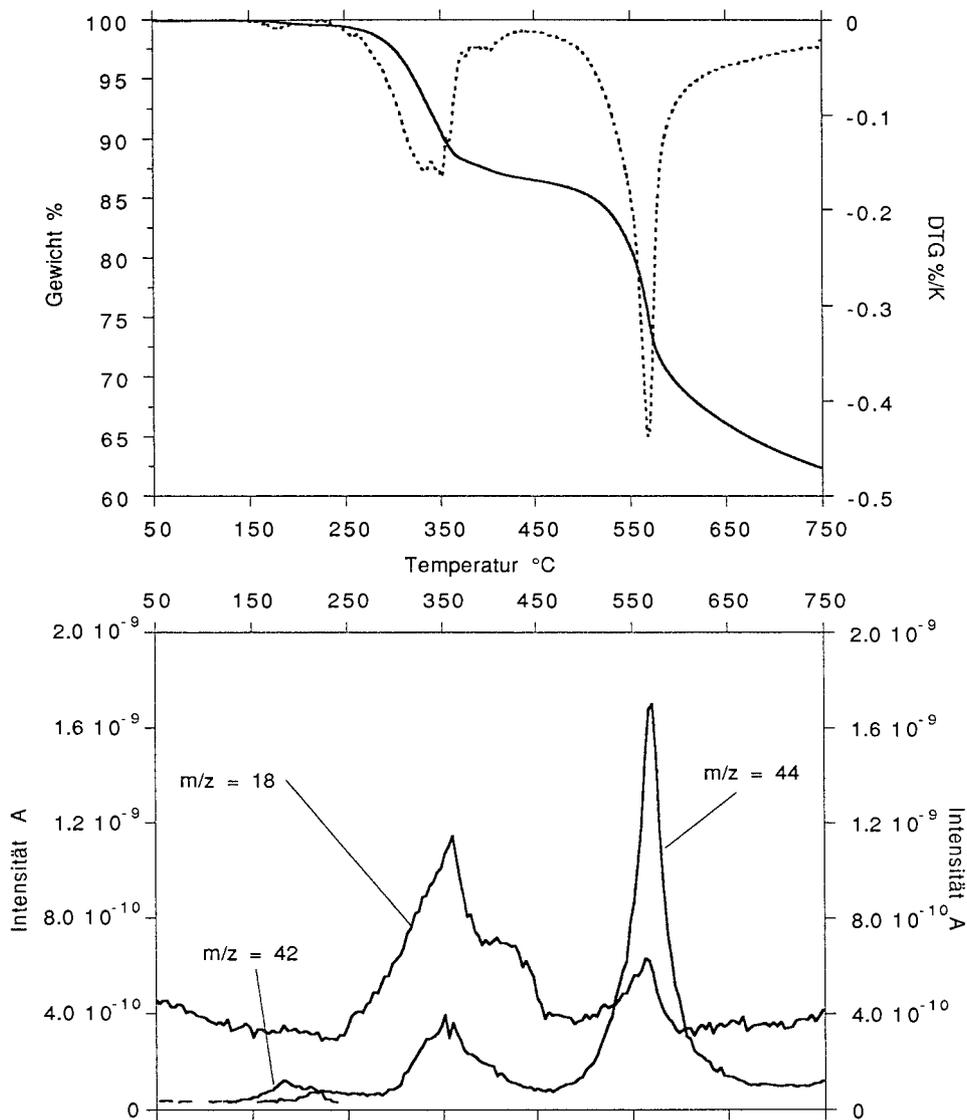


Abb. 4a. TG-Kurve und ausgewählte MS-Intensitäten von Re₂O₇·tBubipy.

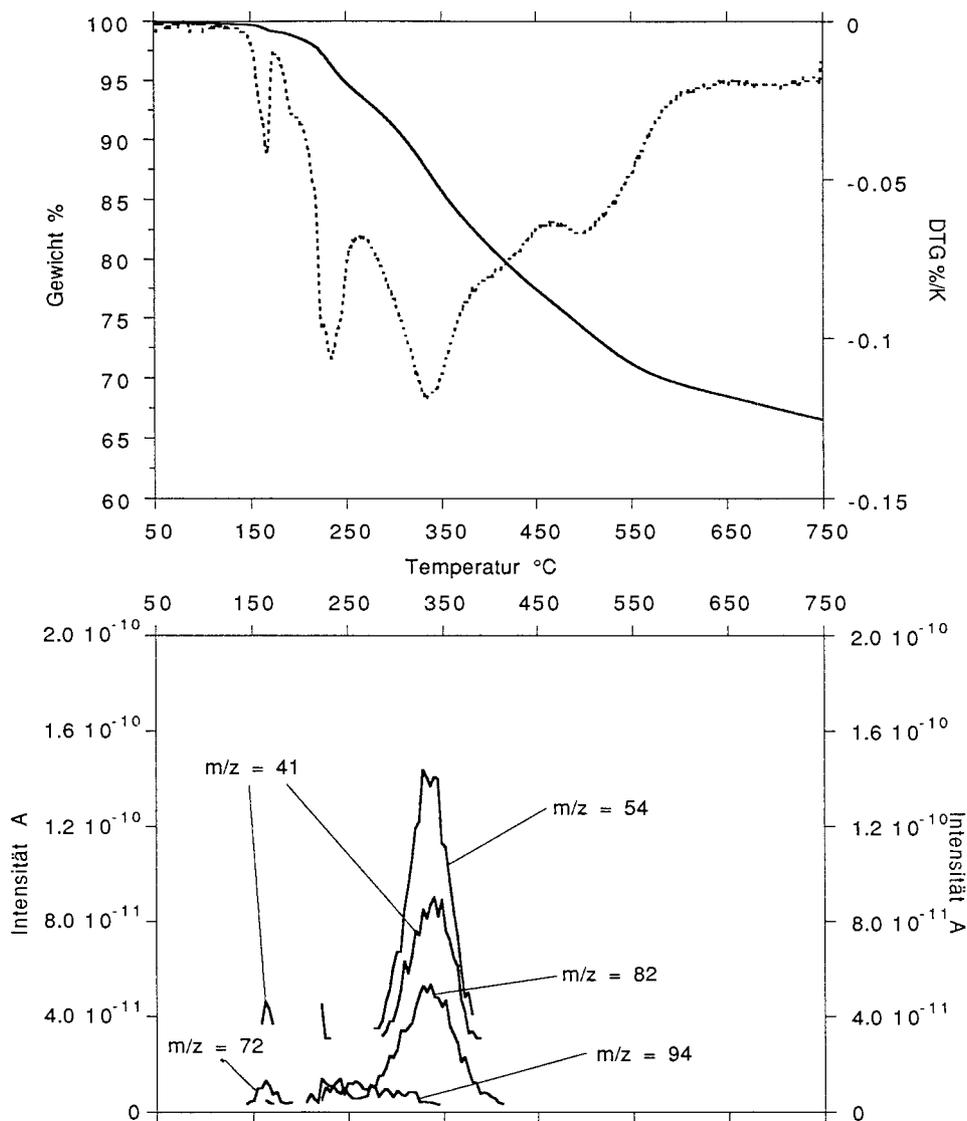


Abb. 4b. TG-kurve und ausgewählt MS-Intensitäten von $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot$ (Biscyclohexyldiazdien).

hen kann das Massenspektrometer keinen Aufschluß über deren Natur geben.

4. Plasma-CVD

Jeder Abscheidung geht eine einstündige Vorbehandlung (sputtern) der gereinigten und entfetteten Substrate im Argon-Plasma mit einer Leistung ca. 1.5 W/cm^2 voraus. Füllt man den Verdampfer mit **1**, so ist bei einem Druck von 0.2 mbar im Reaktor bei geringfügiger Erwärmung (70°C) die Verdampfungsrate schon ausreichend, um im Ar/H_2 -Plasma bei einer Substrattemperatur von 300°C nach 3.5 h eine $0.6 \mu\text{m}$ dicke Schicht zu erhalten. Die Schicht ist metallisch glänzend schwarz und röntgenamorph. Ihr spezifischer Widerstand (Vier-Punkt-Methode) beträgt $26 \mu\Omega\text{m}$. Im Rasterelek-

tronenmikroskop erscheint sie glatt. Die Schicht enthält hauptsächlich Re (AES), daneben wenig Sauerstoff und Kohlenstoff (SIMS). Aus der Ar/H_2 -Atmosphäre wird nachweislich auch Ar in die Schicht eingebaut (SIMS). Aus **1** erhält man im O_2 -Plasma keinen haftenden, stabilen Film. Vielmehr entsteht eine hygroskopische Abscheidung, die Re(VII) enthält und die an feuchter Luft Perrheniumsäure bildet.

Im reinen H_2 -Plasma bei einer Substrattemperatur von 450°C entsteht in 2 h eine Schicht, die wegen hoher Spannung bei gleichzeitig geringer Haftung auf dem Substrat (Glas, Edelstahl) abplatzt. Die vom Glas-Substrat abgeplatzte Schicht enthält 98.6% Re und 1.2% C. Aus dem Alkylrest des Precursors, möglicherweise auch als Einschlüsse der H_2 -Atmosphäre in die Schicht finden sich 0.2% Wasserstoff. Die Schichtdicke der Abscheidung auf V2A-Stahl beträgt $1.5 \mu\text{m}$.

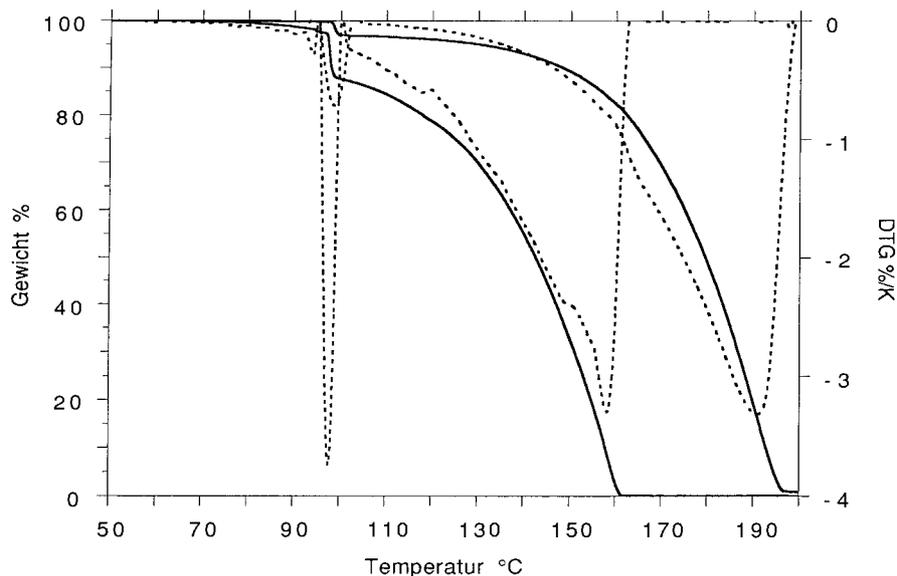


Abb. 5. TG-Kurven von 5.

Abscheidungsexperimente mit $[C_5(CH_3)_5]ReO_3$ bei $350^\circ C$ im H_2 -Plasma ergeben sehr dünne, durchsichtig braune Schichten ($0.9 \mu m$), die nach einigen Tagen an der Luft milchig trüb werden. Die spezifische beträgt $7-9 \mu\Omega m$. Um die Schicht gegen Luft beständiger zu machen, wurde die Abscheidung bei $450^\circ C$ wiederholt.

Die entstandenen Schichten sind metallisch glänzend, $0.5 \mu m$ dick und trüben sich leicht nach 5 min an Luft, ohne sich später weiter zu verändern. Durch Zumischen von Ar zum Plasmagas erhält man schwarze, metallisch spiegelnde Schichten, mit einem Re:C-Verhältnis von 1:1. Im reinen Ar-Plasma erhält

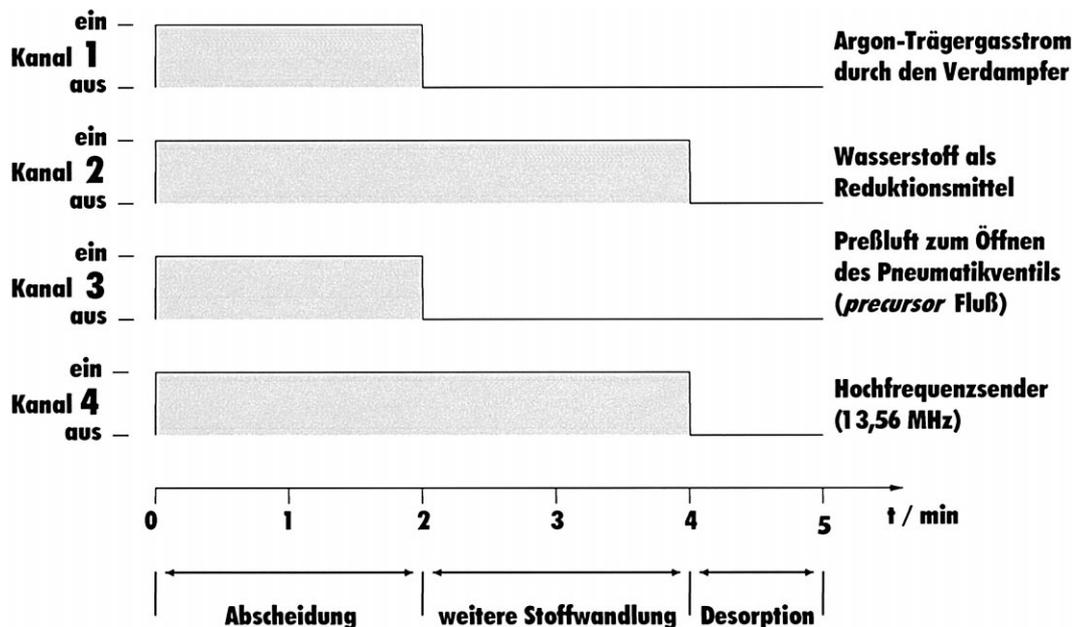


Abb. 6. Die für CVD-Experimente wichtigen Komponenten: die Volumenstromregler für Träger- und Reduktionsgas, das Magnetventil für die Preßluft zur pneumatischen Öffnung des Verdampfers und der HF-Sender, werden mittels der abgebildeten Pulssequenz zwischen Null und den extern eingestellten Werten hin und her geschaltet. Ein Puls besteht aus drei Teilen. Zuerst erfolgt zwei Minuten lang die eigentliche Abscheidung. Das anschließende Wasserstoffplasma soll einerseits die noch nicht vollständig abreagierte Vorstufenmoleküle zersetzen und andererseits die Güte der entstehenden Schicht durch Energieübertragung aus dem Plasma erhöhen. In der letzten, einminütigen Phase, in der alle Kanäle ausgeschaltet sind, können adsorbierte Reaktionsprodukte abdiffundieren, da ein Druckabfall auf den Hintergrunddruck stattfindet.

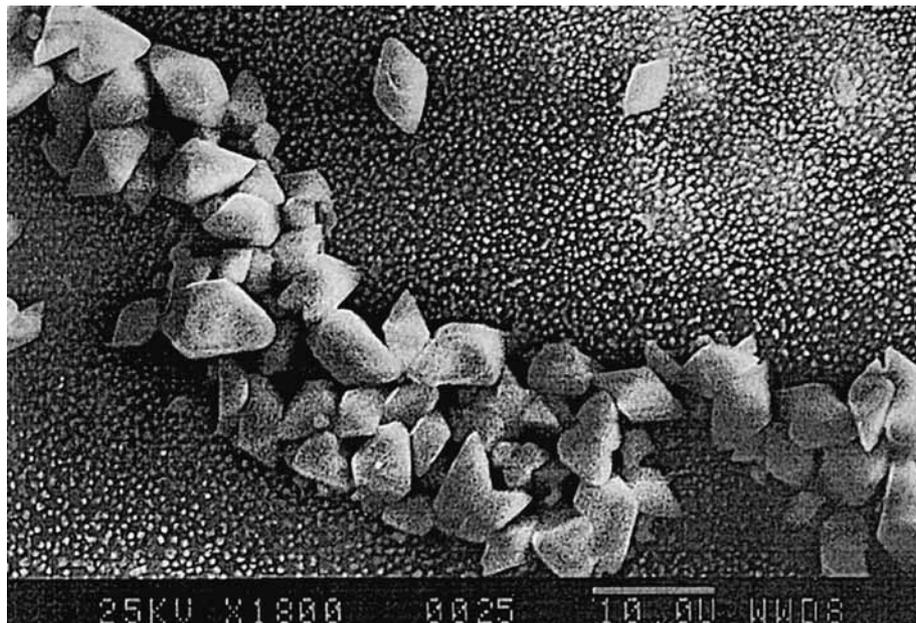


Abb. 7. REM Bild einer Rheniumschicht mit großen Rheniumoktaedern.

man schwarze, metallisch glänzende Schichten mit ca. $50 \mu\Omega\text{m}$ spezifischer Widerstand.

CVD-Experimente mit einem kontinuierlich brennenden Ar/H₂-Plasma zeigen qualitativ schlechtere Ergebnisse als Versuche mit einem 'gepulsten' Plasma. Bei dieser Art von Reaktionsführung wird eine Sequenz von sich wiederholenden Prozeßintervallen über mehrere

Stunden durchgeführt. Die Pulssequenz der einzelnen Kanäle ist in Abb. 6 dargestellt.

Die Sequenzlänge der mit 1 vorgenommenen Abscheidungen betrug fünf Minuten: zwei Minuten Ar/H₂-Plasma mit Precursor-Zugabe, zwei Minuten reines H₂-Plasma zur weiteren Stoffwandlung ohne weiteren Precursor und eine Minute, in der noch anhaf-

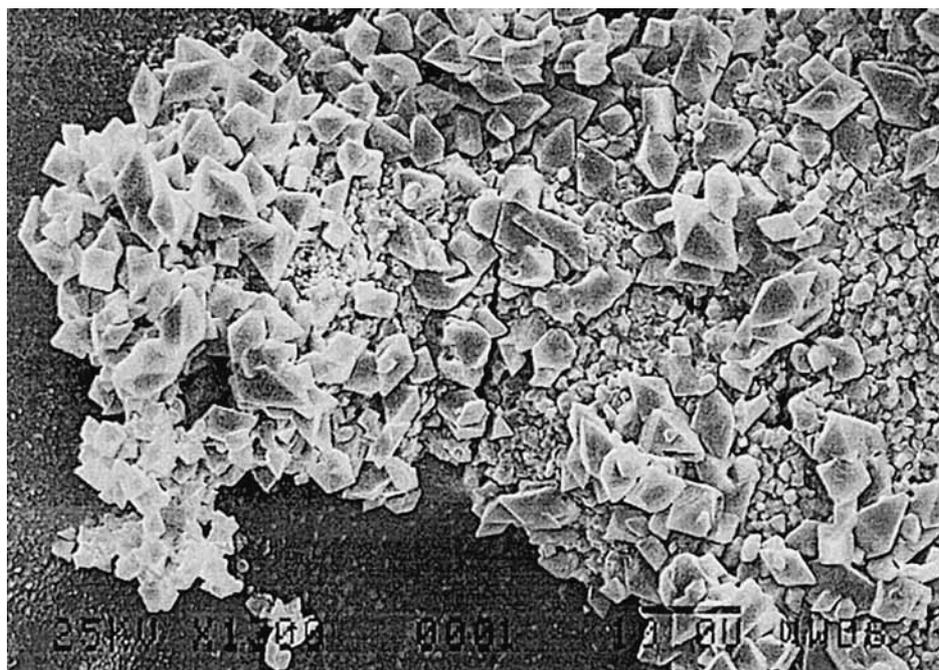


Abb. 8. REM Bild eines Abscheidungsprodukts an der Reaktorwand. Sie besteht aus pudrigen, amorphen Rheniumflocken und kleinen Rheniumoktaedern.

Tabelle 1
Ergebnisse der bei Plasma-CVD erhaltenen Schichten aus verschiedenen Rheniumprecursoren

Precursor	Plasma gas	Temperatur (°C)	Schichtdicke (μm)	Spezifischer Widerstand ($\mu\Omega\text{m}$)	Zusammensetzung (%)	Bemerkungen
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ReO}_3$	Ar	450	–	–	–	dünne, durchsichtige Schicht; Zersetzung im Verdampfer
	$[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{ReO}_3$	450	1.2	13.0×10^3	–	schwarz, metallisch glänzend
CH_3ReO_3	Ar	450	1.8	52.8×10^3	Re: 42.9, C: 55.8, O: 1.3	schwarz, metallisch glänzend
	Ar	450	1.3	13.0×10^3	Re: 43.0, C: 56.0, O: 1.0	schwarz, metallisch glänzend
	H_2	450	0.5	13.0×10^3	–	schwarz, metallisch glänzend
	H_2	450	0.5	13.0×10^3	–	braun, durchsichtig
	H_2	300	0.6	26	–	silbrig-schwarz, Schicht platzt ab
	H_2	450	1.5	–	Re: 98.6; C,H,O: 1.4	Schicht metallisch glänzend, läuft an der Luft weiß an, platzt ab
	H_2	450	–	–	Re: 99.0; C,H,O: 1.0	Schicht metallisch glänzend, läuft an der Luft weiß an, platzt ab
	O_2	450	–	–	–	keine Schicht, Zersetzung zu ReO_3 nicht möglich
	Ar, H_2 gepulst	196	ca. 1.0	–	–	Mikrokristalle: $< 1-10 \mu\text{m}$, gut haftende Schicht, oberflächliche Oxidation nach einigen Wochen
	Ar, H_2 gepulst	210	0.75	15.9	Re: 97.6; C,H,O: 2.4	glatte, spiegelnde, gut haftende Schicht
Ar, H_2 gepulst	330	0.75	6.7	Re: 98.1; C,H,O: 1.9	glatte, spiegelnde Schicht, hohe Härte, spröde, platzt etwas ab	
Ar, H_2 gepulst	375	–	–	Re: 100	spiegelnde Schicht, platzt ab (thermische Spannung), hohe Härte, spröde	
Re_2O_7	Ar, H_2	200	–	–	–	hygroskopische Schicht aus ReO_2
	Ar, H_2	48–570	ca. 1.0	–	Re: 85.0; C, H: 4.0, O: 11.0	(1) Sublimation auf das Substrat bei 48°C (2) Reduktion mit Wasserstoff, steigende Temperatur; metallisch-graue, homogene Schicht, platzt bei Wasserkontakt ab,
	Ar H_2	224	–	–	–	keine Schicht; Zersetzung im Verdampfer zu ReO_2 und ReO_3 durch H_2 -Rückdiffusion.

tende Reaktionsprodukte desorbieren können. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß Schichten höherer Güte (Reinheit, Kristallinität) bei niedrigeren Temperaturen erzeugt werden können. Nachteilig ist lediglich die längere Prozeßdauer. Die mit dieser Technik aus **1** erzeugten, metallischen Schichten, sind perfekt spiegelnd, spröde, von hoher Härte, haben eine Dicke von ca. 0.75 μm und erscheinen unter dem REM sehr glatt. Erhöht man das H_2/Ar -Verhältnis von 1:1 auf 2:1, so können Schichten mit bis zu 10 μm großen Rheniumkristallen erzeugt werden (Abb. 7). Die Plasma-CVD-Experimente zeigen, daß **1** der Zersetzung in der Gasphase unterliegt, da auch die Gegenelektrode mit ihrem Abschirmblech mit einer homogenen Rheniumschicht überzogen ist. Außerdem findet man auf der Dunkelfeldabschirmung, an Stellen des Glaszylinders und selbst in der Kühlfalle einen matten, pudrigen, tief-schwarzen Rheniumfilm, der sich im REM je nach Reaktionsbedingungen als amorphe Flocken oder als kleine, oktaedrische Kristalle erweist (Abb. 8).

Da Dirheniumheptaoxid ein flüchtiges Oxid ist, wurden Abscheidungen im kontinuierlichen Ar/H_2 -Plasma bei 200°C Elektrodentemperatur und 150°C Verdampfer Temperatur durchgeführt, die aber nur ReO_2 erbrachten. In einer Variation des Experiments wurde erst das Re_2O_7 auf die kalten Substrate sublimiert und anschließend bei steigender Elektrodentemperatur im H_2 -Plasma reduziert. Die erhaltenen Schichten haben ein mattes, metallisches Aussehen, sind leitfähig und enthalten 85% Re, 11% O und 4% H. Da die Sauerstoffkonzentration in Richtung des Substrats ansteigt, führt der Kontakt mit Wasser zu intensiver Ribbildung und spontaner Filmablösung, auch an nicht benetzten Bereichen, wodurch die vormals schwarze Schichtunterseite farbige Interferenzmuster zeigt.

Abscheidungen mit Re_2O_7 im gepulsten Ar/H_2 -Plasma führten zu keinen Schichten, weil das Dirheniumheptaoxid schon im Verdampfer durch Wasserstoffrückdiffusion zu ReO_2 und ReO_3 reduziert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

5. Thermisches CVD

Verbindung **1** ist überraschend thermostabil. In der Gasphase kann diese Verbindung bis zu Temperaturen von etwa 200°C gehalten werden, ohne daß signifikante Mengen des Organometalloxids zersetzt werden. Erst zwischen 300 und 350°C wird es zu einer schwarzen, metallisch glänzenden elektrisch leitfähigen ReO_2 -Schicht zersetzt (Tabelle 2). Als flüchtige Zersetzungsprodukte werden neben einer größeren Menge Ethen höhere Olefine (Propen, Buten) und Methanal gefunden. Die Präsenz des Oxidationsproduktes Methanal ist kompatibel mit der Reduktion Re(VII) zu

Tabelle 2

Zusammensetzung der bei thermischem CVD verschiedener Rheniumprecursoren erhaltenen Schichten

Precursor	T in °C	Re in %	O in %	C in %	Si in %
CH_3ReO_3	350	85.40	13.85	0.65	–
		86.81	14.32	0.58	–
	400	87.45	12.06	0.45	–
		87.00	12.71	0.55	–
		90.57	7.91	0.52	–
450	90.62	8.90	0.50	–	
	91.22	8.96	0.44	–	
	94.76	3.43	0.43	–	
	94.76	3.43	0.43	–	
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{ReO}_3$	400	94.76	3.43	0.43	–
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{ReO}_3$	300	84.45	14.89	0.43	1.00
$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{ReO}_3$	600	96.07	1.17	2.67	–
$[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)]\text{ReO}_3$	600	95.17	0.00	5.24	–
		95.0	0.00	4.91	–
$[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{ReO}_3$	450	97.56	1.42	0.90	–
	500	98.02	0.00	1.96	–
	600	95.02	0.00	4.74	–
$[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Re}(\text{CO})_3$	600	66.88	0.13	27.90	–
	650	65.13	0.00	34.29	–
	700	64.67	0.26	34.64	–
	450	99.30	0.19	0.44	–

Re(IV) . Ab 400°C nimmt der Sauerstoffgehalt der erhaltenen Schichten ab ($\text{Re}:\text{O} = 1:1.6$). Bei 450°C weist die Schicht ein $\text{Re}:\text{O}$ -Verhältnis von ca. 1:1 auf (Tabelle 2). Höhere Temperaturen fördern die Verbrennung des Liganden. Allen Schichten ist ein nahezu invarianter C- bzw. H-Gehalt von jeweils 10 Atom-% gemein. Analoge Ergebnisse erhält man bei der Abscheidung von **3** bei 300°C. Es resultiert eine ReO_2 -Schicht mit geringem Si-Gehalt (Tabelle 2). Im Gegensatz zu **1** und **3** wird **2** thermisch (400°C) zu sauerstoffärmeren ($\text{ReO}_{0.4}$)-Schichten zersetzt. Offensichtlich ist hier die Oxidation des Liganden zu CO_2 und H_2O ein bevorzugter Abbauweg.

Steigert man das Kohlenstoffangebot im organischen Liganden, so nimmt der Sauerstoffgehalt in der Schicht ab: **4a** liefert Rheniumschichten mit 10 Atom-% O-Gehalt. Aus **4b** können bei 600°C sauerstoffreiche Schichten erzeugt werden. **4c** wird schon ab 500°C zu relativ reinen Rheniumschichten abgebaut (Tabelle 2). Bei hohen Abscheidetemperaturen und kohlenstoffreichen Precursoren läßt sich zwar der Sauerstoffgehalt der Schichten gut regulieren, jedoch ist dabei vermehrter Einbau von Kohlenstoff zu beobachten. Dieser Trend wird bei der aus dem Abbau von **5** erhaltenen Schicht bestätigt: Die Schichtzusammensetzung beträgt $\text{ReC}_{8.2}$ ($T_{\text{Absch}} = 650\text{--}700^\circ\text{C}$, kein Sauerstoffgehalt). Das Produkt entspricht mehr einer 'Rhenium in Kohlenstoff'-Einlagerungsverbindung als einer Rheniumschicht mit hohem Kohlenstoffanteil. Die so erhaltene, den elektrischen Strom sehr gut leitende, Re/C -Phase zeichnet sich durch eine sehr hohe mechanische und chemische Resistenz z. B. gegen kochende, konzentrierte Salpetersäure aus.

Der Präsenz von Sauerstoff in **4b,c** stehen im niedervalenten **5** keine Oxidationsäquivalente gegenüber. Bei der thermischen Gasphasenzersetzung von **5** wird deshalb nach Abspaltung der Carbonyl-Liganden der Kohlenstoff des verbliebenen organischen Rests zu großen Teilen in die Schicht eingebaut. Im Gegensatz dazu erfolgt bei der thermischen Zersetzung der Carbonylverbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ praktisch kein Kohlenstoffeinbau in die zu mehr als 99% reine Rheniumschiicht. Die Carbonyl-Liganden werden demnach sehr leicht als flüchtiges CO abgegeben, ohne für die Schichtbildung eine Rolle zu spielen.

Dank

Herrn Prof. Offermanns und Herrn Dr. Gerhartz von der DEGUSSA danken wir für die großzügige Überlassung von Dirheniumheptaoxid. Ebenso sind wir der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Wang, J.I. Guzman, M.H. Kryder, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 5114–5116.
 [2] J. Talvacchio, M.A. Janocho, J. Gregg, *J. Low Temp. Phys.* 64 (1986) 395–408.
 [3] W.C. Behrmann, C.H. Mauldin, K.B. Arcuri, M. Herskowitz, *Eur. Pat. Appl.* (1988).
 [4] W.C. Behrmann, C.H. Mauldin, K.B. Arcuri, M. Herskowitz, *Chem. Abstr.* 109 (4) (1988) 25147k.
 [5] K. Inokuchi, M. Suzuki, N. Ito, T. Hatsutori, *Jpn. Kokai Tokyo Koho* (1993).
 [6] K. Inokuchi, M. Suzuki, N. Ito, T. Hatsutori, *Chem. Abstr.* 119 (24) (1993) 259173z.
 [7] T. Sakuma, S. Yamamichi, S. Matsubara, *Eur. Pat. Appl.* (1992).
 [8] R. Schubert, C. Wenzel, B. Oppermann, *DSV Ber. (Verbindungstech. Elektron.)* 141 (1992) 190–193.
 [9] M.L. Hitchman, K.F. Jensen (Hrsg.), *Chem. Vapor Deposition*, Academic Press, London, (1993) S. 33ff.
 [10] W.A. Herrmann, C.C. Romão, R.W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* 103 (1991) 103–105.
 [11] W.A. Herrmann, C.C. Romão, R.W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 185–187.
 [12] W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão, H. Tran Huy, M. Wang, R.W. Fischer, P. Kiprof, W. Scherer, *Chem. Ber.* 126 (1993) 45–50.
 [13] F.E. Kühn, W.A. Herrmann, R. Hahn, M. Elison, J. Blümel, E. Herdtweck, *Organometallics* 13 (1994) 1601–1606.
 [14] W.A. Herrmann, J.D.G. Correia, F.E. Kühn, G.R.J. Artus, C.C. Romão, *Eur. J. Chem.* 2 (1996) 168–173.
 [15] P. Kiprof, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rypdal, H.V. Volden, A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. France* 192 (1992) 655–662.
 [16] W.A. Herrmann, P.W. Roesky, F.E. Kühn, M. Elison, G. Artus, W. Scherer, C.C. Romão, A. Lopes, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4701–4707.
 [17] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Verlag, Stuttgart (1981) pp. 1869–1870.
 [18] W.A. Herrmann, F.E. Kühn, R.W. Fischer, W.R. Thiel, C.C. Romão, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4431–4432.