

## Phosphan-stabilisierte Silber(I)–Carboxylate: Synthese und Verwendung in der Silber-CVD

H. Schmidt<sup>a</sup>, Y. Shen<sup>a</sup>, M. Leschke<sup>a</sup>, Th. Haase<sup>b</sup>, K. Kohse-Höinghaus<sup>b</sup>, H. Lang<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

<sup>b</sup> Universität Bielefeld, Physikalische Chemie I, Postfach 100131, D-33501 Bielefeld, Germany

Eingegangen am 30 Oktober 2002; akzeptiert am 13 November 2002

### Abstract

The synthesis of the silver(I)–carboxylate complexes  $[(R'_3P)_nAgO_2CR]$  ( $n = 1$ ,  $R' = nBu$ : **3a**,  $R = CF_3$ ; **3b**,  $R = C_2F_5$ ;  $R' = C_6H_4CH_2NMe_2$ : **3c**,  $R = CF_3$ ; **3d**,  $R = C_2F_5$ ;  $n = 2$ ,  $R' = nBu$ : **4a**,  $R = CF_3$ ; **4b**:  $R = C_2F_5$ ) succeeds, when  $[AgO_2CR]$  (**1a**,  $R = CF_3$ ; **1b**,  $R = C_2F_5$ ) is reacted with  $n$  equivalents of  $PR'_3$  (**2a**,  $R' = nBu$ ; **2b**,  $R' = C_6H_4CH_2NMe_2$ ) ( $n = 1, 2$ ); the yield amounts to 83–98%. Complexes **3** and **4** can be used for the deposition of silver on titaniumnitride-coated  $SiO_2$ -wafers by the chemical vapour deposition (CVD) process, which could be shown by applying **4a** as suitable precursor. REM studies show that closed silver layers were formed with a silver particle size between 50 and 100 nm.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

### Zusammenfassung

Die Synthese der Silber(I)–Carboxylat Komplexe  $[(R'_3P)_nAgO_2CR]$  ( $n = 1$ ,  $R' = nBu$ : **3a**,  $R = CF_3$ ; **3b**,  $R = C_2F_5$ ;  $R' = C_6H_4CH_2NMe_2$ : **3c**,  $R = CF_3$ ; **3d**,  $R = C_2F_5$ ;  $n = 2$ ,  $R' = nBu$ : **4a**,  $R = CF_3$ ; **4b**:  $R = C_2F_5$ ) gelingt durch die Umsetzung von  $[AgO_2CR]$  (**1a**,  $R = CF_3$ ; **1b**,  $R = C_2F_5$ ) mit  $n$  Äquivalenten an  $PR'_3$  (**2a**,  $R' = nBu$ ; **2b**,  $R' = C_6H_4CH_2NMe_2$ ) ( $n = 1, 2$ ) in Ausbeuten von 83–98%. Die Komplexe **3** und **4** lassen sich zur Abscheidung von Silber aus der Gasphase durch das CVD-Verfahren (CVD = Chemical Vapour Deposition) verwenden, wie orientierend am Beispiel von **4a** durch Abscheidung auf einem Titanitrid-beschichteten  $SiO_2$ -Wafer gezeigt werden konnte. Die REM-Aufnahmen zeigen eine geschlossene Silberschicht mit Silberpartikeln in der Größenordnung von 50–100 nm.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Schlüsselwörter:** Silver(I); Carboxylate; Chemical vapour deposition; Phosphane; Thermogravimetry; REM

### 1. Einleitung

Silber weist den geringsten spezifischen Widerstand unter den Metallen auf und gilt, entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe, als edles Metall [1]. Als solches ist es weniger reaktiv als das homologe Kupfer und oxidiert auch bei höheren Temperaturen nicht an der Luft. Aufgrund dieser Eigenschaften ist Silber neben Kupfer für mikroelektronische Bauelemente der ULSI-

Technologiegeneration (ULSI = Ultra Large Scale Integrated Circuit), d. h. der neuesten Generation von Speicherchips und Prozessoren mit minimalen Strukturabmessungen (150 nm), von besonders großem Interesse [2].

Die Verfügbarkeit eines chemischen Gasphasenabscheidungsverfahrens für Silberschichten eröffnet ein breites Feld von Anwendungen in Bauelementen und Strukturen der Mikrosystemtechnik und der Mikroelektronik. Zur chemischen Gasphasenabscheidung wurden bisher Lewis-Basen-stabilisierte Silber(I)– $\beta$ -Diketonat-Komplexe der Art  $(hfac)AgL$  ( $hfac =$  Hexafluoro-acetylacetonat (1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentandionat);  $L = VTES$  (Vinyltriethylsilan), COD (Cyclooctadien)

\* Corresponding author. Tel.: +49-371-531-1200; fax: +49-371-531-1833.

E-mail address: [heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de](mailto:heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de) (H. Lang).

[3], BTMSE [*trans*-Bis(trimethylsilyl)ethen] [4], MeC≡N [5,6] oder aber auch Silber(I)-Carboxylate der Form [AgO<sub>2</sub>CR] [7] bzw. [L<sub>n</sub>Ag(O<sub>2</sub>CR)] [*n* = 1, 2; L = Lewis-Base wie PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, ...; R = CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>, etc.] [8] eingesetzt [2,9].

Vor kurzem haben wir über erste massenspektrometrische Gasphasenstudien zur Abscheidung von Silber ausgehend von den Silber(I)-Carboxylaten [AgO<sub>2</sub>CR] (R = CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) bzw. [(<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AgO<sub>2</sub>CR] berichtet [10]. Als Resultat davon kann festgehalten werden, daß die Tributylphosphan-stabilisierten Silber(I)-Carboxylate für die chemische Gasphasenabscheidung von Silber nach dem CVD-Verfahren (CVD = Chemical Vapour Deposition) bedeutend besser geeignet sind als die entsprechenden [AgO<sub>2</sub>CR]-Systeme. Mechanistische Untersuchungen zur thermisch induzierten Zersetzung von Silber(I)-Carboxylaten wurden durchgeführt [10,11].

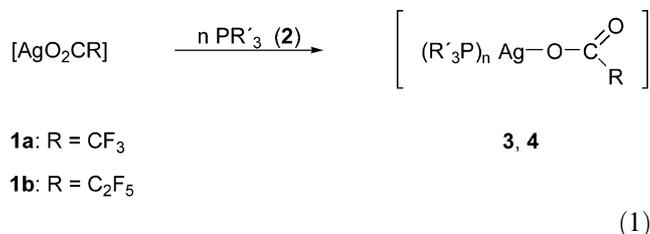
Wir berichten hier über die Synthese der entsprechenden Silber(I)-Carboxylat-Komplexe [(R'<sub>3</sub>P)<sub>n</sub>AgO<sub>2</sub>CR] (R = CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; R' = <sup>n</sup>Bu, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2-2</sub>; *n* = 1, 2). Die Verwendung von [(<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AgO<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>] im CVD-Experiment wird vorgestellt.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Synthese

Die Darstellung der Silber(I)-Komplexe [(R'<sub>3</sub>P)<sub>n</sub>AgO<sub>2</sub>CR] (*n* = 1, R' = <sup>n</sup>Bu: **3a**, R = CF<sub>3</sub>; **3b**, R = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2-2</sub>: **3c**, R = CF<sub>3</sub>; **3d**, R = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; *n* = 2, R' = <sup>n</sup>Bu: **4a**, R = CF<sub>3</sub>; **4b**: R = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) (Tabelle 1) gelingt durch die Umsetzung von [AgO<sub>2</sub>CR] (**1a**, R = CF<sub>3</sub>; **1b**, R = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), welche selbst durch die Reaktion von [AgNO<sub>3</sub>] mit HCO<sub>2</sub>R in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> oder mit NaO<sub>2</sub>CR zugänglich sind, mit den Phosphanen PR'<sub>3</sub> (**2a**, R' = <sup>n</sup>Bu; **2b**, R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2-2</sub>) im Verhältnis von 1:1 (Synthese von **3**) bzw. 1:2 (Darstellung von **4**) bei 25 °C (Reaktion 1). Als Lösungsmittel können sowohl Diethylether als auch Methylenchlorid verwendet werden. Nach entsprechender Aufarbeitung lassen sich farblose (**3a**, **4a**),

hellgelbe (**4b**) bzw. rotbraune (**3b**) Flüssigkeiten oder farblose bis hellbraune Feststoffe (**3c** und **3d**) isolieren, die sich in herkömmlichen Lösungsmitteln, wie Toluol, Methylenchlorid, Diethylether oder Tetrahydrofuran sehr gut lösen. Die Ausbeuten betragen 83–98% (Tabelle 1).



Die beste Ausbeute an **3a**, **3c** und **4a** wird erhalten, wenn ein Überschuß von 2–5% an **1a** Verwendung findet. Die Abtrennung von **3a**, **3c** bzw. **4a** von nicht umgesetztem **1a** gelingt durch Filtration der Reaktionslösungen durch Kieselgur, da diese Verbindung in den oben genannten Lösungsmitteln unlöslich ist.

Die Silber(I)-Komplexe **3** und **4** sind licht- und luftempfindlich und werden über einen längeren Zeitraum am besten im Dunkeln bei 0 °C aufbewahrt. Unter Einwirkung von Licht bildet sich unter Freisetzung des entsprechenden Phosphan eine Silberschicht an den Schlenkwandungen, wohingegen unter Zutritt von Luft neben der Reduktion des Ag(I) zu Ag(0) auch die Oxidation des jeweiligen Phosphan zum Phosphanoxid stattfindet.

Vergleicht man die Beständigkeit der Komplexe **3a** und **3b** mit der von **3c** und **3d** sowie der Stabilität von **3** mit **4** so gilt, daß **3c** und **3d** beständiger als **3a** und **3b** sind und, daß **4** wiederum beständiger ist als **3**. Letzterer Befund läßt sich damit in Einklang bringen, daß das Silber(I)-Ion in **4** mit zwei Tributylphosphan Lewis-Basen-Liganden umgeben und damit elektronisch gesättigt und räumlich abgeschirmt ist, während in **3** nur ein Phosphanligand koordinativ an Silber bindet. Die größere Stabilität von **3c** und **3d** gegenüber derjenigen von **3a** und **3b** läßt sich mit der Tatsache in Einklang bringen, daß in **3c** und **3d** mit dem Phosphan P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2-2</sub>)<sub>3</sub> ein Ligand vorliegt, der mono-, di-, tri- oder tetrapodal gebunden sein kann [12]. Unter Hinzuziehen der Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-Seitenarme entsteht ein stabilisierender Effekt auf das Gesamtmolekül.

### 2.2. Charakterisierung

Die neu dargestellten Komplexe **3** und **4** wurden durch die Elementaranalyse, durch ihre IR-, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren sowie thermogravimetrisch vollständig charakterisiert. Über massenspektrometrische Untersuchungen in der Gasphase siehe Ref. [10,11].

Tabelle 1  
Synthese von **3** und **4**

Verbdg.	R	R'	<i>n</i>	Ausb. <sup>a</sup> (%)
<b>3a</b>	CF <sub>3</sub>	<sup>n</sup> Bu	1	94
<b>3b</b>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	<sup>n</sup> Bu	1	84
<b>3c</b>	CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2-2</sub>	1	85
<b>3d</b>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2-2</sub>	1	83
<b>4a</b>	CF <sub>3</sub>	<sup>n</sup> Bu	2	98
<b>4b</b>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	<sup>n</sup> Bu	2	98

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes **1**.

In den IR-Spektren der Komplexe **3** und **4** geben sich die Carboxylat-Bausteine  $\text{RCO}_2$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$ ) mit zwei Banden bei 1676 und 1195 (**3a**), 1676 und 1324 (**3b**), 1683 und 1456 (**3c**), 1686 und 1165 (**3d**), 1684 und 1199 (**4a**) sowie 1681 und  $1323 \text{ cm}^{-1}$  (**4b**) zu erkennen. Dies belegt, daß die jeweiligen Carboxylate über nur ein Sauerstoffatom an das Silber(I)-Ion binden [13]. Die CF-Schwingung wird bei ca.  $1200 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Im Vergleich zu den oben genannten Banden sind die restlichen Schwingungen weniger aussagekräftig.

Daß in **3** und **4** koordinativ gebundene Phosphane (**2a**, **2b**) vorliegen, läßt sich eindeutig aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren ablesen. Während die Phosphane **2a** und **2b** bei  $-32.3$  (**2a**) bzw.  $-37.2$  ppm (**2b**) in Resonanz treten, [14] findet man für die monophosphankoordinierten Komplexe **3a–3d** ein Resonanzsignal bei 0.1 (**3a**),  $-0.1$  (**3b**),  $-31.9$  (**3c**) oder  $-30.0$  ppm (**3d**), während für die Komplexe **4a** und **4b**, in denen zwei  $^n\text{Bu}_3\text{P}$ -Phosphanliganden an Silber(I) binden, ein zu tieferem Feld verschobenes Signal bei  $-6.7$  (**4a**) bzw.  $-6.8$  ppm (**4b**) beobachtet wird. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **2a** und **2b** sind die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzsignale in **3** und **4** tieffeldverschoben, ein Effekt, der typisch für koordinativ gebundene Phosphane in der Übergangsmetallchemie ist. Die erhaltenen experimentellen Daten zeigen zudem, daß in **3** ein und in **4** zwei Phosphanbausteine an ein Silber(I)-Ion koordinieren; dies spiegelt sich, wenngleich geringfügig, in der chemischen Verschiebung der einzelnen Signale wider (vide supra).

Weiter kennzeichnend für **3** und **4** in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Aufnahmen ist das Auftreten von zwei Dubletts, bedingt durch die beiden Silberisotope  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$ . Dieses Kopplungsmuster läßt sich allerdings bei 298 K nur für **3c**, **3d**, **4a** und **4b** erkennen, **3a** und **3b** zeigen dagegen breite Signale. Dies deutet auf Austauschprozesse in diesen Molekülen hin und steht mit der Dissoziation/Assoziation der  $^n\text{Bu}_3\text{P}$ - bzw.  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ -Liganden und der  $\beta$ -Diketonat- oder Carboxylatreste in Einklang. Übereinstimmende Beobachtungen wurden kürzlich von Puddephatt und Mitarbeitern an ähnlich gebauten Systemen berichtet [15]. Die exemplarisch an Komplex **4b** durchgeführten Tieftemperaturstudien belegen dies: Während bei 298 K nur ein breites Dublett bei  $-6.8$  ppm mit  $^1J_{\text{AgP}} = 494$  Hz gefunden wird, spaltet dieses Resonanzsignal bei 213 K in zwei Dubletts auf ( $-6.8$  ppm,  $^1J_{^{107}\text{Ag}^{31}\text{P}} = 467$  Hz,  $^1J_{^{109}\text{Ag}^{31}\text{P}} = 538$  Hz) (Exp. Teil). Wie erwartet, liegen die Kopplungskonstanten des  $^{31}\text{P}$ -Kerns mit dem  $^{107}\text{Ag}$ -Isotop bei größeren Werten als diejenigen mit dem  $^{109}\text{Ag}$ -Isotop (Exp. Teil).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Aufnahmen zeigen die für die vorhandenen Bausteine typischen Resonanzsignale und weisen keine Besonderheiten auf [12].

Repräsentativ in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von **3** und **4** sind die Kopplungen zwischen den Kohlenstoff- und

den Phosphorkernen (Exp. Teil). Charakteristisch für die perfluorierten Carboxylatfragmente ist das Auftreten von  $J_{\text{CF}}$ -Kopplungen, wobei Kopplungen des Fluors mit dem Kohlenstoffatom der  $\text{CO}_2$ -Einheit als auch mit den Kohlenstoffatomen der  $\text{CF}_3$ - und  $\text{CF}_2$ -Bausteine gefunden werden. Das Kohlenstoffatom der  $\text{CO}_2$ -Fragments tritt bei ca. 163 (**3**) bzw. 161 ppm (**4**) in Resonanz.

Während die  $^1\text{H}$ -Spektren von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** wenig auffallend sind, zeigen die  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -2-Gruppen in **3c** und **3d** das für solche Systeme typische Verhalten, mit je einem Singulett für die aminogebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen, je einem AB-Muster für die  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome und je einem Dublett von Dublett für die zum Phosphoratom *ortho*-ständigen CH-Einheiten [12].

### 2.3. Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Komplexe **3** und **4** wurden, um erste Hinweise auf deren thermisches Verhalten zu erhalten, thermogravimetrisch untersucht. Die thermogravimetrischen Studien wurden unter Stickstoff in einem Temperaturbereich von  $25$ – $1000$  °C mit einer Heizrate von  $4$  °C  $\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Exemplarisch ist in Abb. 1 das Thermogramm von **3a** gezeigt.

Gemeinsam ist allen neu dargestellten Verbindungen, daß sie unter den angewandten Bedingungen einen einstufigen Zerfall aufweisen, der bei ca.  $200$  (**3a**, **3b**) bzw.  $150$  °C (**4a**, **4b**) beginnt und bei ca.  $250/280$  (**3a**, **3b**) oder  $350/300$  °C (**4a**, **4b**) endet. Die jeweiligen Massenverluste entsprechen den theoretischen Werten, welche für die Bildung von elementarem Silber stehen (Exp. Teil) [10]. Studien zum Zerfall der obigen Komplexe unter Verwendung der Thermogravimetrie-MS-Technik werden derzeit durchgeführt [11]. Plausibel erscheint, daß neben der Freisetzung von  $\text{CO}_2$  und des jeweiligen Phosphans auch Hexafluoroethan gebildet wird. Dies deutet auf einen radikalisch verlaufenden Prozess hin.

### 2.4. Gasphasenabscheidung

Zur Abscheidung von Silber aus den oben genannten Silber(I)-Übergangsmetallkomplexen nach dem CVD-Verfahren (CVD = Chemical Vapour Deposition) wurde in einer ersten orientierenden Gasphasenabscheidung der Komplex **4a** eingesetzt. Die Abscheidung wurde mit einem horizontal angeordneten Heißwand-Reaktor bei einer Reaktortemperatur von  $280$  °C durchgeführt (Verdampfungstemperatur von **4a**:  $185$  °C). Als Substrat wurde ein Titanitrid-beschichteter  $\text{SiO}_2$ -Wafer verwendet. Als Trägergas kam Stickstoff zum Einsatz (Durchfluß  $30 \text{ sccm}$ ;  $1.1 \times 10^{-1}$  bar Gesamtdruck).

Die nach der Gasphasenabscheidung erhaltenen Silberschichten zeigen einen grünlichen Schimmer. Die Charakterisierung der Schicht erfolgte mittels der Rasterelektronenmikroskopie.

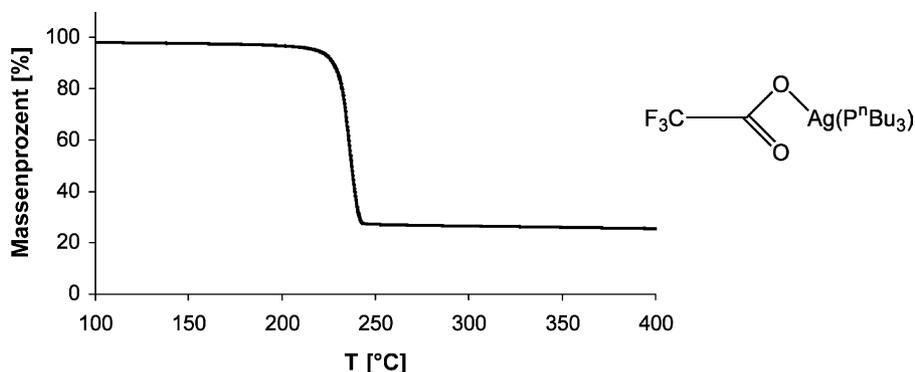


Abb. 1. Thermogramm des Silber(I)-Trifluoroacetat-Komplexes **3a** (Trägergas: Stickstoff, Heizrate: 4 °C min<sup>-1</sup>).

Die REM-Aufnahmen in **Abb. 2** zeigen, daß bei der Abscheidung von Silber ausgehend von **4a** eine geschlossene Metallschicht erhalten wird, mit Silberpartikeln in der Größenordnung von 50–100 nm.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas (N<sub>2</sub>) (O<sub>2</sub>-Entfernung: CuO-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen; H<sub>2</sub>O-Entfernung: Molekularsieb 4 Å, Fa. Roth) in wasserfreien frisch destillierten Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Petrolether (Natrium, Benzophenon) oder Methylendichlorid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und CaH<sub>2</sub>) durchgeführt. Die Apparaturen wurden vor ihrer Benutzung im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit gereinigtem N<sub>2</sub> gespült. Das zur Filtration verwendete Kieselgur (Typ Erg. B. 6, Fa. Riedel-de Haen) bzw. Kieselgel der Korngröße 0.05–0.2 mm (Fa. Baker Chemicals) wurde bei 25 °C und 10<sup>-2</sup> mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ Spectrum 1000) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an

einem Gerät der Fa. Bruker (Typ Avance 250) aufgenommen. <sup>1</sup>H-NMR (250.130 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl<sub>3</sub> δ = 7.27 ppm relativ zu SiMe<sub>4</sub> (δ = 0.00 ppm); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (62.902 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl<sub>3</sub> δ = 77.0 ppm relativ zu SiMe<sub>4</sub> (δ = 0.00 ppm); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (101.249 MHz), Standard extern durch 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (δ = 0.00 ppm) mit P(OMe)<sub>3</sub> δ = 139.0 ppm. Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit dem Pyris TGA 6 System der Fa. Perkin Elmer unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) (N<sub>2</sub>-Strom 20 l min<sup>-1</sup>) und einer Heizrate von 4 °C min<sup>-1</sup> aufgenommen (Auswertung der Thermogramme: Pyris-Software). Die REM-Aufnahmen wurden an einem Gerät des Typs SEM 515 der Fa. Philips durchgeführt. CVD-Experimente: horizontaler Heißwandreaktor. Als Reaktorraum dient ein Quarzglasrohr, welches allseitig von einem Rohrofen beheizt wird. Die Regelung des Trägergasstromes (N<sub>2</sub>) erfolgt über einen MKS-Massendurchflusscontroller. C, H, N-Elementaranalysen: C, H, N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

Die verwendeten Ausgangsverbindungen (**1a**, **1b**, **2a** und **2b**) wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung (**1a**, **1b**) bzw. durch Destillation unter Stickst-

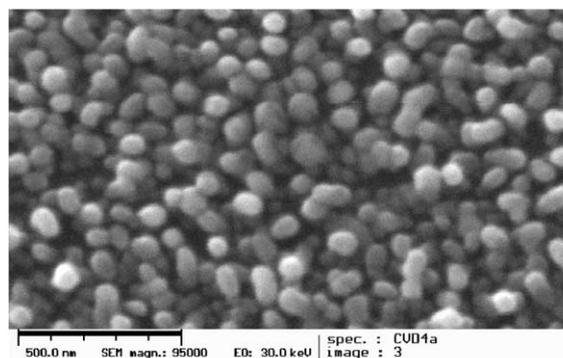
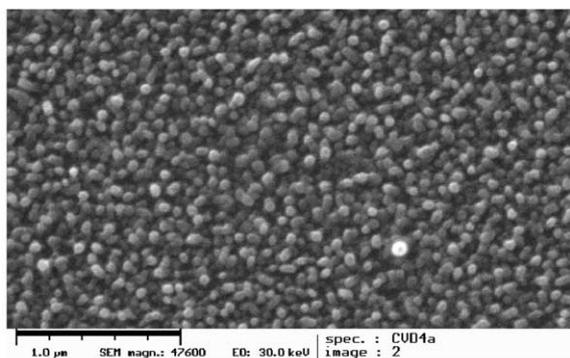


Abb. 2. REM-Aufnahmen der Waferoberfläche nach der Gasphasenabscheidung von Silber (links: Vergrößerung 47600-fach; rechts: Vergrößerung 95000-fach).

off (**2a**) gereinigt in die Reaktionen eingesetzt. Das Phosphan **2b** wurde nach literaturbekannter Methode synthetisiert. [14]

### 3.2. Synthese von $[(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{CCF}_3]$ (**3a**)

Zu 590 mg (2.7 mmol) **1a** gelöst in 40 ml Diethylether werden bei 25 °C 530 mg (2.6 mmol, 0.64 ml) **2a** in einer Portion addiert. Man rührt 2 h unter Lichtausschluss und filtriert anschließend mit Diethylether durch Kieselgur. Das Eluat wird von den flüchtigen Bestandteilen im Ölpumpenvakuum befreit, wobei ein farbloses Öl verbleibt. Ausb.: 1.03 g (2.44 mmol, 94% bezogen auf eingesetztes **1a**).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{AgF}_3\text{O}_2\text{P}$  (423.19) ber.: C, 39.73; H, 6.43; gef.: C, 39.79; H, 6.61%. IR (NaCl)  $[\text{cm}^{-1}]$ : 1676 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1195 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : 0.88–0.98 (m, 9 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.40–1.57 (m, 12 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.58–1.76 (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : 13.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 15$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 23$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 117.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 291$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 163.1 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 35$  Hz,  $\text{CO}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : 0.1 (br.). TG (4 K  $\text{min}^{-1}$ ): einstufig,  $T_i = 200$  °C,  $T_f = 250$  °C,  $\Delta m = 72.9\%$  ( $T_i$  = Zersetzungsanfangstemperatur,  $T_f$  = Zersetzungsendtemperatur,  $\Delta m$  = Massenverlust der jeweiligen Zerfallsstufe).

### 3.3. Synthese von $[(^n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{CC}_2\text{F}_5]$ (**3b**)

Die Darstellung und Aufarbeitung von **3b** erfolgt wie unter 3.1 beschrieben. Es werden 680 mg (2.5 mmol) **1b** mit 510 mg (2.5 mmol, 0.6 ml) **2a** zur Reaktion gebracht. Nach zu 3.1 analoger Aufarbeitung kann ein rotbraunes Öl in 980 mg (2.1 mmol, 84% bezogen auf eingesetztes **1b**) isoliert werden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{AgF}_5\text{O}_2\text{P}$  (473.21) ber.: C, 38.07; H, 5.75; gef.: C, 38.31; H, 5.92%. IR (NaCl)  $[\text{cm}^{-1}]$ : 1676 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1324 (w) ( $\nu_{\text{CO}}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : 0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.36–1.55 (m, 12 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.60–1.70 (m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : 13.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 15$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 23$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 163.3 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 24$  Hz,  $\text{CO}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K) ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : -0.1 (br.).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (213 K) ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : -0.1 (d,  $^1J_{107\text{Ag}31\text{P}} = 699$  Hz,  $^1J_{109\text{Ag}31\text{P}} = 807$  Hz). TG (4 K  $\text{min}^{-1}$ ): einstufig,  $T_i = 200$  °C,  $T_f = 280$  °C,  $\Delta m = 74.3\%$  ( $T_i$  = Zersetzungsanfangstemperatur,  $T_f$  = Zersetzungsendtemperatur,  $\Delta m$  = Massenverlust der jeweiligen Zerfallsstufe).

### 3.4. Synthese von $[(P(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3)\text{-AgO}_2\text{CCF}_3]$ (**3c**)

In 40 ml Tetrahydrofuran werden 390 mg (0.9 mmol) **2b** bei 25 °C gelöst. Dazu gibt man 0.9 mmol (200 mg) **1a** unter Ausschluss von Licht. Man rührt 2 h bei dieser Temperatur, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von farblos nach hellbraun ändert. Die so erhaltene Reaktionslösung wird anschließend durch wenig Kieselgel mit Tetrahydrofuran als Eluent filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum verbleibt ein beigefarbener Feststoff, der zur weiteren Reinigung aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Methylenechlorid/Petrolether im Mischungsverhältnis von 1:1 bei -30 °C kristallisiert wird. Der Komplex **3c** wird in Form eines farblosen Niederschlages erhalten, der sich unter Lichteinwirkung rasch dunkel färbt. Ausb.: 280 mg (0.42 mmol, 85% bezogen auf eingesetztes **1a**).

Smp.: 198 °C.  $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{AgF}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$  (653.764) ber.: C, 53.22; H, 5.55; N, 6.42; gef.: C, 53.34; H, 5.49; N, 6.53%. IR (KBr)  $[\text{cm}^{-1}]$ : 1683 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1456 (s) ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1201 (vs) ( $\nu_{\text{CF}}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : 2.2 (s, 18 H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.36 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.70 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.85 (pt,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.25–7.45 (m, 9 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K) ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : -31.9 (d,  $^1J_{107\text{Ag}31\text{P}} = 511$  Hz,  $^1J_{109\text{Ag}31\text{P}} = 807$  Hz).

### 3.5. Synthese von $[(P(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3)\text{-AgO}_2\text{CC}_2\text{F}_5]$ (**3d**)

Die Synthese von **3d** erfolgt wie unter 3.3 beschrieben. Eingesetzt werden: 880 mg (2.0 mmol) **2b** gelöst in 20 mL Methylenechlorid und 540 mg (2.0 mmol) **1b**. Der Komplex **3d** läßt sich als hellbrauner Feststoff in 2.69 g (8.27 mmol, 83% bezogen auf eingesetztes **1b**) Ausbeute isolieren.

Smp.: 168 °C.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{AgF}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$  (704.47) ber.: C, 51.15; H, 5.15; N, 5.96; gef.: C, 50.87; H, 5.09; N, 5.76%. IR (KBr)  $[\text{cm}^{-1}]$ : 1686 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1207 (s) ( $\nu_{\text{CF}}$ ), 1165 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : 2.17 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.35 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.68 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.83 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 7.9$  Hz, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.15–7.40 (m, 9 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : 46.4 ( $\text{CH}_3$ ), 65.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 119.6 (qt,  $^2J_{\text{FC}} = 321.5$  Hz,  $^3J_{\text{FC}} = 52.6$  Hz,  $\text{CF}_2$ ), 108.3 (tq,  $^2J_{\text{FC}} = 334.5$  Hz,  $^3J_{\text{FC}} = 37.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 128.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130.4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 132.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 20.1$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.5 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 142.20 (d,  $J_{\text{PC}} = 18.6$  Hz,  $^1\text{C}/\text{C}_6\text{H}_4$ ), 168.52 (t,  $J_{\text{FC}} = 24.3$ ,  $\text{CO}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $[\delta]$ : -30.0 (d,  $^1J_{107\text{Ag}31\text{P}} = 578$  Hz,  $^1J_{109\text{Ag}31\text{P}} = 642$  Hz).

<sup>1</sup> Die  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppe konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

### 3.6. Synthese von [ $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CCF}_3$ ] (**4a**)

Der Komplex **4a** wird wie unter 3.1 beschrieben dargestellt. Zur Reaktion gebracht werden 330 mg (1.5 mmol) **1a** und 610 mg (3.0 mmol, 0.74 mL) **2a**. Nach zu 3.1 entsprechender Aufarbeitung können 920 mg (1.5 mmol, 98% bezogen auf eingesetztes **1a**) **4a** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{AgF}_3\text{O}_2\text{P}_2$  (625.50) ber.: C, 49.92; H, 8.70; gef.: C, 49.85; H, 8.68%. IR (NaCl) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1684 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1199 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ ]: 0.80 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.23–1.42 (m, 24 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.46–1.57 (m, 12 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ ]: 13.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 117.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 294$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 161.1 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 34$  Hz,  $\text{CO}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K) ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ ]: –6.7 (br. d,  $^1J_{107/109\text{Ag}31\text{P}} = 475$  Hz). TG (4 K  $\text{min}^{-1}$ ): einstufig,  $T_i = 150$  °C,  $T_f = 300$  °C,  $\Delta m = 82.0\%$  ( $T_i =$  Zersetzungsanfangstemperatur,  $T_f =$  Zersetzungsendtemperatur,  $\Delta m =$  Massenverlust der jeweiligen Zerfallsstufe).

### 3.7. Synthese von [ $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{CC}_2\text{F}_5$ ] (**4b**)

Synthese und Aufarbeitung sind unter 3.1 aufgeführt. Umgesetzt werden: 410 mg (1.5 mmol) **1b** und 610 mg (3.0 mmol, 0.74 ml) **2a**. Ausb.: 990 mg (1.5 mmol, 98% bezogen auf eingesetztes **1b**). Hellgelbes Öl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{AgF}_5\text{O}_2\text{P}_2$  (675.51) ber.: C, 48.00; H, 8.06; gef.: C, 47.81; H, 8.23%. IR (NaCl) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1681 (vs) ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1323 (w) ( $\nu_{\text{CO}}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ ]: 0.86 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.29–1.48 (m, 24 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.55–1.62 (m, 12 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR<sup>2</sup> ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ ]: 13.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 161.41 (t,  $J_{\text{CF}} = 23$  Hz,  $\text{CO}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K) ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ ]: –6.8 (br. d,  $^1J_{107/109\text{Ag}31\text{P}} = 494$  Hz); 213 K: –6.8 (d,  $^1J_{107\text{Ag}31\text{P}} = 467$  Hz,  $^1J_{109\text{Ag}31\text{P}} = 538$  Hz). TG (4 K  $\text{min}^{-1}$ ): einstufig,  $T_i = 160$  °C,  $T_f = 350$  °C,  $\Delta m = 81.0\%$  ( $T_i =$  Zersetzungsanfangstemperatur,  $T_f =$  Zersetzungsendtemperatur,  $\Delta m =$  Massenverlust der jeweiligen Zerfallsstufe).

### Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF

AG Ludwigshafen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dem Freistaat Sachsen sind wir für ein Landesstipendium im Rahmen eines Graduiertenstudiums (M.L.) dankbar.

### Literatur

- [1] (a) G.V. Samsonov (Ed.), Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements, IFI-Plenum, New York, 1968; (b) A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, 1995, 1341.
- [2] T.T. Kotas, M.J. Hampden-Smith, The Chemistry of Metal CVD, VCH, Weinheim, 1994, 305ff und dort zit. Lit.
- [3] K. Chi, K. Chen, S. Peng, G. Lee, Organometallics 15 (1996) 2575.
- [4] E.T. Eisenbraun, A. Klaver, Z. Patel, G. Nuesca, A.E. Kaloyeros, J. Vac. Sci. Technol. B19 (2001) 585.
- [5] A. Itsuki, H. Uchida, M. Satou, K. Ogi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 121 (1997) 116.
- [6] Z. Yuan, N.H. Dryden, X. Li, J.J. Vittal, R.J. Puddephatt, J. Mater. Chem. 5 (1995) 303.
- [7] E. Szlyk, P. Piszczek, M. Chaberski, A. Golinski, Polyhedron 20 (2001) 2853.
- [8] (a) E. Szlyk, P. Piszczek, A. Grodzicki, M. Chaberski, A. Golinski, J. Szatkowski, T. Blaszczyk, Chem. Vap. Deposition 7 (2001) 111; (b) D.A. Edwards, R.M. Harker, M.F. Mahon, K.C. Molloy, Inorg. Chim. Acta 328 (2002) 134; (c) E. Szlyk, P. Piszczek, I. Lakomska, Chem. Vap. Deposition 6 (2000) 105.
- [9] (a) Weitere Silberabscheidungen: C. Oehr, H. Suhr, Appl. Phys. A49 (1989) 691; (b) M.J. Shapiro, W.J. Lackey, J.A. Hanigofsky, D.N. Hill, W.B. Carter, E.K. Barefield, J. Alloys Compd. 187 (1992) 331; (c) R.J.H. Voorhoeve, J.W. Merewether, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 364; (d) S. Paramonov, S. Samoilnikov, S. Papucha, L. Malkerova, A. Alikhanyan, N. Kuzmina, S.I. Troyanov, A.R. Kaul, J. Phys. IV: Proceedings (2001) 11; (e) S. Samoilnikov, M. Stefan, G. Wahl, S. Paramonov, N. Kuzmina, A. Kaul, Chem. Vap. Deposition 8 (2002) 74; (f) Y. Sawada, N. Kanou, N. Mizutani, Thermochim. Acta 183 (1991) 279; (g) W.W. Webb, E.F. Riebling, J. Chem. Phys. 28 (1958) 1242; (h) M. Whitesides, E.J. Panek, E.R. Stedronsky, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 232.
- [10] Th. Haase, K. Kohse-Höinghaus, B. Atakan, H. Schmidt, H. Lang, Chem. Adv. Mater. (2002) im Druck.
- [11] H. Schmidt, C. Fasel, R. Riedel, H. Lang, Publikation in Vorbereitung.
- [12] (a) M. Leschke, H. Lang, M. Melter, G. Rheinwald, C. Weber, H.A. Mayer, H. Pritzkow, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, Z. Allg. Anorg. Chem. 628 (2002) 349; (b) H. Lang, M. Leschke, H.A. Mayer, M. Melter, C. Weber, G. Rheinwald, O. Walter, G. Huttner, Inorg. Chim. Acta 324 (2001) 266; (c) M. Leschke, M. Melter, C. Weber, G. Rheinwald, H. Lang, A. Driess, G. Huttner, Z. Allg. Anorg. Chem. 627 (2001) 1199; (d) H. Lang, M. Leschke, G. Rheinwald, M. Melter, Inorg. Chem. Commun. 1 (1998) 254;

<sup>2</sup> Die Resonanzsignale der  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppe konnten unter den angewandten Messbedingungen nicht beobachtet werden.

- (e) M. Leschke, H. Lang, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 203;
- (f) M. Leschke, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Allg. Anorg. Chem.* (2002) im Druck;
- (g) M. Leschke, M. Melter, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* (2002) im Druck.
- [13] K. Nakamoto (Ed.), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1997.
- [14] C. Chiut, R.J.P. Corriu, P. Montforte, C. Reye, J.P. Declerq, A. Dubourg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1430.
- [15] Z. Yuan, N.D. Dryden, J.J. Vittal, R.J. Puddephatt, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1696.