

Verfahren zur Herstellung eines elektronischen Bauteils enthaltend eine selbstorganisierte Monolage

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines elektronischen Bauteils enthaltend eine selbstorganisierte Monolage (engl.: self assembled monolayer, SAM) unter Verwendung mesogener Verbindungen mit einer Abstandsgruppe und einer Ankergruppe, wobei die Ankergruppe ein Esterderivat sekundärer oder tertiärer Alkohole ist; weiterhin betrifft die
10 vorliegende Erfindung die Verwendung der Bauteile in elektronischen Schaltelementen sowie Verbindungen zur Herstellung der SAM.

Selbstorganisierte Monolagen sind dem Fachmann bekannt (F. Schreiber: "Structure and growth of self-assembling monolayers", Progress in Surface
15 Science, Oxford, GB, Bd. 65, Nr. 5-8, 1. November 2000, Seiten 151-256) und dienen beispielsweise zur Modifizierung von Elektrodenoberflächen in der organischen Elektronik.

20 In der Computertechnologie werden Speichermedien benötigt, die einen schnellen Schreib- und Lesezugriff auf darin abgelegte Informationen erlauben. Dabei erlauben solid-state Speicher bzw. Halbleiterspeicher die Realisierung besonders schneller und zuverlässiger Speichermedien, da
25 keinerlei bewegliche Teile erforderlich sind. Derzeit werden hauptsächlich Dynamic Random Access Memory (DRAM) Speicher eingesetzt. DRAM erlaubt einen schnellen Zugriff auf die gespeicherten Informationen, jedoch müssen diese regelmäßig aufgefrischt werden, so daß beim Ausschalten der Stromversorgung die gespeicherten Informationen verlorengehen.
30

Im Stand der Technik sind auch nichtflüchtige Halbleiterspeicher wie Flash-Speicher oder Magnetoresistive Random Access Memory (MRAM)
35 bekannt, bei denen die Informationen auch nach dem Ausschalten der Stromversorgung erhalten bleiben. Dabei ist am Flash-Speicher nachteilig, daß ein Schreibzugriff vergleichsweise langsam erfolgt und die

5 Speicherzellen des Flash-Speichers nicht beliebig oft gelöscht werden können. Typischerweise ist die Lebensdauer von Flash-Speicher auf maximal eine Million Schreib-Lese-Zyklen begrenzt. MRAM kann ähnlich wie DRAM verwendet werden und weist eine lange Lebensdauer auf, jedoch konnte sich dieser Speichertyp aufgrund der schwierigen Herstellungsverfahren nicht durchsetzen.

10 Eine weitere Alternative stellen Speicher dar, die auf Basis von Memristoren arbeiten. Der Begriff Memristor ist dabei aus den englischen Wörtern „memory“ und „resistor“ (Speicher und Widerstand) zusammengesetzt und bezeichnet ein Bauelement, welches seinen elektrischen Widerstand reproduzierbar zwischen einem hohen und einem
15 geringen elektrischen Widerstand ändern kann. Dabei bleibt der jeweilige Zustand (hoher Widerstand oder geringer Widerstand) auch ohne eine Versorgungsspannung erhalten, so daß sich mit Memristoren nichtflüchtige Speicher realisieren lassen.

20 Eine wichtige alternative Anwendung elektrisch schaltbarer Bauelemente ergibt sich für das Gebiet des neuromorphen oder synaptischen Rechnens. In dort verfolgten Computer-Architekturen sollen die Informationen nicht mehr klassisch sequentiell verarbeitet werden. Vielmehr wird angestrebt,
25 die Schaltkreise hoch dreidimensional vernetzt aufzubauen, um eine Informationsverarbeitung analog zum Gehirn realisieren zu können. In derartigen, künstlichen neuronalen Netzwerken werden dann die biologischen Verbindungen zwischen Nervenzellen (Synapsen) durch die memristiven Schaltelemente dargestellt. Hierbei können unter Umständen
30 auch zusätzliche Zwischenzustände (zwischen den digitalen Zuständen „1“ und „0“) von besonderem Nutzen sein.

35 Aus beispielsweise WO 2012/127542 A1 und US 2014/008601 A1 sind organische molekulare Speicher bekannt, die zwei Elektroden und eine aktive Region aufweisen, die zwischen den beiden Elektroden angeordnet

- ist. Die aktive Region weist eine molekulare Schicht elektrisch leitfähiger aromatischer Alkine auf, deren Leitfähigkeit unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes verändert werden kann. Ähnliche Bauteile auf Basis von redox-aktiven Bipyridiniumverbindungen werden in
5 US 2005/0099209 A1 vorgeschlagen.
- Nachteilig an den bekannten auf einer Leitfähigkeits- bzw. Widerstandsänderung basierenden Speichern ist, daß die durch den
10 Stromfluß durch die Moleküle der Monolage gebildeten radikalischen Zwischenstufen grundsätzlich für Degradationsprozesse anfällig sind, was sich nachteilig auf die Lebensdauer der Bauelemente auswirkt.
- In Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012), 4658 (H.J. Yoon et al.) und J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 16 - 19 (H.J. Yoon et al.) sind Anordnungen beschrieben, bei denen das elektronische Potential über Monoschichten von Alkylverbindungen mit polaren Endgruppen gemessen wird. Eine
15 Eignung solcher Schichten zur Verwendung in Schaltelementen memristiver elektronischer Bauelemente lässt sich daraus nicht ableiten; mesogene Verbindungen sind darin weder erwähnt noch ist deren Eignung
20 nahegelegt.
- Aus DE102015000120A1 sind elektronische Bauelemente bekannt, die sich zur Anwendung in memristiven Vorrichtungen eignen. Die Bauelemente enthalten eine selbstorganisierte Monolage von Molekülen, die im elektrischen Feld umorientiert werden können.
25
- Eine wichtige Substanzklasse, die im elektrischen Feld ausgerichtet werden können, sind mesogene Verbindungen. Mesogene Verbindungen sind aus dem Stand der Technik bekannt und sind solche, die eine oder mehrere mesogene Gruppen enthalten. Eine mesogene Gruppe ist dabei
30 der Teil eines Moleküls, der durch die Anisotropie seiner anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen wesentlich dazu beiträgt, daß
35

niedermolekulare Substanzen eine flüssigkristalline (LC)- Mesophase bilden. (C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, Angew. Chem. 2004, 116, 6340 – 6368). Die Eigenschaft, daß mesogene Verbindungen, die polare Substituenten tragen, im elektrischen Feld ausgerichtet und umorientiert werden können, wird der in der Praxis in Flüssigkristallanzeigen ausgenutzt (Klasen-Memmer, M. and Hirschmann, H. 2014. Nematic Liquid Crystals for Display Applications. Handbook of Liquid Crystals. 3:II:4:1–25.)

5

10 Mesogene Verbindungen mit terminaler polarer Ankergruppe sind aus dem Stand der Technik ebenfalls grundsätzlich bekannt. In der JP 2007 177051 A sind mesogene Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie beschrieben, die zur Derivatisierung von Eisenoxid-Nanopartikeln vorgeschlagen werden; die Bindung an die

15 Partikel erfolgt hier durch am Ende der Seitenkette befindliche Phosphat-, Phosphonat- oder Carboxylatgruppen. In WO 2013/004372 A1 und WO 2014/169988 A1 sind mesogene Verbindungen offengelegt, die terminale Hydroxylgruppen tragen und zur Derivatisierung von Substraten für Flüssigkristallanzeigen mit dem Ziel einer homöotropen Ausrichtung des Flüssigkristalls dienen. Eine entsprechende Anwendung von dielektrisch neutralen und positiven mesogenen Verbindungen mit polaren Ankergruppen ist in der JP2005/002164 A offengelegt.

20

25 Die in der bereits erwähnten DE102015000120A1 beschriebenen Verfahren zur Herstellung der SAM sind Tauchbeschichtung oder das als T-BAG-Methode bekannte Verfahren, bei dem das die aufzutragende Verbindung enthaltene Lösungsmittel langsam verdampft (s. E. L. Hanson et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 16074-16080). Diese langwierigen Verfahren sind für die gewerbliche Anwendung wenig geeignet. Industriell anwendbare Verfahren sind insbesondere Rotationsbeschichtung,

30 weiterhin Sprühbeschichtung, Schlitzdüsenbeschichtung, sowie übliche Druckverfahren wie beispielsweise Tintenstrahldruck, Siebdruck, Mikrokontakt-Stempeldruck, und außerdem Abscheidung aus der

35

- Gasphase. Insbesondere bei der Verwendung von Monolagen-
ausbildenden Verbindungen, die freie Säuregruppen als Ankergruppen
enthalten stellt sich das Problem, daß diese nur in hochpolaren
Lösungsmitteln ausreichend löslich sind, wie beispielsweise THF, Ethanol
5 oder Isopropanol. Diese Lösungsmittel konkurrieren mit den Monolagen-
ausbildenden Verbindungen bei der Bindung an die Substrate und
erniedrigen so die Qualität der Monolagen.
- 10 Die Auswahl an industriell verwendbaren Lösungsmitteln für die oben
genannten Verfahren ist begrenzt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind
unpolar, wie Kohlenwasserstoffe (Decalin, Xylol), halogenierte
Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol, Trichlorethylen, Solkan-365 (HFC-
15 365mfc, 1,1,1,3,3-pentafluorbutan), oder schwach polare Ester, Ether und
Ketone (Propylenglykolmonomethyletheracetat (PGMEA),
Propylenglykolmonomethylether (PGME), Methylamylketon (MAK),
Ethylacetat, Methyl-tert-butylether (MTBE), Cyclohexanon). Nachteil dieser
20 Lösungsmittel ist die schlechte Löslichkeit von Verbindungen aus dem
Stand der Technik zur Herstellung von SAM, besonders wenn es sich
dabei um Verbindungen mit stark polaren, aciden Ankergruppen, wie
beispielsweise Phosphonsäuregruppen handelt.
- 25 Für die Abscheidung aus der Gasphase ist es erforderlich, daß die
Verbindungen zur Ausbildung einer Monolage unzersetzt verdampfbar
sind, was insbesondere bei freien Säuren wie Sulfonsäuren und
Phosphonsäuren oft ein Problem darstellt, weil stark saure Gruppen beim
30 Erhitzen einer Substanz eine autokatalytische Zersetzung bewirken
können.
- Eine zu lösende Aufgabe besteht darin, ein verbessertes Verfahren zur
Herstellung eines Bauteils anzugeben.
- 35

Aufgabe ist es ferner, nach neuen Verbindungen zu suchen, die sich zur Herstellung von Bauteilen mit in der Speicherindustrie üblichen Methoden, insbesondere Rotationsbeschichtung oder Abscheidung aus der Gasphase, eignen.

5

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben zumindest in Teilbereichen lösbar sind, wenn die Bauteile nach einem Verfahren gemäß dem unabhängigen Anspruch 1 hergestellt werden.

10

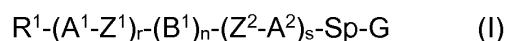
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils enthaltend wenigstens die folgenden Schritte:

15

- (1) Bereitstellen eines Substrats mit einer Substratoberfläche
- (2) Aufbringen einer Lösung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I auf die Substratoberfläche,
- (3) Erhitzen des Substrats auf eine Temperatur im Bereich von 60°C bis 300°C,

20

wobei Formel I wie folgt definiert ist:

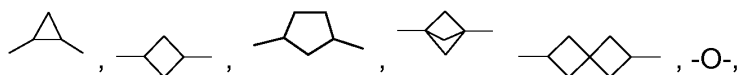


25

worin

R^1 H, einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$,

30



$-S-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CO-O-$, oder $-O-CO-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-NH-$, $-NR^0-$, $-SO_2-$, so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder

35

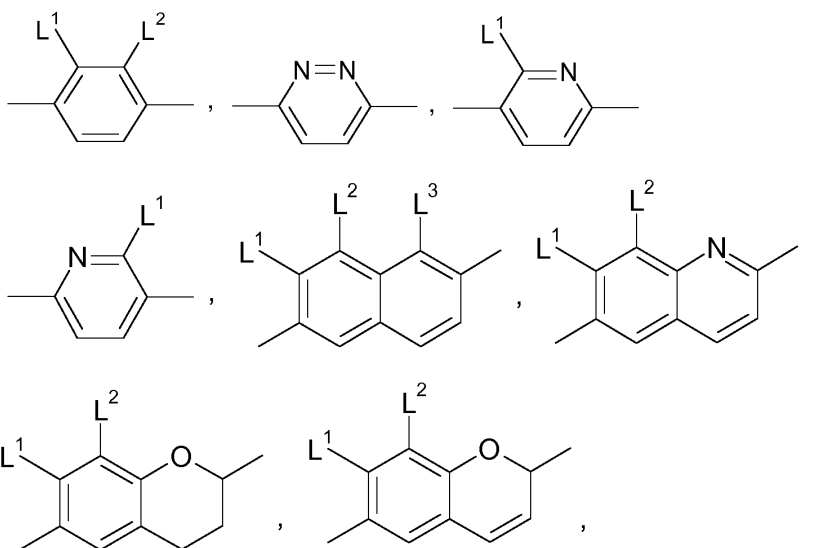
mehrere H-Atome durch Halogen, CN, SCN oder SF₅ ersetzt sein können,

5 R^0 , R^{00} gleich oder verschieden einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen ersetzt sein können

10 A^1 , A^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen aromatischen, heteroaromatischen, alicyclischen oder heteroaliphatischen Ring mit 4 bis 25 Ringatomen, der auch kondensierte Ringe enthalten kann und der ein- oder mehrfach durch Y substituiert sein kann,

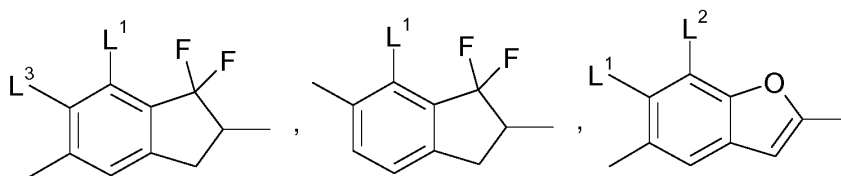
15 Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, CN, SCN, SF₅ oder geradkettiges oder verzweigtes, jeweils optional fluoriertes, Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen,

B¹

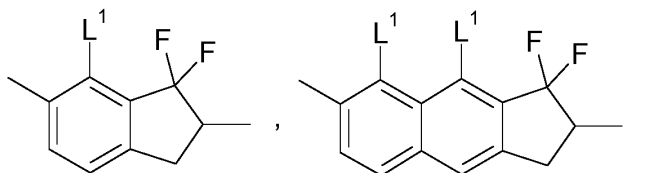


35

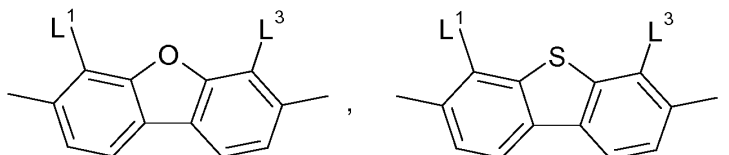
5



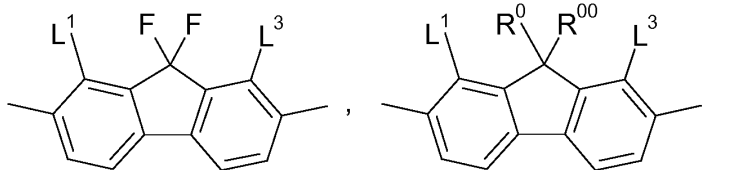
10



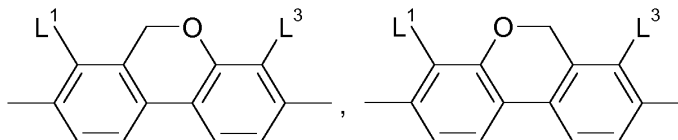
15



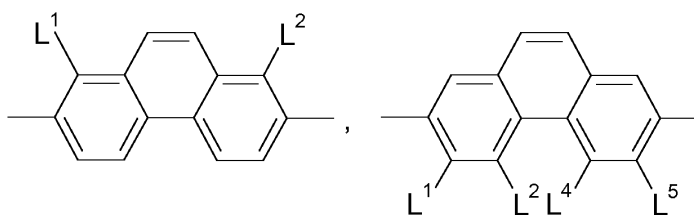
20



25



30



wobei die Gruppen in beide Richtungen orientiert sein können,

35

L^1 bis L^5 unabhängig voneinander F, Cl, Br, I, CN, SF_5 , CF_3 , OCF_3 ,
bevorzugt Cl oder F, wobei L^3 alternativ auch H bedeuten
kann,

- 5 Z^1, Z^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine
 Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{S}-$, $-\text{SCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$,
 $-\text{OCH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{OC}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$, $-\text{SC}(\text{O})-$, $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$,
 $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$,
 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$,
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$,
 10 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$,

 Sp eine Abstandsgruppe oder eine Einfachbindung,

 G $-\text{SO}_2\text{OR}^{\text{V}}$, $-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{\text{V}})_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^{\text{V}})_2$, $-\text{C}(\text{OH})(\text{PO}(\text{OR}^{\text{V}})_2)_2$, $-$
 15 COOR^{V} , $-\text{Si}(\text{OR}^{\text{V}})_3$,

 R^{V} sekundäres oder tertiäres Alkyl mit 3 bis 20 C-Atomen,

 20 r und s unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,

 wobei $r + s \leq 4$ ist, und

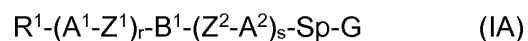
 n 0 oder 1
 25
 bedeuten.

30 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Bauteil zur Verwendung in
 einem elektronischen Bauelement enthaltend eine selbstorganisierte
 Monolage, ausgebildet und eingerichtet zur Einnahme zweier
 Schaltzustände, wobei das Bauteil nach dem oben genannten
 erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist, mit der Maßgabe, daß die
 35 selbstorganisierte Monolage aus einer oder mehreren Verbindungen der
 oben genannten Formel I hergestellt ist, für die n gleich 1 ist und die

übrigen Gruppen und Parameter die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Bauteils in einem memristiven elektronischen Schaltelement.

10 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel IA



15 worin die auftretenden Gruppen und Parameter die oben angegebenen Bedeutungen haben.

20 Die Verbindungen der Formel I und IA sind hervorragend in den oben genannten Lösungsmitteln löslich, die in industriell anwendbaren Verfahren wie z.B. der Rotationsbeschichtung zum Einsatz kommen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit unter Bedingungen einsetzbar, wie sie in der industriellen Speicherchipherstellung etabliert sind. Die so hergestellten Bauteile haben ausgezeichnete Anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere sind sie zur Herstellung von Schaltelementen für memristive Bauelemente geeignet und zwar unter Kompatibilität mit den 25 Standardmethoden, -prozessen, Schaltungsparametern und -designregeln der Siliziumelektronik (CMOS). Die so hergestellten Schaltelemente weisen einen hohen Grad an Reversibilität des Schaltvorgangs ohne "Ermüdungserscheinungen" auf.

30 Überraschend wurde gefunden, daß die durch das vorliegende Verfahren hergestellten Bauteile dieselben vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften besitzen wie durch Verwendung der entsprechenden freien protischen (aciden) Verbindungen (in denen beispielsweise G -P(O)(OH)₂ 35 bedeutet).

Die Verbindungen der Formel IA sind bevorzugt mesogen und besitzen eine negative dielektrische Anisotropie.

5 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Es zeigen

Fig. 1 die Strom Spannungs-Kurve eines Bauteils hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren,

10 Fig. 2 die Strom-Spannungs-Kurve eines Bauteils hergestellt durch Tauchbeschichtung mit einer Vergleichsverbindung mit Phosphonsäure-Ankergruppe.

Der Begriff „mesogene Gruppe“ ist dem Fachmann bekannt und ist nach
15 C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, Angew. Chem. 2004, 116, 6340-6368 definiert als der Teil eines Moleküls oder Makromoleküls, der durch die Anisotropie seiner anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen wesentlich dazu beiträgt, daß niedermolekulare bzw. polymere Substanzen eine flüssigkristalline Mesophase bilden. Die Mehrzahl der mesogenen
20 Gruppen besteht aus starren stab- oder scheibenförmigen Einheiten.

Ein mesogene Verbindung (kurz: „Mesogen“) ist dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere mesogene Gruppen enthält. Dabei müssen die
25 mesogenen Verbindungen nicht notwendigerweise selbst eine flüssigkristalline Phase aufweisen.

Die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ einer uniaxialen mesogenen Verbindung
30 ist definiert als die Differenz der Dielektrizitätskonstanten parallel ($\epsilon_{\parallel}$) und senkrecht ($\epsilon_{\perp}$) zur Moleküllängsachse. Bei dielektrisch negativen Verbindungen gilt folglich $\Delta\epsilon = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) < 0$.

35 Eine Ankergruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine funktionelle Gruppe, mittels derer die mesogene Verbindung durch Physisorption,

Chemisorption oder durch chemische Reaktion an die Oberfläche des Substrats adsorbiert oder gebunden wird.

5 Eine Abstandsgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine flexible Kette zwischen mesogener Gruppe und Ankergruppe, die einen Abstand zwischen diesen Substrukturen des Moleküls bewirkt und dabei aufgrund ihrer Flexibilität die Beweglichkeit der mesogenen Gruppe nach Bindung an ein Substrat verbessert.

10 Das Material im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält eine oder mehrerer Verbindungen der Formel I wie oben definiert in einer Gesamtkonzentration von 90 bis 100%. Bevorzugt enthält das Material
15 eine oder mehrere Verbindungen der Formel IA in einer Gesamtkonzentration von 50% bis 100%. Das Material kann bis zu 5% weiterer oberflächenaktiver Verbindungen enthalten, die zur Ausbildung einer selbstorganisierten Monolage geeignet sind, bevorzugt sind diese
20 ausgewählt aus den entsprechenden freien Phosphonsäuren und Sulfonsäuren der Formel I.

25 Sofern R^1 einen Alkylrest darstellt, ist dieser geradkettig oder verzweigt und hat 1 bis 15 C-Atome. Vorzugsweise ist R^1 geradkettig und hat, soweit nicht anders angegeben, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl.

30 Sofern R^1 einen Alkoxyrest darstellt, ist dieser geradkettig oder verzweigt und enthält 1 bis 15 C-Atome. Vorzugsweise ist R^1 geradkettig und hat, soweit nicht anders angegeben, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy.

35 R^1 in Formel I kann ferner ein Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt ist und wenigstens eine C-C-Doppelbindung

aufweist. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 7 C-Atome. Er ist demnach vorzugsweise Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl. Sind die beiden C-Atome der C-C-Doppelbindung substituiert, kann der Alkenylrest als E- und/oder Z-Isomer (trans/cis) vorliegen. Im Allgemeinen sind die jeweiligen E-Isomere bevorzugt. Unter den Alkenylresten sind besonders bevorzugt Prop-2-enyl, 2- oder But-3-enyl, und 3- oder Pent-4-enyl. Unter den Alkenylresten zur Verwendung gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung, die auf Aktivierung der molekularen Schicht abzielt sind terminale Alkenyle bevorzugt.

R¹ in Formel I kann auch ein Alkynylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt ist und wenigstens eine C-C-Dreifachbindung aufweist. Bevorzugt ist 1- oder 2 Propinyl und 1-, 2- oder 3- Butinyl.

Bevorzugte Arylgruppen sind beispielsweise abgeleitet von den Grundkörpern Benzol, Naphthalin, Tetrahydronaphthalin, 9,10-Dihydrophenanthren, Fluoren, Inden, Indan.

Bevorzugte Heteroarylgruppen sind beispielsweise fünfgliedrige Ringe Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, sechsgliedrige Ringe wie beispielsweise Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, oder kondensierte Ringe wie beispielsweise Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thieno[2,3b]-thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen, 2H-Chromen (2H-1-

benzopyran), 4H-Chromen (4H-1-benzopyran), Cumarin (2H-chromen-2-on) oder Kombinationen dieser Gruppen.

5 Bevorzugte cycloaliphatische Gruppen sind Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclohexen, Cycloheptan, Decahydronaphthalin, Bicyclo-[1.1.1]pentan, Bicyclo[2.2.2]octan, Spiro[3.3]heptan, Octahydro-4,7-methanoindan.

10 Bevorzugte heteroaliphatische Gruppen sind Tetrahydrofuran, Dioxolan, Tetrahydrothiofuran, Pyran, Dioxan, Dithian, Silinan, Piperidin, Pyrrolidin.

15 Besonders bevorzugt sind A¹ und A², unabhängig voneinander und bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ausgewählt aus den folgenden Gruppen:

20 a) 1,4-Phenylen worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Y ersetzt sein können,

25 b) der Gruppe bestehend aus trans-1,4-Cyclohexylen und 1,4-Cyclohexenylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Y ersetzt sein können, und

30 c) der Gruppe bestehend aus 1,3-Dioxolan-2,4-diyl, Tetrahydrofuran-2,5-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, 1,4-Bicyclo[2,2,2]octandiyl, Piperidin-1,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl, welche auch ein oder mehrfach durch Y ersetzt sein können,

35 wobei Y die oben unter Formel I angegebene Bedeutung hat und bevorzugt F, Cl, CN oder CF₃ bedeutet.

In Formel I bedeutet Sp bevorzugt eine Abstandsgruppe.

Bevorzugte Abstandsgruppen Sp sind ausgewählt aus der Formel Sp'-X',
so daß der Rest G-Sp- der Formel G-Sp'-X'- entspricht, wobei

5

Sp' geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20,
vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, welches optional
durch F, Cl, Br, I oder CN ein- oder mehrfach substituiert ist, und
10 worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen
jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-,
-SiR⁰⁰R⁰⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -
NR⁰⁰-CO-O-, -O-CO-NR⁰⁰-, -NR⁰⁰-CO-NR⁰⁰-, -CH=CH- oder
15 -C≡C- ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht
direkt miteinander verknüpft sind,

X' -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-NR⁰⁰-, -NR⁰⁰-CO-,
-NR⁰⁰-CO-NR⁰⁰-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-,
20 -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-,
-CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰⁰-, -CY^x=CY^{x'}-, -C≡C-,
-CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung
bedeutet,

25

R⁰⁰

und R⁰⁰⁰ jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-
Atomen bedeuten, und

30

Y^x und Y^{x'} jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN bedeuten.

X' ist vorzugsweise -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-NR⁰-,
-NR⁰-CO-, -NR⁰-CO-NR⁰- oder eine Einfachbindung.

35

Bevorzugte Abstandsgruppen Sp' sind $-(CH_2)_{p1}-$, $-(CF_2)_{p1}-$, $-(CH_2CH_2O)_{q1}-$, CH_2CH_2- , $-(CF_2CF_2O)_{q1}-CF_2CF_2-$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-NH-$, CH_2CH_2- oder $-(SiR^{00}R^{000}-O)_{p1}-$, worin p1 eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist, q1 eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und R⁰⁰ und R⁰⁰⁰ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

10 Besonders bevorzugte Gruppen -X'-Sp'- sind $-(CH_2)_{p1}-$, $-O-(CH_2)_{p1}-$, $-(CF_2)_{p1}-$, $-O(CF_2)_{p1}-$, $-OCO-(CH_2)_{p1}-$, $-OC(O)O-(CH_2)_{p1}-$, worin p1 die oben angegebene Bedeutung hat.

Besonders bevorzugte Gruppen Sp' sind beispielsweise jeweils geradkettiges Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Perfluorethylen, Perfluorpropylen, Perfluorbutylen, Perfluorpentylen, Perfluorhexylen, Perfluorheptylen, Perfluoroctylen, Perfluornonylen, Perfluordecylen, Perfluorundecylen, Perfluordodecylen, Perfluoroctadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylenthioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

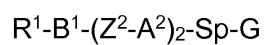
25 Besonders bevorzugte Unterformeln der Formel IA sind die nachfolgend
aufgeführten Unterformeln IAa bis IAF:

$$\text{R}^1\text{-B}^1\text{-Sp-G} \quad \text{IAa}$$

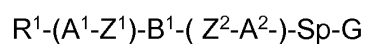
30 $R^1-(A^1-Z^1)-B^1-Sp-G$ IAb

$$R^1-(A^1-Z^1)_2-B^1-Sp-G \quad IAc$$

35 $R^1-B^1-(Z^2-A^2)-Sp-G$ IAd



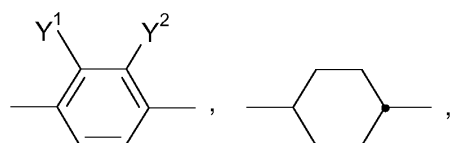
IAe



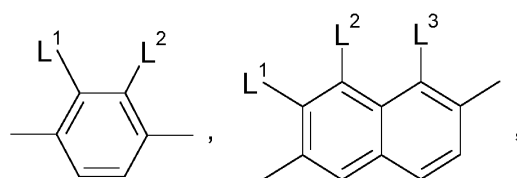
IAf

5 worin R^1 , A^1 , A^2 , B^1 , Z^1 , Z^2 , Sp und G die oben abgegebenen Bedeutungen haben und bevorzugt

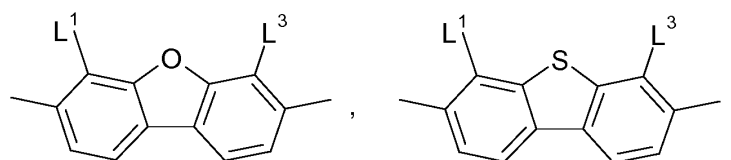
10 A^1 und A^2



15 B^1



20



25

wobei die Gruppen in beide Richtungen orientiert sein können,

30 R^1 Alkyl mit 1-15 C-Atomen, bevorzugt mit 1-7 C-Atomen, insbesondere CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_7H_{15}$.

30

L^1 und L^2 unabhängig voneinander Cl oder F,

L^3 F,

35

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander H, Cl oder F,

Z^1, Z^2 unabhängig voneinander eine Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$,
 $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, OCH_2- , $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

5 Sp unverzweigtes 1, ω -Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen,

G $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$,
 $-\text{COH}(\text{PO}(\text{OH})_2)_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{SiCl}_3$,

10

bedeuten.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet in den
 Verbindungen der Formeln IAa bis I Af

Sp unverzweigtes 1, ω -Perfluoralkylen mit 1 bis 12 C-Atomen,

20 wobei R^1 , A^1 , A^2 , B^1 , Z^1 , Z^2 und G die oben angegebenen
 Bedeutungen haben.

Ganz besonders bevorzugte Unterformeln der Formel IA sind die
 Unterformeln IAa, IAb und IAd.

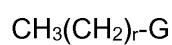
25

In einer weiteren Ausführungsform enthält das Material zur Herstellung der
 erfindungsgemäßen Monolage zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen
 der Formel Ig

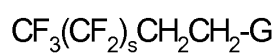
30 R^2-G Ig,

worin R^2 die oben unter Formel I für R^1 angegebene Bedeutung hat und G
 die oben unter Formel I angegebene Bedeutung hat.

35 Bevorzugt sind die eine oder mehreren Verbindungen der Formel Ig
 ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln Ig-1 bis Ig-3

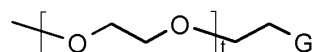


Ig-1



Ig-2

5



Ig-3

10

worin

G $-\text{PO}(\text{OR}^V)_2$ oder $-\text{SO}_2\text{OR}^V$, R^V sekundäres oder tertiäres Alkyl mit 3 bis 20 C-Atomen,

15

r eine ganze Zahl von 1 bis 20,

s eine ganze Zahl von 1 bis 18, und

20

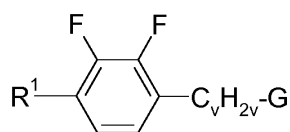
t eine ganze Zahl von 1 bis 4

bedeuten.

25

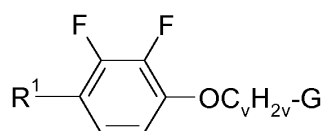
Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formeln IAa bis IAf sind nachfolgend aufgeführt:

30

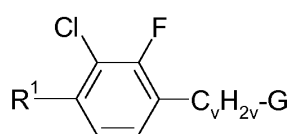


IAa-1

35

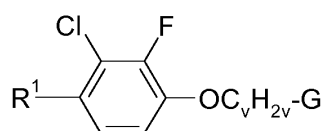


IAa-2



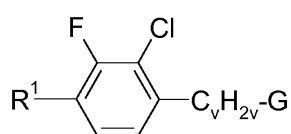
IAa-3

5



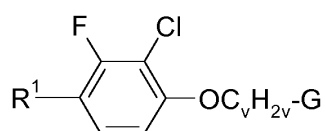
IAa-4

10



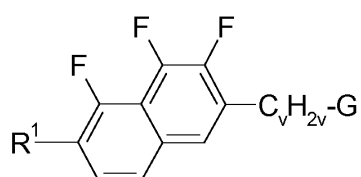
IAa-5

15



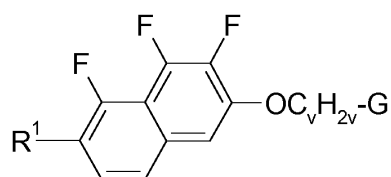
IAa-6

20



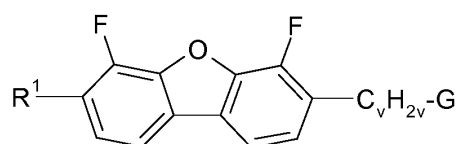
IAa-7

25



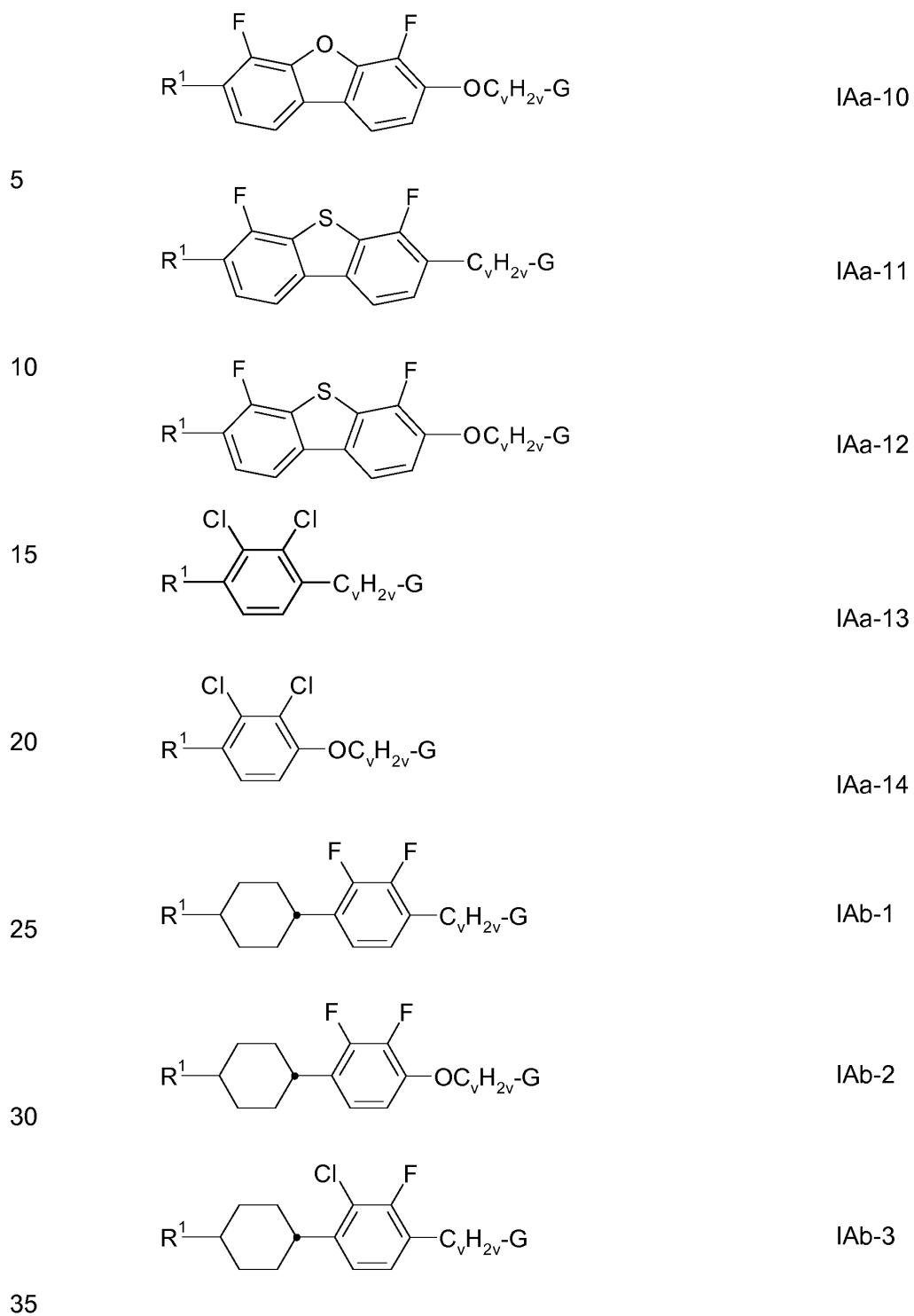
IAa-8

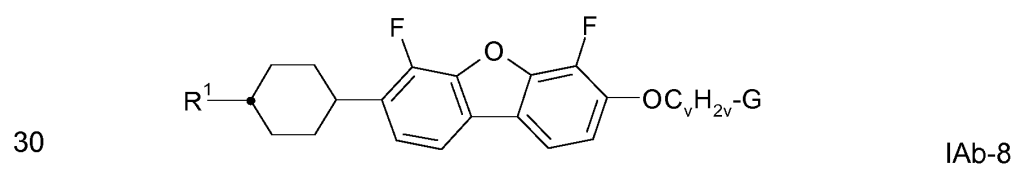
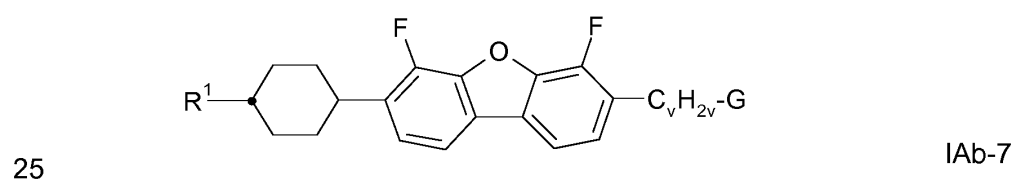
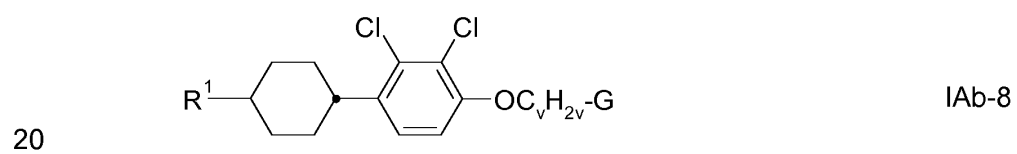
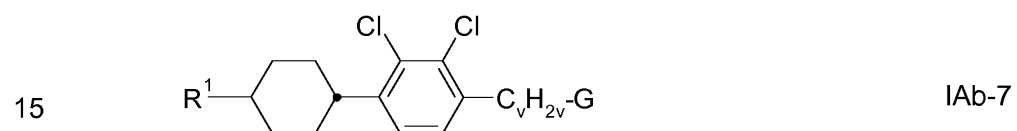
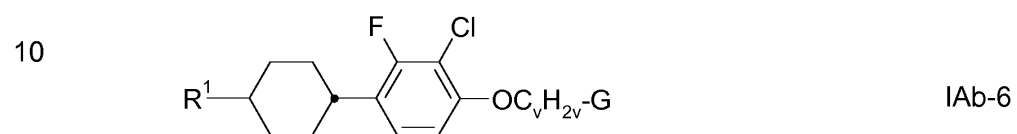
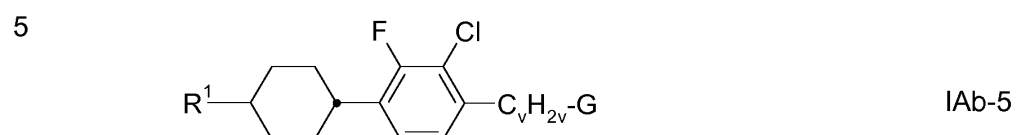
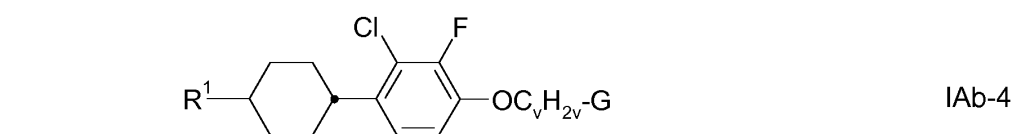
30



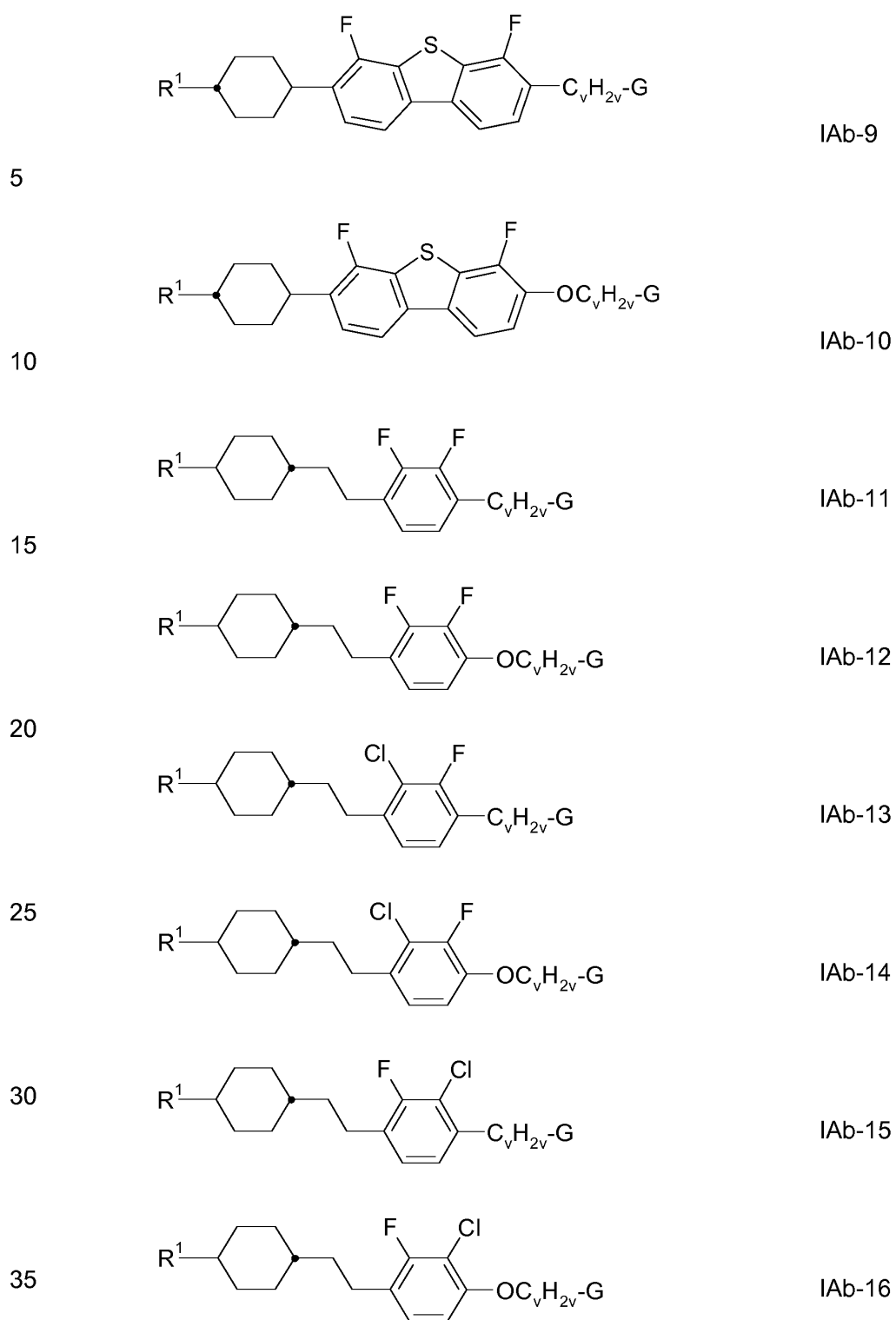
IAa-9

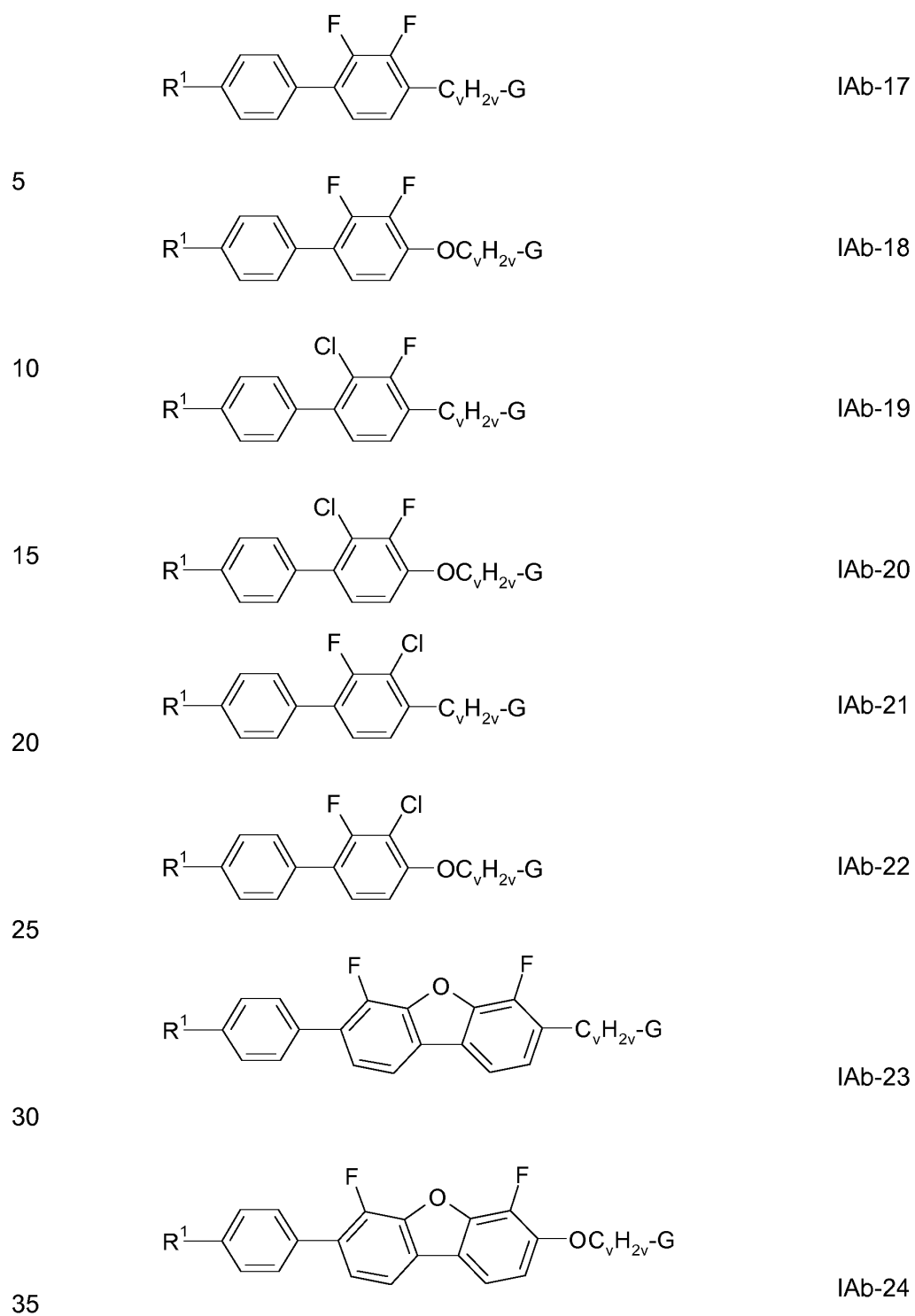
35

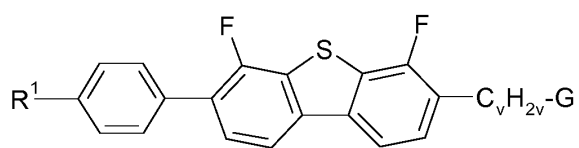




35

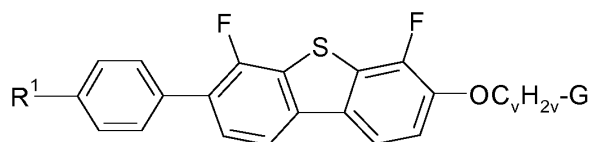






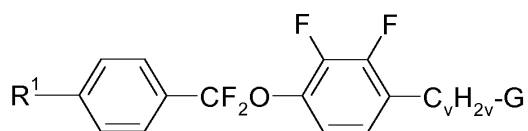
IAb-25

5



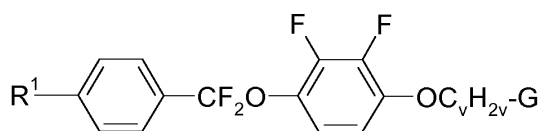
IAb-26

10



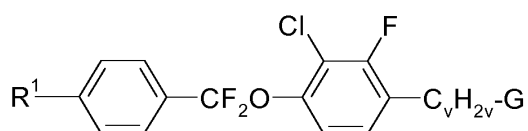
IAb-27

15



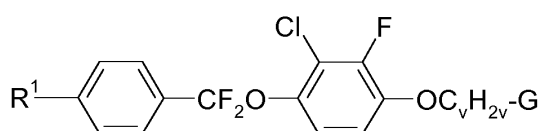
IAb-28

20



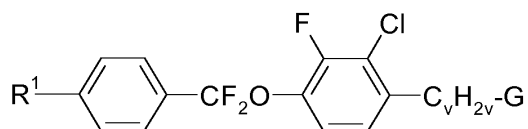
IAb-29

25



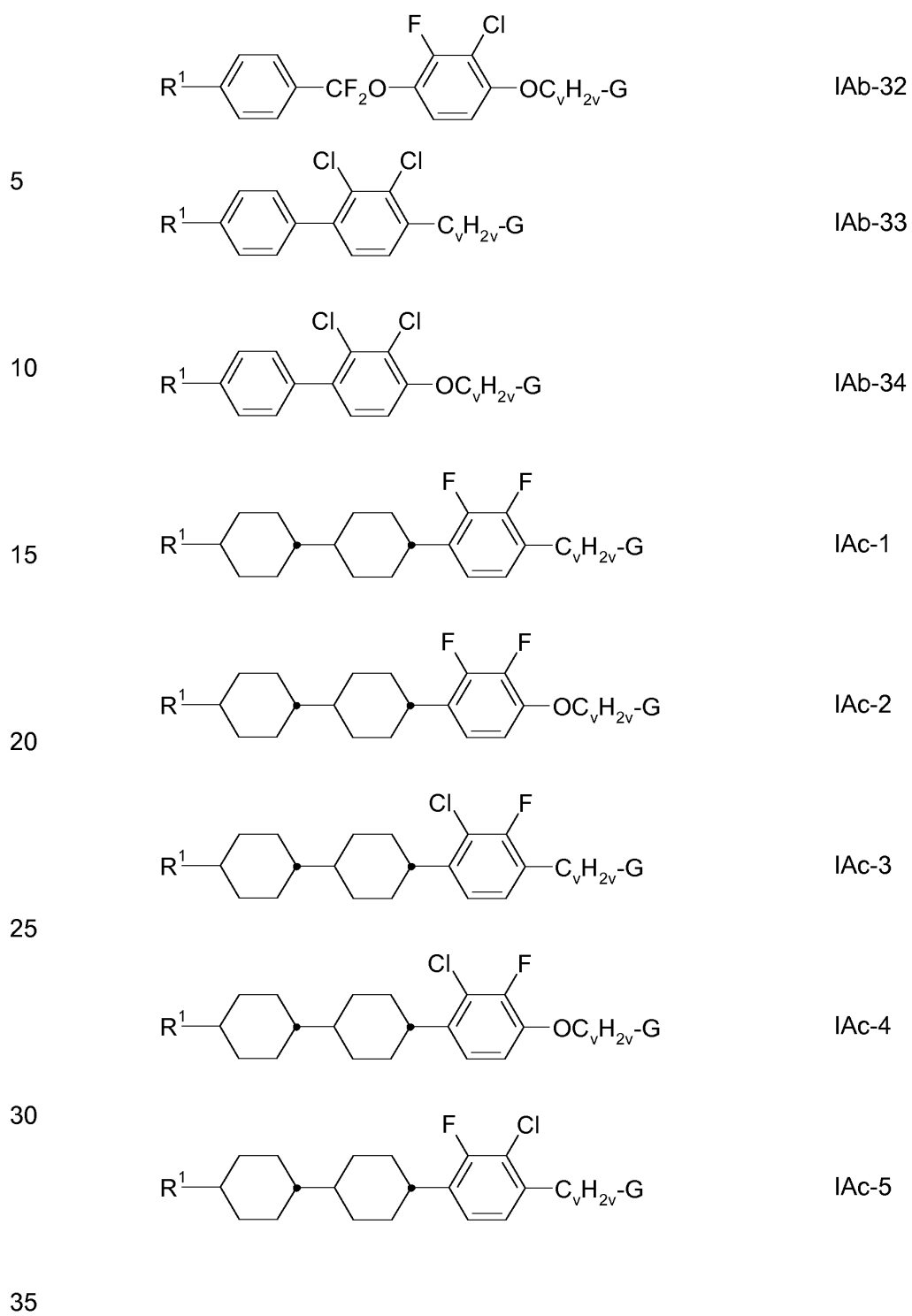
IAb-30

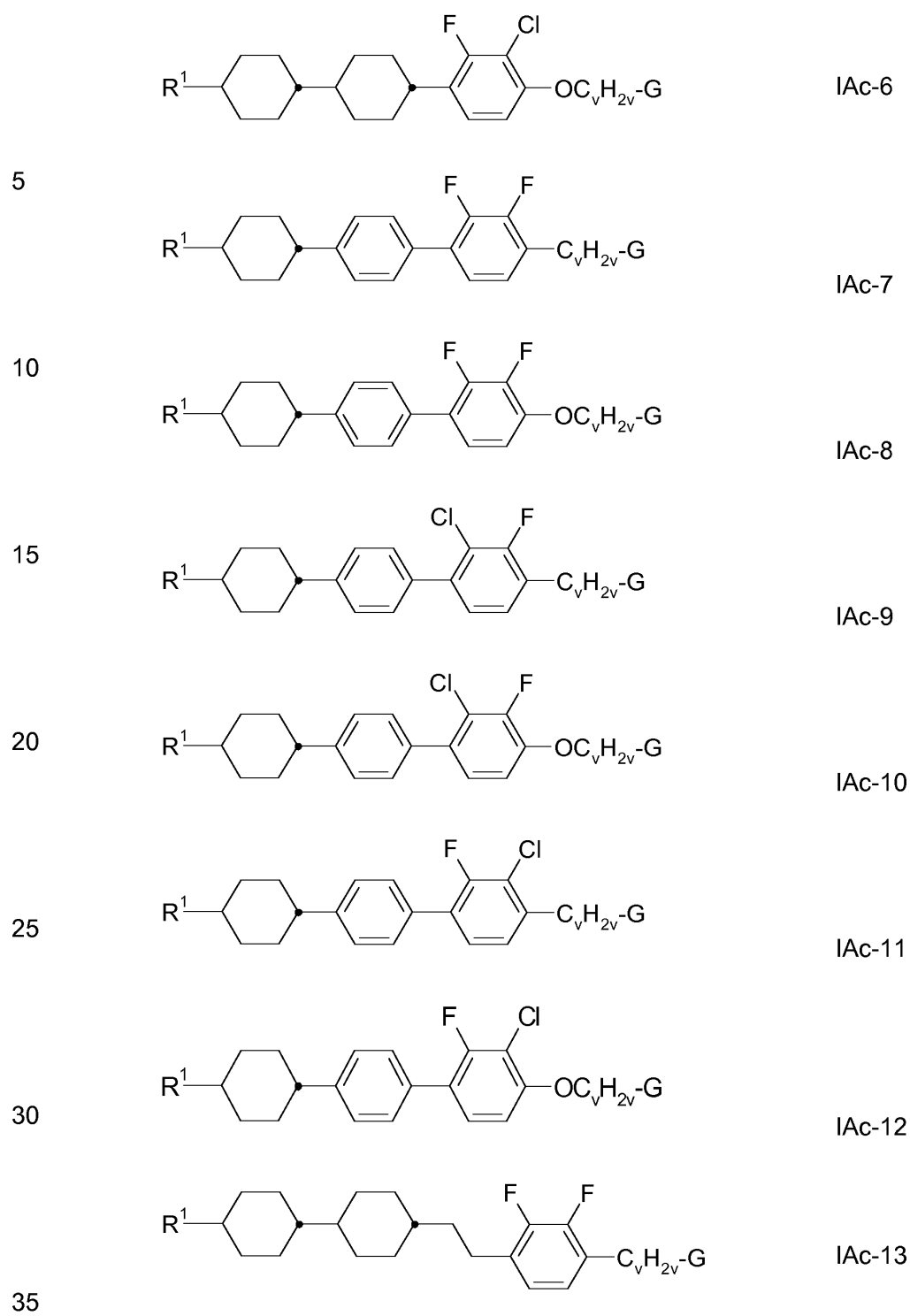
30

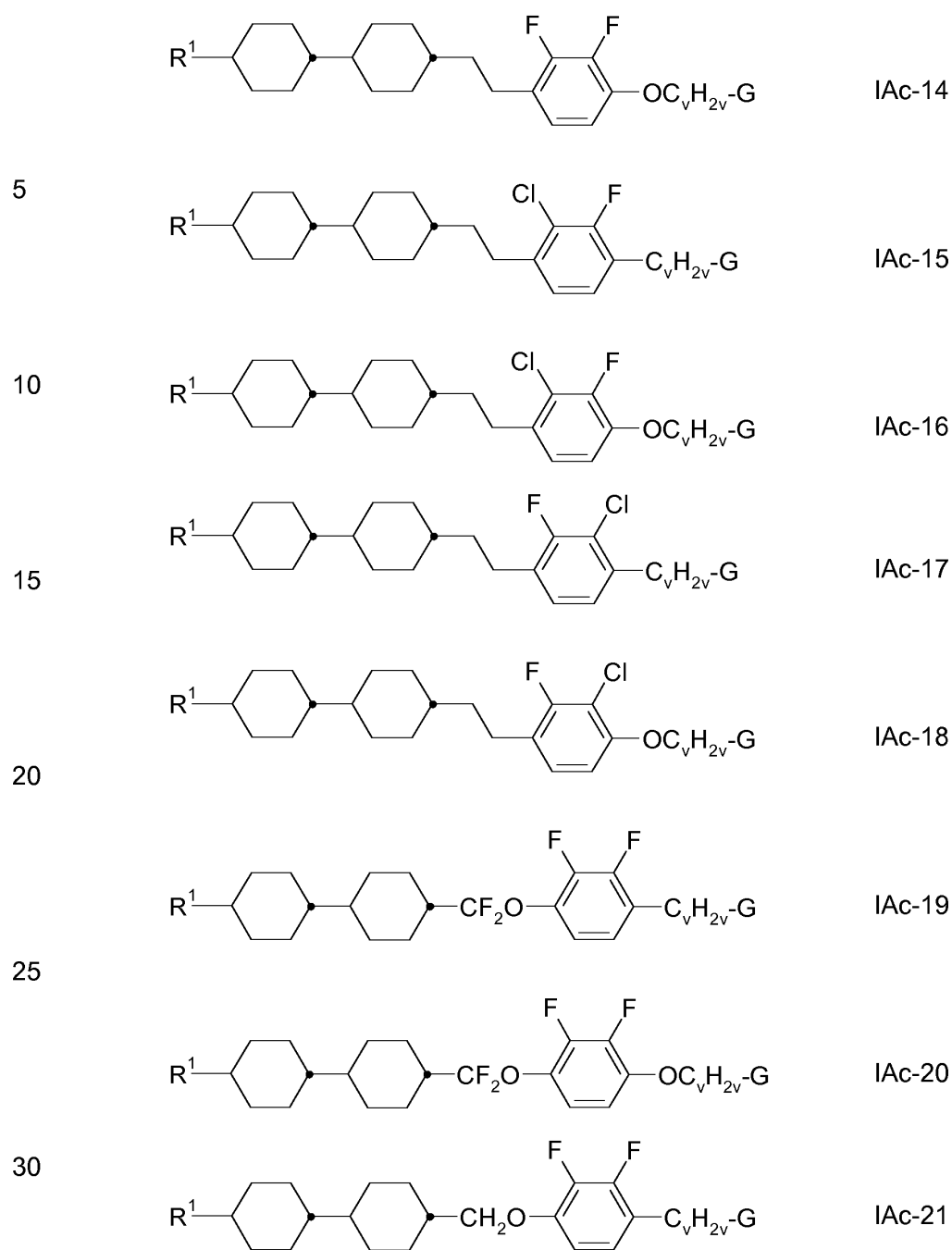


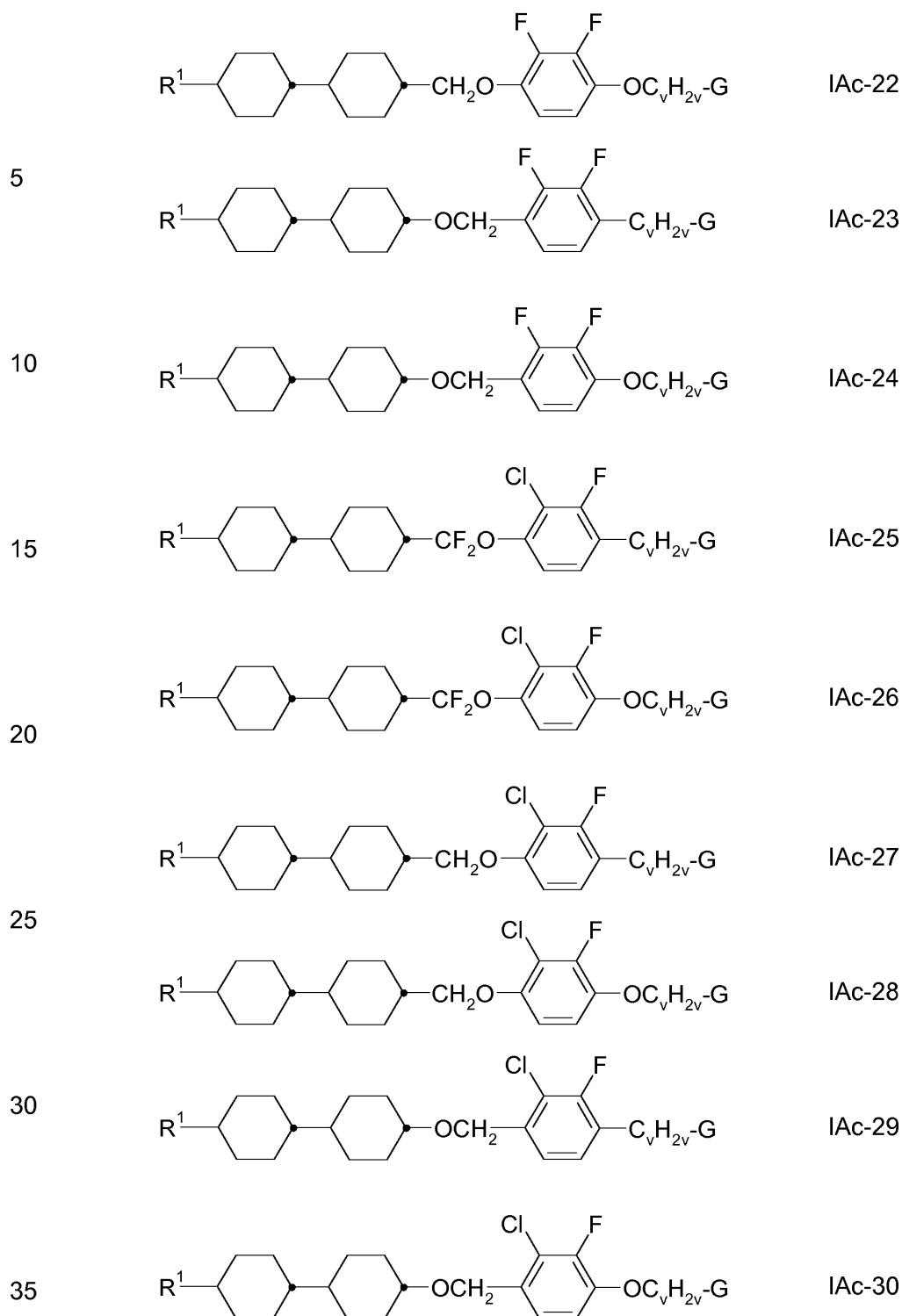
IAb-31

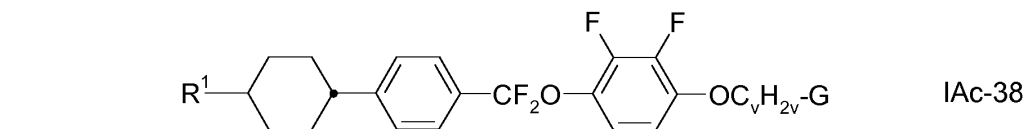
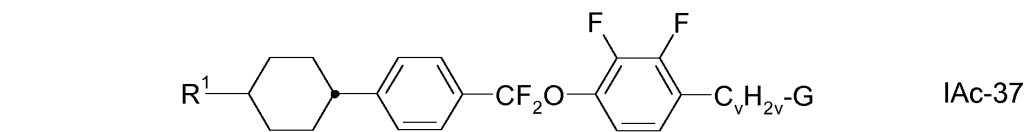
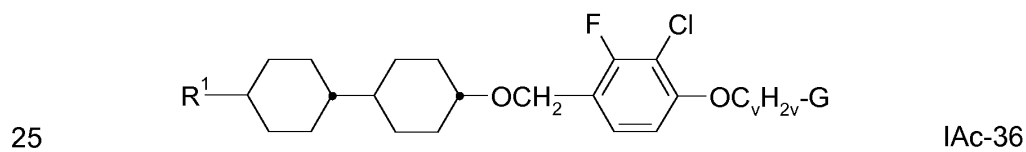
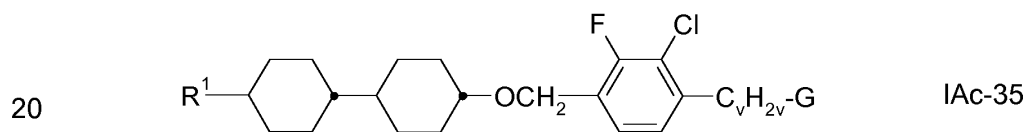
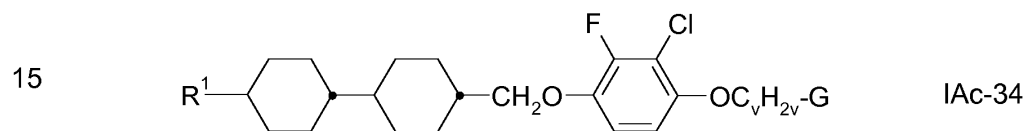
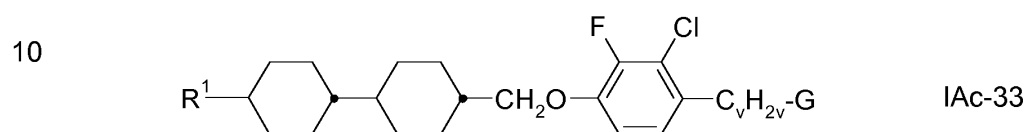
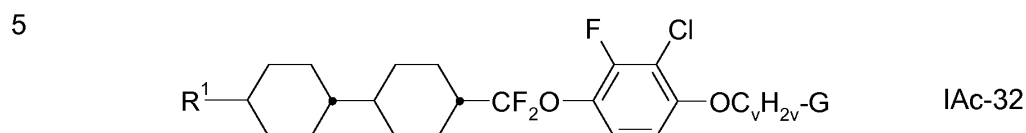
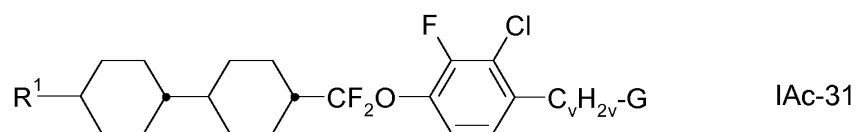
35

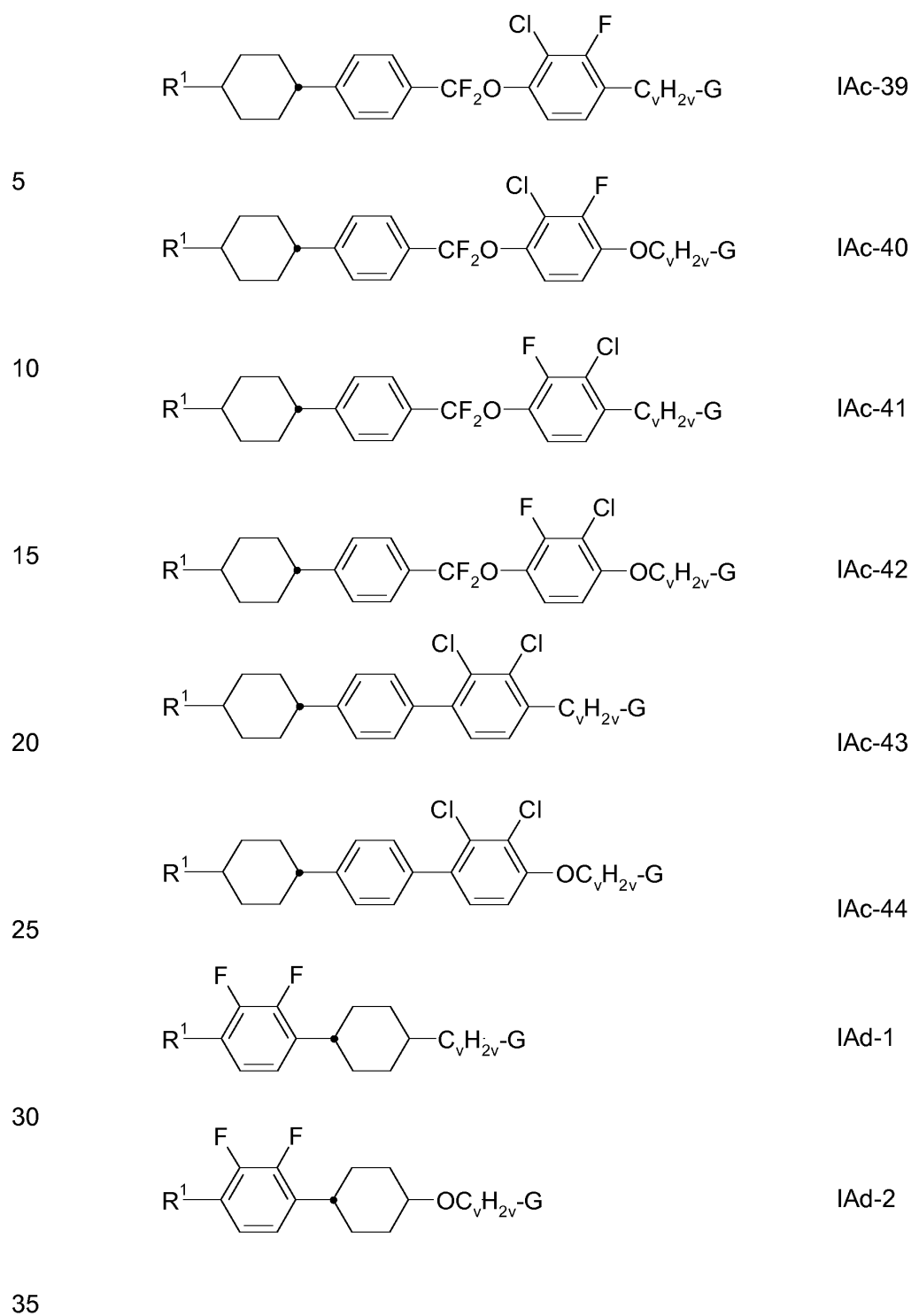


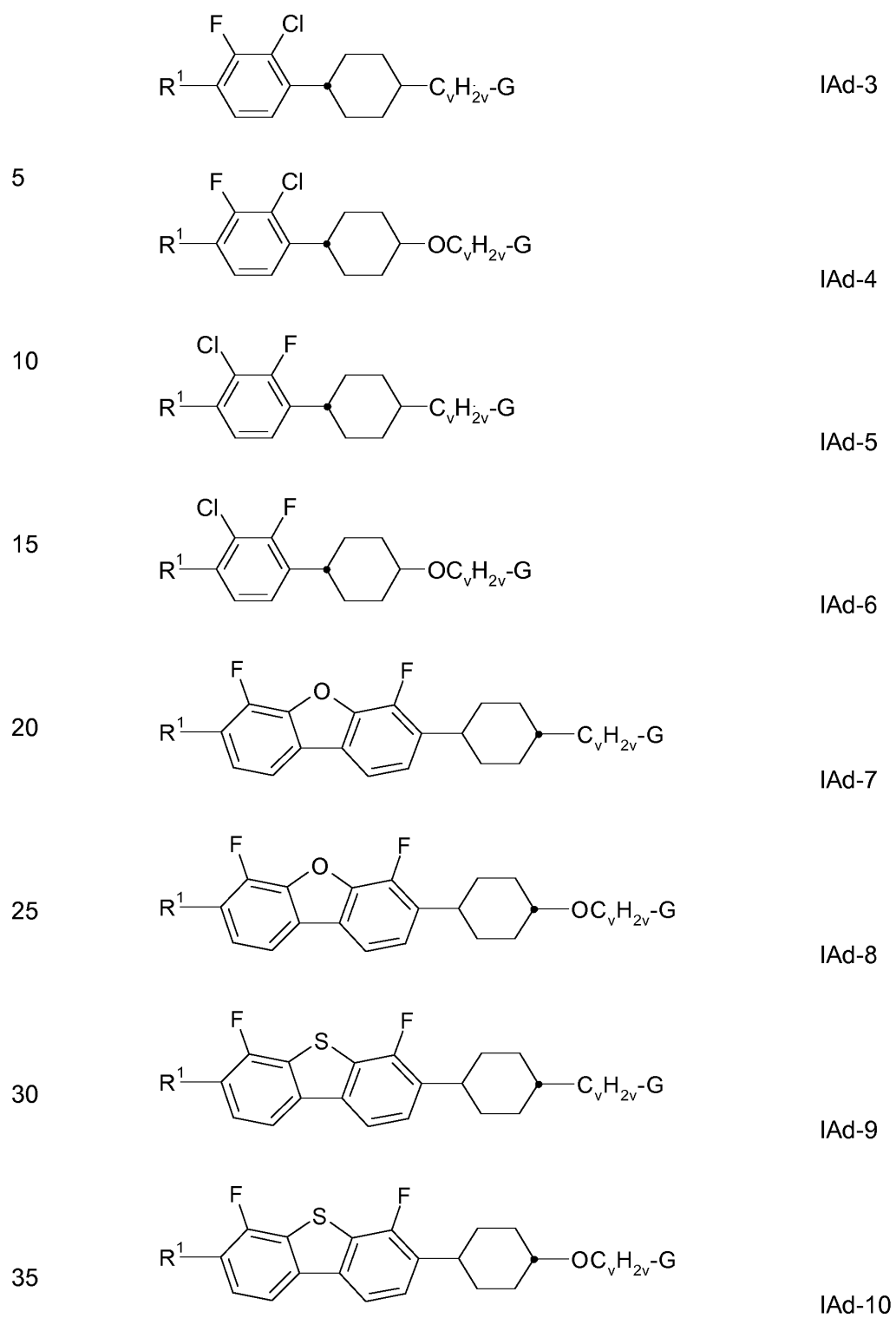


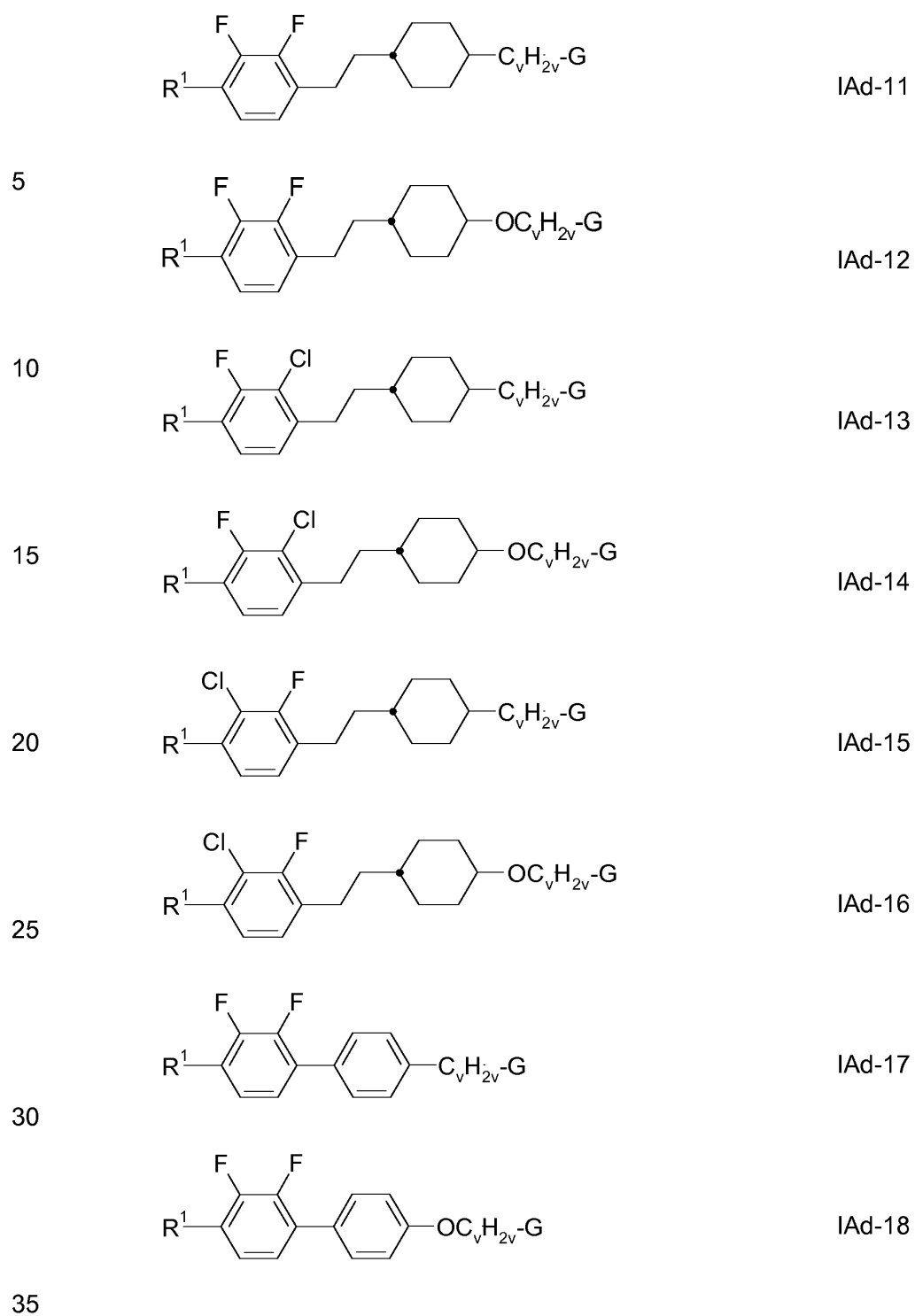


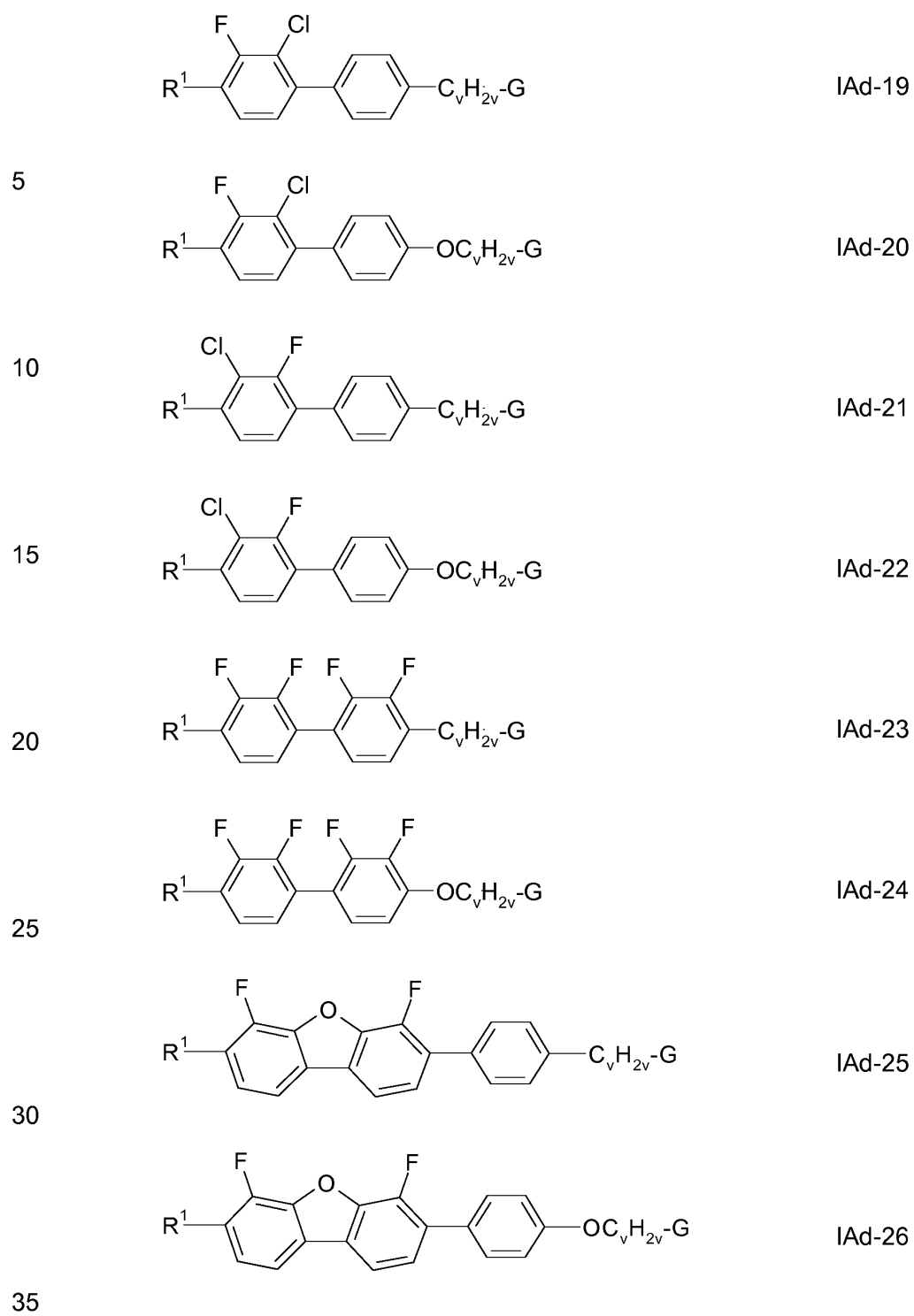


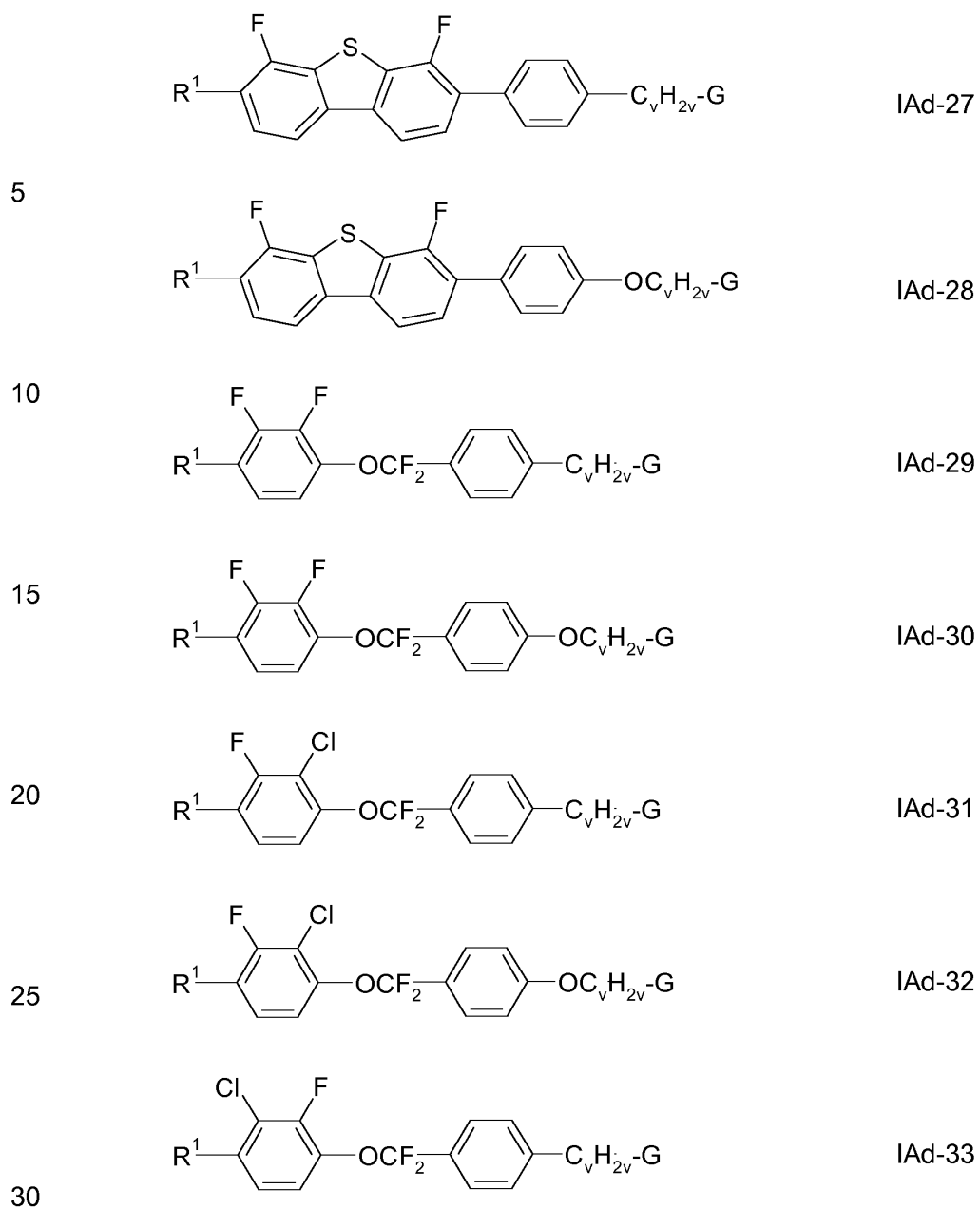


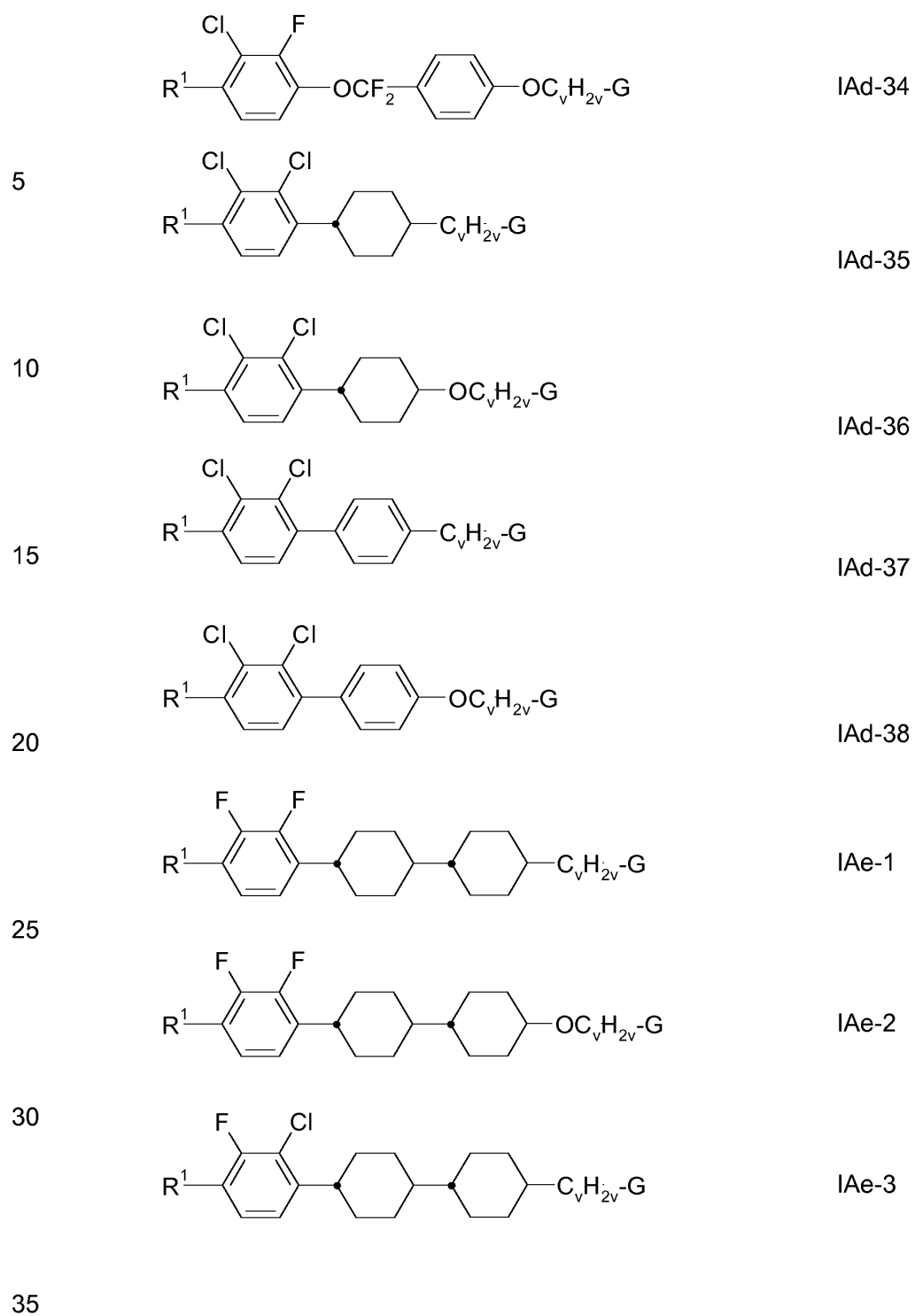


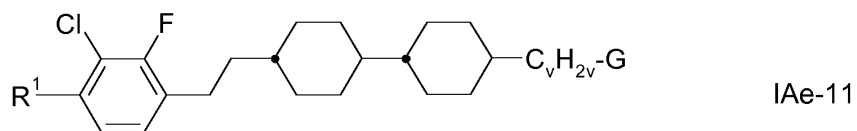
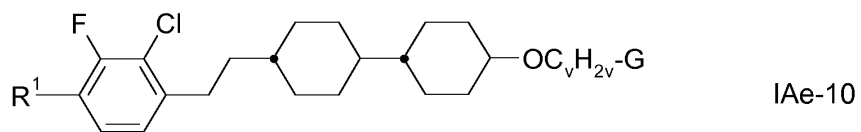
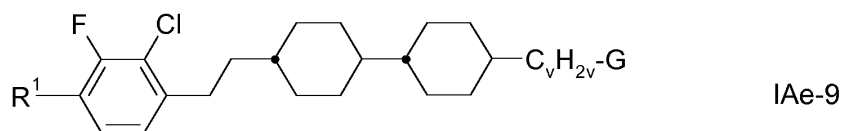
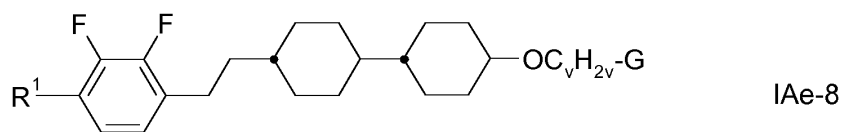
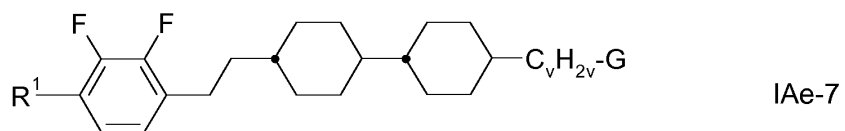
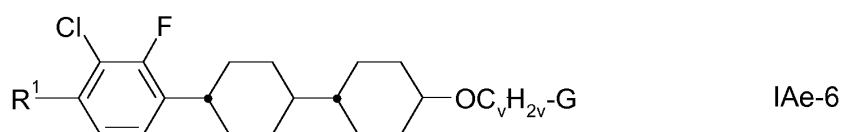
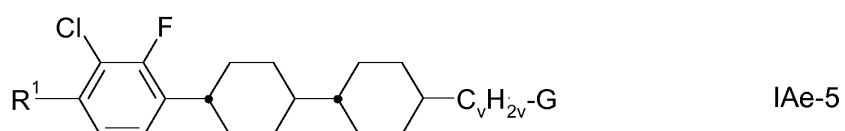
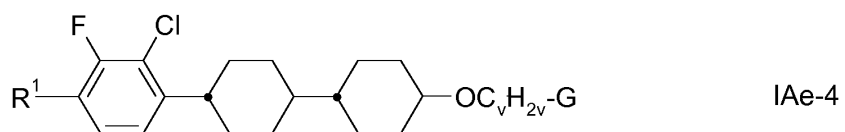


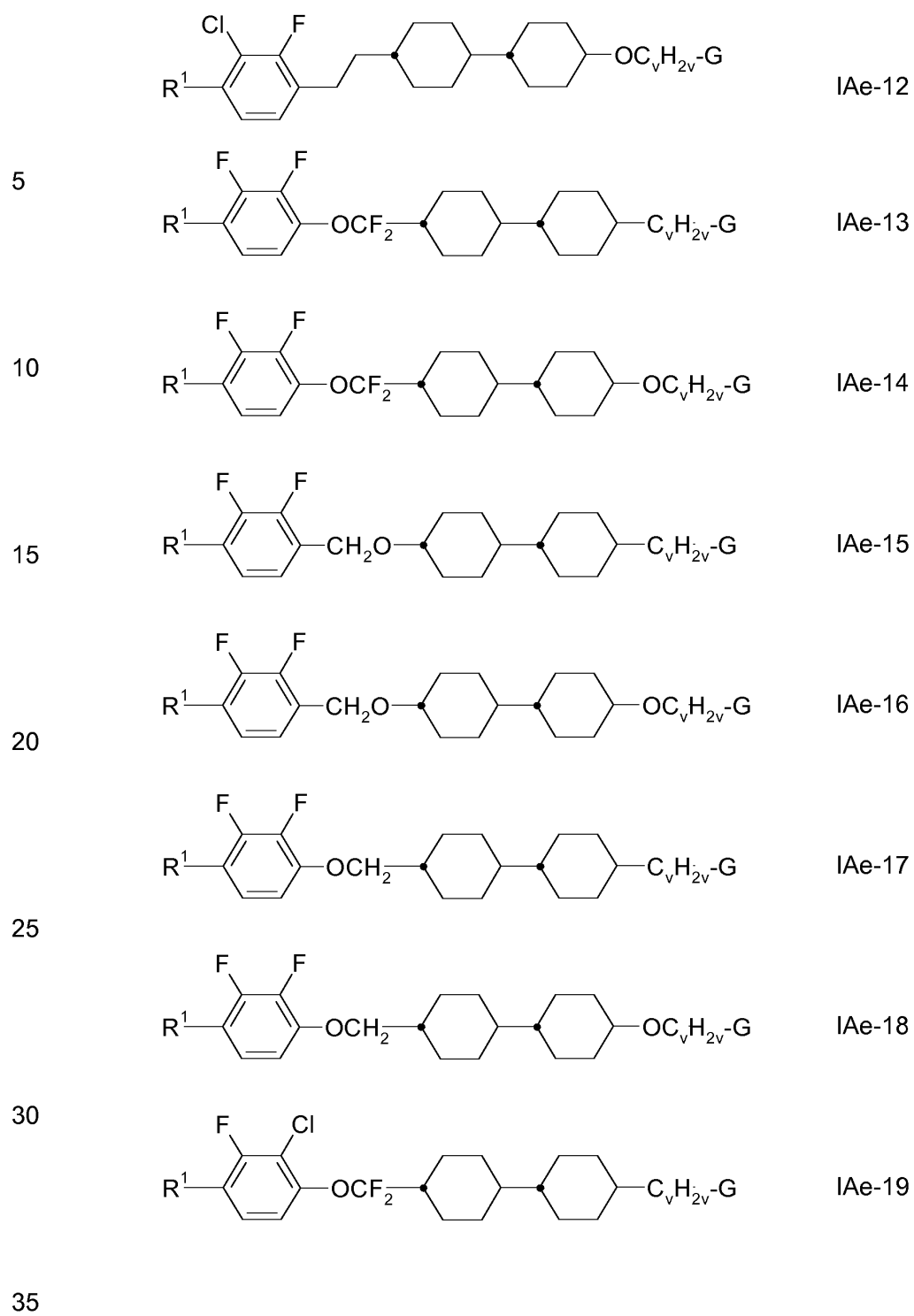


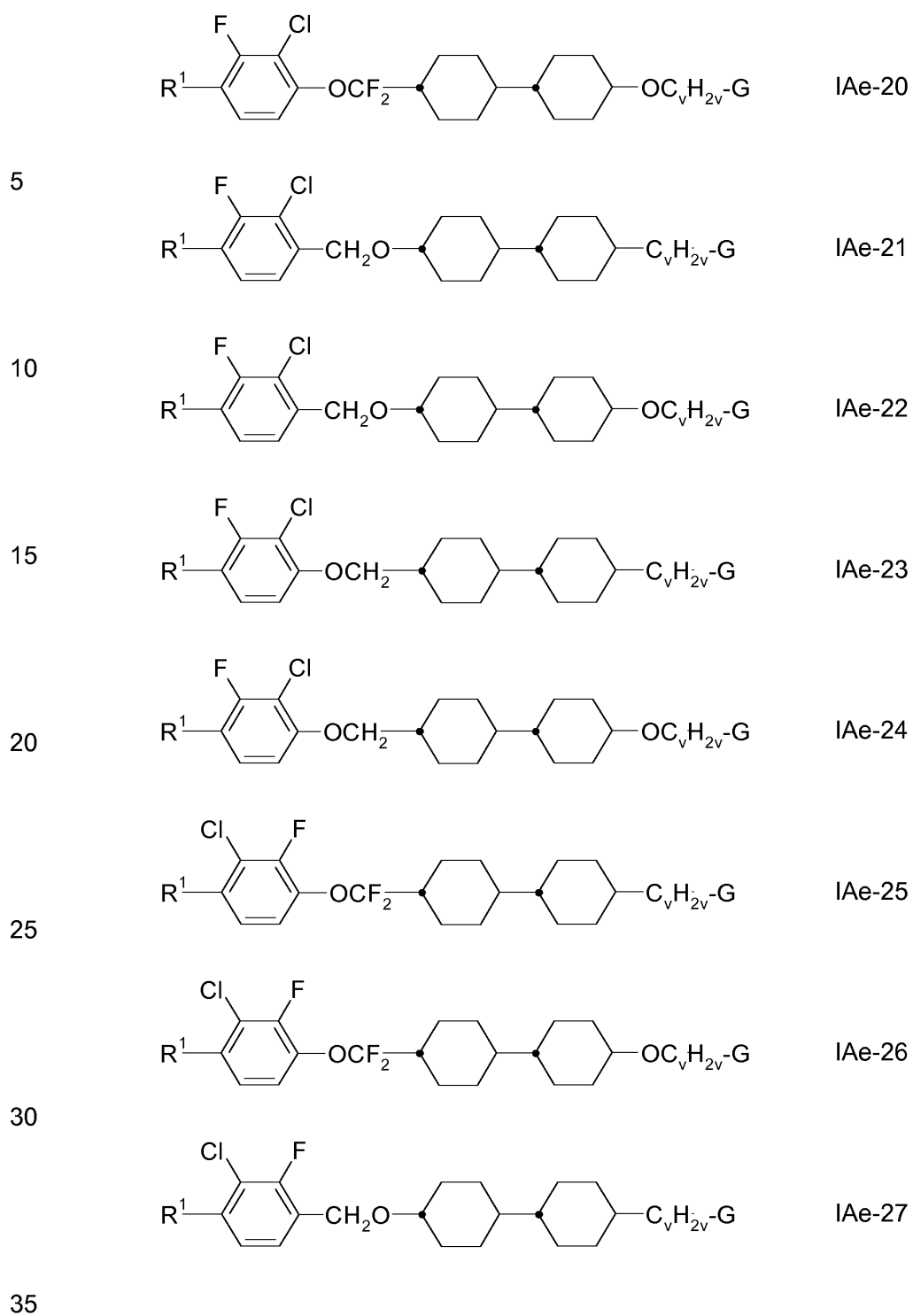


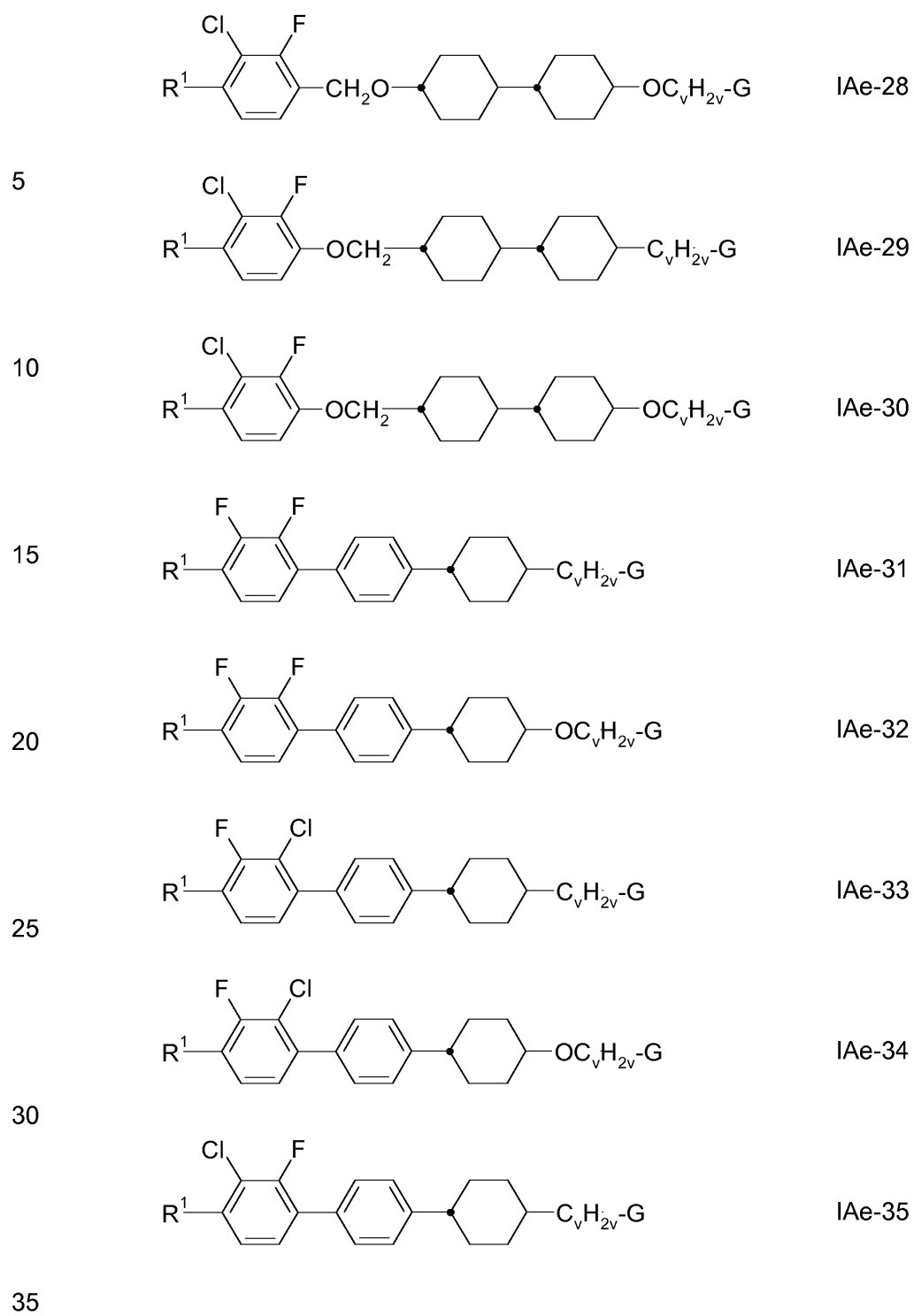


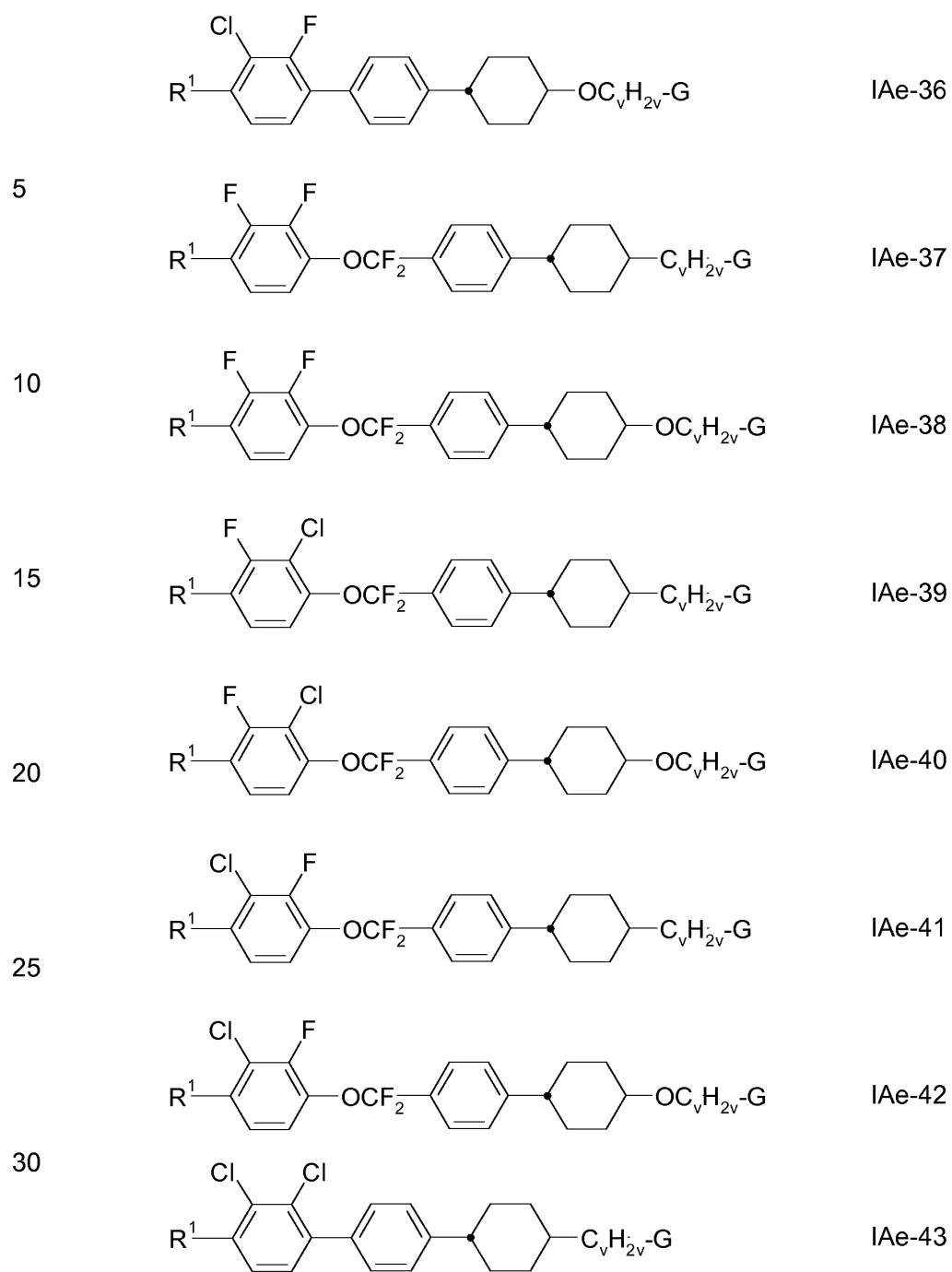


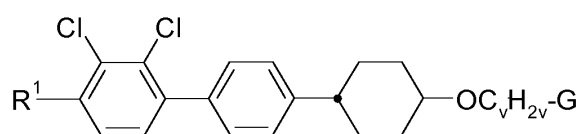






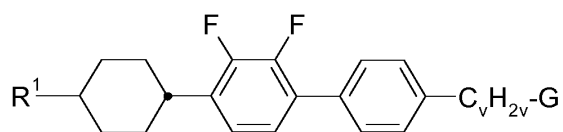






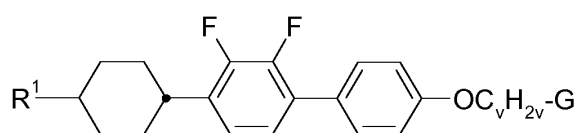
IAe-44

5



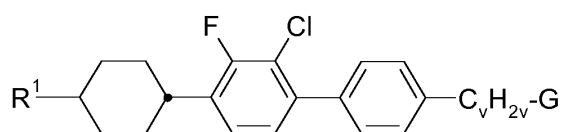
IAf-1

10



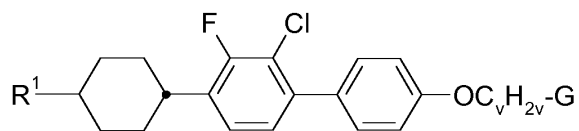
IAf-2

15



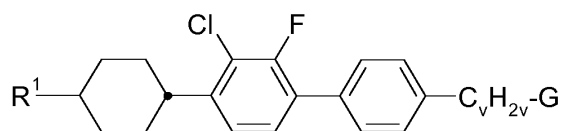
IAf-3

20



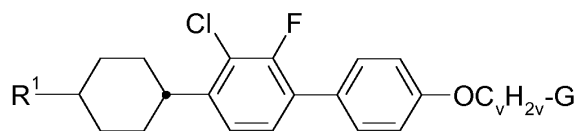
IAf-4

25



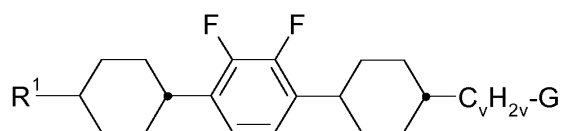
IAf-5

30

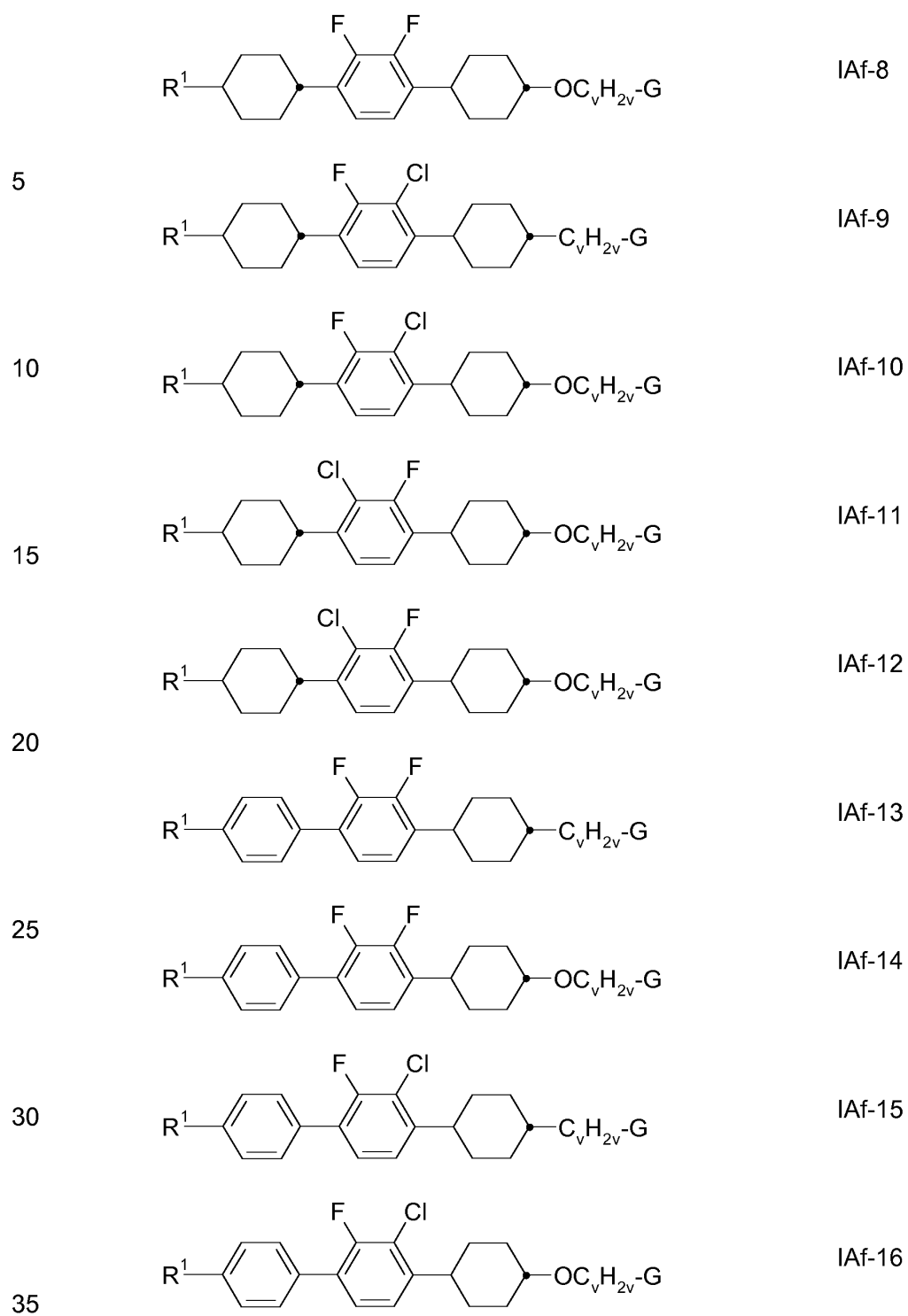


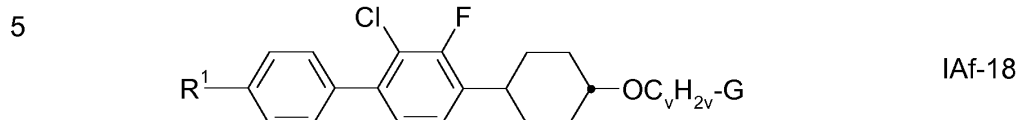
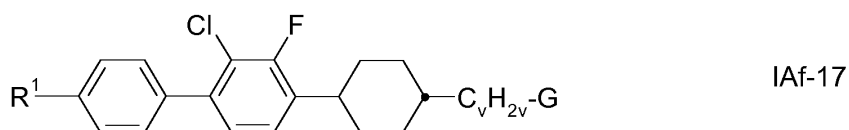
IAf-6

35



IAf-7





worin R¹ und G die oben genannten Bedeutungen haben und bevorzugt

10 R¹ Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen und

G -SO₂OR^V, -PO(OR^V)₂,

15 R^V einen Isopropyl- oder tert.-Butylrest

v eine ganze Zahl von 1 bis 12, bevorzugt von 2 bis 7

bedeuten.

20

Von der Beschreibung umfaßt sind auch solche Verbindungen der Formel IA, bei denen in den Unterformeln IAa-1 bis IAa-14, IAb-1 bis IAb-34, IAc-1 bis IAc-44, IAd-1 bis IAd-38, IAe-1 bis IAe-44 und IAf-1 bis IAf-18 die Gruppe -C_vH_{2v}- durch -C_vF_{2v}- ersetzt ist.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet für die Herstellung von Molekülschichten, in denen die Moleküle reaktive Gruppen umfassen, die, wie nachstehend beschrieben, zur Verwendung bei der

30 Atomlagenabscheidung (engl.: atomic layer deposition, ALD) und anschließenden Metallisierung chemisch aktiviert werden können.

30

Selbstorganisierte Monolagen (SAM) werden häufig in der CMOS-Technologie zum selektiven Passivieren von Oberflächen gegen die

35 Ablagerung anderer Materialien durch ALD verwendet, wie bei M.

Hashemi, F. Sadat, B. R. Birchansky, S. F. Bent, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 33264–33272 beschrieben. Es ist wünschenswert, eine solche SAM-passivierte Oberfläche in einem späteren Prozeßschritt wieder aktivieren zu können, um eine ALD-Abscheidung auf der SAM zu ermöglichen oder zu erleichtern. Insbesondere für SAM-basierte elektrisch schaltbare Tunnelübergänge ist ein Verfahren sehr nützlich, das die Bildung einer Pufferschicht unter milden ALD-Bedingungen ermöglicht, um die empfindlichen organischen Verbindungen der SAM vor hohen Temperaturen und reaktiven Reagenzien während einer nachfolgenden Metallabscheidung auf der SAM-Oberfläche zu schützen. Die Abscheidung von Metallschichten direkt auf einer SAM ist nur mit sehr wenigen Metallen möglich, die außerdem für die verlässliche und gut reproduzierbare Produktion von elektronischen Bauteilen oft nicht geeignet sind. Ein Beispiel ist Blei, das durch Verdampfen auf eine SAM abgeschieden wird. Typische Probleme sind thermische Schäden an der empfindlichen SAM und Migration des oberen Elektrodenmetalls durch die SAM und Reaktion mit dem unteren Elektrodenmaterial. Die Verwendung einer dünnen, durch ALD abgeschiedenen Oxid- oder Nitridschicht auf der SAM schützt die empfindlichen organischen Stoffe, wirkt als Sperrschicht und stellt eine Keimbildungsschicht für alle Arten von Materialabscheidungsverfahren bereit.

Eine durch eine SAM derivatisierte Oberfläche erlaubt die ALD von z.B. Aluminiumoxid und anderen Oxiden nur bei sehr hohen Konzentrationen bzw. Partialdrücken der Ausgangsstoffe (vgl. S. Seo, B.C. Yeo, S.S. Han, C.M. Yoon, J.Y. Yang, J. Yoon, C. Yoo, H.-J. Kim, Y.-B. Lee, S.J. Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017). Derart hohe Partialdrücke können gefährlich sein (z. B. mit hochbrennbarem Trimethylaluminium als Prozessgas) und den Vorteil der Chemoselektivität der Monoschicht in Hinblick auf die flächenselektive Abscheidung gegenüber anderen Oberflächen verringern. Die Molekülschicht wird daher wie vorliegend

beschrieben zuerst als ALD-Inhibitor verwendet, wobei die anschließende Aktivierung eine ALD unter normalen Prozessbedingungen ermöglicht. Eine bevorzugte reaktive Gruppe zur Derivatisierung einer SAM ist die Alkenylgruppe. Alkenyl-terminierte SAMs und SAM-Vorstufen sind
5 grundsätzlich bekannt, wie beispielsweise beschrieben in M. C. Campos, J. M. J. Paulusse, H. Zuilhof, Chem. Comm. 2010, 46, 5512–5514, oder sind sogar im Handel erhältlich, wie beispielsweise Allyltrichlorsilan (CAS-Nr. 107-37-9) und 10-Undecenylphosphonsäure (CAS-Nr. 867258-92-2).

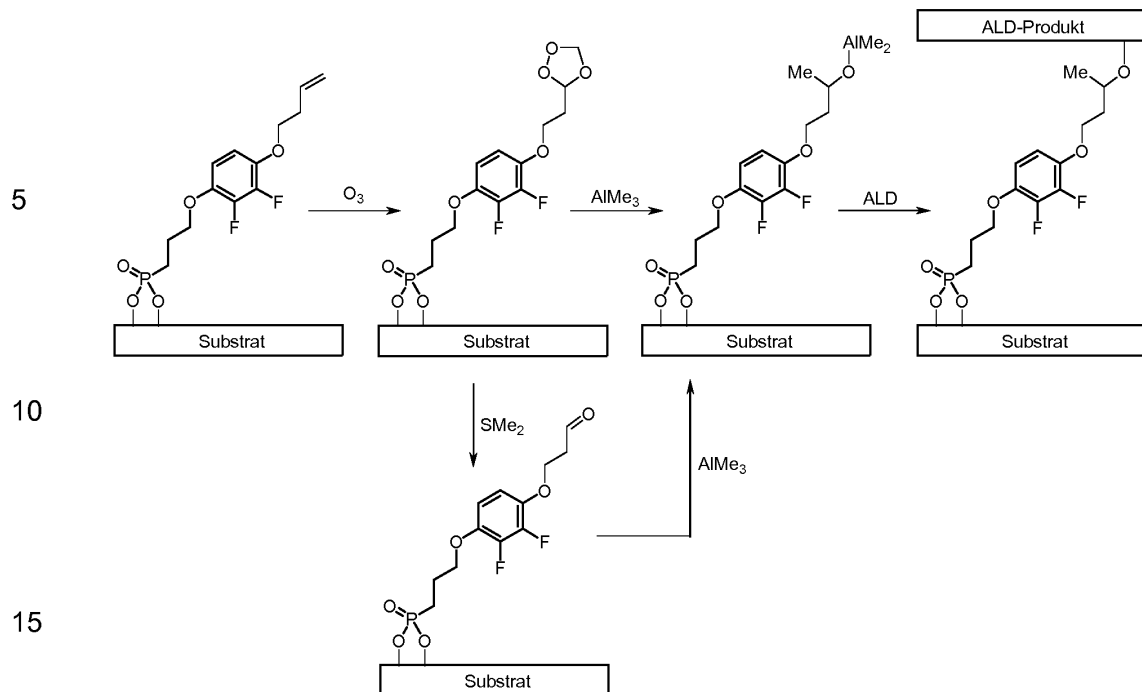
10 Die Aktivierung der Alkenylgruppen enthaltenden SAM erfolgt beispielsweise mit Ozon nach T. M. McIntire, O. Ryder, B. J. Finlayson-Pitts, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 11060–11065 zur Erzeugung eines sekundären Ozonids, welches nach J. Huang, M. Lee, A. Lucero, and J.
15 Kim, Chem. Vap. Deposition 2013, 19, 142–148 durch nachfolgende Behandlung mit Trimethylaluminium in der Gasphase derivatisiert wird.

20 Das Ozonid kann auch mit geeigneten flüchtigen Reduktionsmitteln (Alkylsulfide oder Alkylphosphine), deren Oxide ebenfalls flüchtig sind (z.B. Dialkylsulfon, Trialkylphosphinoxid) intermediär z.B. zu Aldehyden reduziert werden (s. Schema 1). Die Reaktionen sind im folgenden Schema 1 dargestellt.

25 Schema 1

30

35



Auf die oxidativ aktivierte SAM können Oxide wie Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , ITO, AZO, IGZO, IGO, Nitride (TiN_x , TaN_x , Si_3N_4), oder Metalle wie W, Mo, Co, Cr, Al, Cu, Ag, Ru durch ALD abgeschieden werden (Schema 1: „ALD-Produkt“).

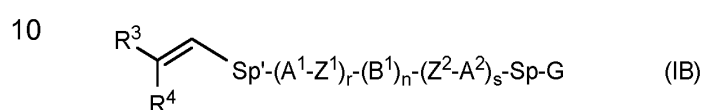
Anschließend ist das Aufbringen einer weiteren Schicht auf die durch ALD auf die SAM abgeschiedene Schicht möglich. Dabei wird ein Metall oder ein anderes leitendes oder halbleitendes Material aufgebracht. Bevorzugte Verfahren zum Aufbringen dieser weiteren Schicht sind Physikalische Gasphasenabscheidung (Aufdampfen, Sputtern, etc.), Chemische Gasphasenabscheidung, und ALD.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird also ein Verfahren bereitgestellt, das die folgenden Schritte umfaßt:

(1) Bereitstellen eines Substrats mit einer Substratoberfläche,

- (2) Aufbringen einer Lösung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel IB auf die Substratoberfläche,
 (3) Erhitzen des Substrats auf eine Temperatur im Bereich von 60°C bis 300°C,
 (4) Behandlung der Oberfläche mit Ozon,

wobei Formel IB wie folgt definiert ist:



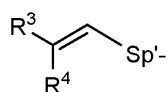
worin

R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, F, Cl, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt H oder CH₃, besonders bevorzugt H,

Sp' geradkettiges oder verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem eine oder mehrere H-Atome durch F oder CH₃ ersetzt sein können und in dem eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O ersetzt sein können, bevorzugt geradkettiges Alkyl, bevorzugt geradkettiges Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 10 C-Atomen,

bedeuten, und worin die übrigen Gruppen und Parameter die in Anspruch 1 für Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit der Maßgabe, daß die Ankergruppe G nicht vinyl ist.

Bevorzugte Verbindungen der Formel IB sind solche wie die oben für Formel IA definierten Unterformeln, in denen die Gruppe R¹ jeweils



bedeutet, worin R^3 , R^4 und Sp' die für Formel IB angegebenen Bedeutungen haben.

5

Geeignete Substrate sind dem Fachmann bekannt. Besonders geeignete Substrate sind ausgewählt aus:

10

- Elementhalbleiter, insbesondere Si, Ge, C (Diamant, Graphit, Graphen, Fulleren), α -Sn, B, Se und Te;

- Verbindungshalbleiter, bevorzugt

15

- Gruppen III-V-Halbleiter, insbesondere GaAs, GaP, InP, InSb, InAs, GaSb, GaN, TaN, TiN, MoN, WN, AlN, InN, $Al_xGa_{1-x}As$ und $In_xGa_{1-x}Ni$,

- Gruppen II-VI-Halbleiter, insbesondere ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, $Hg_{(1-x)}Cd_{(x)}Te$, BeSe, $BeTe_x$ und HgS;

20

- Gruppen III-VI-Halbleiter, insbesondere GaS, GaSe, GaTe, InS, $InSe_x$ und InTe,

Gruppen I-III-VI-Halbleiter, insbesondere $CuInSe_2$, $CuInGaSe_2$, $CuInS_2$ und $CuInGaS_2$;

25

- Gruppen IV - IV-Halbleiter, insbesondere SiC und SiGe,

- Gruppen IV-VI-Halbleiter, insbesondere SeTe;

- organische Halbleiter, insbesondere Polythiophen, Tetracen,

30

Pentacen, Phthalocyanine, PTCDA, MePTCDI, Chinacridon, Acridon, Indanthron, Flaranthron, Perinon, AlQ_3 - und Mischsysteme wie PEDOT/PSS und Polyvinylcarbazol/TLNQ-Komplexe;

- Metalle, insbesondere Ta, Ti, Co, Cr, Mo, Pt, Ru, Au, Ag, Cu, Al, W und Mg;

35

- 5 - leitfähige oxidische Materialien, insbesondere Indiumzinnoxid (ITO),
Indiumgalliumoxid (IGO), InGa- α -ZnO (IGZO), aluminiumdotiertes
Zinkoxid (AZO), zinndotiertes Zinkoxid (TZO), fluordotiertes Zinnoxid
(FTO) und Antimonzinnoxid,
- 10 - Metalloxide (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 , ZrO_2)
- 15 - Metallnitride (Si_3N_4 , TaN_x , TiN_x)
- 20 - gemischte Metalloxynitride (TiN_xO_y , TaN_xO_y).
- 25 In einer alternativen Ausführungsform weist die Substratoberfläche eine
aus einem vom Substrat verschiedenen Material bestehende Beschichtung
auf. Die Dicke der Schicht beträgt bevorzugt 0.5 - 5 nm. Methoden zur
Herstellung solcher Schichten sind dem Fachmann bekannt, bevorzugt
sind Verfahren wie Atomlagenabscheidung, Chemische
20 Gasphasenabscheidung oder Behandlung mit oxidativem oder reduktivem
Plasma, bevorzugt mit Sauerstoffplasma. Die Beschichtung ist geeignet
zur Ausbildung einer besonders stabilen selbstorganisierten Monolage,
und besteht bevorzugt aus einem Oxid und/oder Nitrid eines oder mehrerer
25 Metalle oder Halbmetalle, besonders bevorzugt aus SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 ,
 TiO_2 , TiN_x oder TiN_xO_y .
- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Aufbringen der Lösung des
Materials auf das Substrat durch die üblichen Verfahren zur Beschichtung
von Oberflächen erfolgen, wie Tauchbeschichtung, Rakelbeschichtung,
Sprühbeschichtung, Walzenbeschichtung, Rotationsbeschichtung,
weiterhin Sprühbeschichtung, Schlitzdüsenbeschichtung, sowie übliche
Druckverfahren wie beispielsweise Tintenstrahldruck, Siebdruck,
35 Mikrokontakt-Stempeldruck, und außerdem durch Abscheidung aus der

Gasphase. Bevorzugt sind die Rotationsbeschichtung und die Abscheidung aus der Gasphase.

5 Nach dem Aufbringen der Lösung wird das Lösungsmittel zunächst entfernt, beispielsweise durch Erwärmen auf eine Temperatur größer 20°C und/oder unter vermindertem Druck unterhalb von 1000 hPa, bevorzugt unterhalb von 750 hPa, und/oder unter einem Inertgasstrom. Anschließend wird das Substrat auf eine Temperatur im Bereich von 60°C bis 300°C,
10 bevorzugt von 100°C bis 250°C, besonders bevorzugt von 140°C bis 180°C erhitzt. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß die sekundären oder tertiären Ester der Formel I beim Erhitzen ein Alken eliminieren und danach als freie Säure vorliegen, die dann durch
15 Chemisorption, insbesondere durch eine Additionsreaktion oder Kondensationsreaktion an das Substrat binden.

Das Bauteil wird dann durch Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Isopropanol oder Tetrahydrofuran, von Reaktionsprodukten und überschüssigem Material gereinigt, optional unter Einwirkung von
20 Ultraschall, und wie oben beschrieben erneut getrocknet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Substrat nach dem Abscheiden der Monolage getempert (engl.: „annealing“). Das Tempern
25 erfolgt bei einer Temperatur von mehr als 20°C und weniger als 300°C, bevorzugt bei mehr als 50°C und weniger als 200°C, besonders bevorzugt bei mehr als 90°C und weniger als 150 °C. Die Zeitdauer des Temperns beträgt 10 min bis 48 h, bevorzugt 1 bis 24 h, besonders bevorzugt 4 bis
30 16 h.

In einer alternativen Ausführungsform erfolgt die Abscheidung des Materials aus der Gasphase bei einem Druck von weniger als 500 hPa, bevorzugt von weniger als 200 hPa, besonders bevorzugt weniger als 50
35 hPa. Dabei wird das Material bei einer Temperatur verdampft, bei der keine Zersetzung eintritt. Die Bestimmung dieser Temperatur ist dem

Fachmann bekannt, eine geeignete Methode ist beispielweise die Dynamische Differenzkalorimetrie.

5

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können nach an sich bekannten Methoden dargestellt werden, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

15

Die Ausgangsstoffe können gegebenenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der allgemeinen Formel I umsetzt.

20

Die Synthesen erfindungsgemäßer Verbindungen der allgemeinen Formel I werden in den Beispielen exemplarisch beschrieben. Die Ausgangssubstanzen sind nach allgemein zugänglichen Literaturvorschriften oder käuflich zu erhalten.

25

Besonders geeignete Synthesewege zu den erfindungsgemäßen Verbindungen werden im Folgenden anhand der Schemata 1 und 2 veranschaulicht und anhand der Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einzuschränken.

30

Phosphonsäureester der Formel I können nach Standardverfahren aus den entsprechenden Phosphonsäuren hergestellt werden (Schema 1, 2).

35

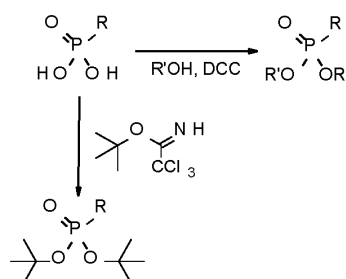
Beispielsweise erfolgt dies nach A. K. Purohit, D. Pardasani, V. Tak, A. Kumar, R. Jain, D. K. Dubey, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3795-3797 aus der Säure und dem Alkohol in Gegenwart eines geeigneten

Kondensationsreagenzes wie polymergebundenes Triphenylphosphin / Iod
oder nach T. Hara, S. R. Durell, M. C. Myers, D. H. Appella, *J. Am. Chem.*
Soc. **2006**, 128, 1995-2004 aus der Säure durch Umsetzung mit einem
aktivierten Alkohol wie tert.-Butyltrichloracetimidat

5

Schema1:

10



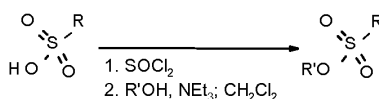
15

Sulfonsäureester der Formel I werden über das Säurechlorid durch
Reaktion mit einem Alkohol in Gegenwart einer Base, z.B. Triethylamin
hergestellt, wie es z.B. in Z. Guan, X. Chai, S. Yu, Q. Meng, Q. Wu, *Chem.*
Biol. Drug Des. **2010**, 76, 496-504 beschrieben ist. Ein anderes Verfahren,
insbesondere zur Herstellung von sekundären Alkylsulfonaten, ist nach I.
Galyker, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4461-4464 die Mitsunobu-
Kondensation.

20

25

Schema 2:



30

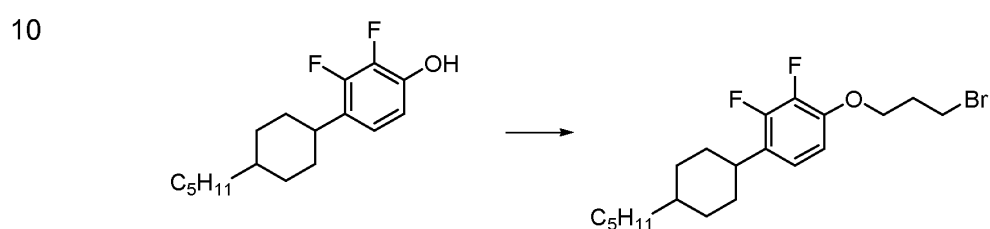
Die Erfindung ist nicht auf die hier beschriebenen Ausführungsbeispiele
und die darin hervorgehobenen Aspekte beschränkt. Vielmehr sind
innerhalb des durch die Ansprüche angegebenen Bereichs eine Vielzahl
von Abwandlungen möglich, die im Rahmen fachmännischen Handelns
liegen.

35

Beispiele

1. Synthesebeispiele

5 Beispiel 1: Di-tert-butyl-(3-(2,3-difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)propyl)phosphonat

Stufe 1: 1-(3-Brompropoxy)-2,3-difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol

2,3-Difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)phenol (7.6 g, 27 mmol) wird in Aceton (80 ml) gelöst, mit wasserfreiem Kaliumcarbonat (20.0 g, 150 mmol) und 1,3-Dibrompropan (20.4 g, 10.4 ml, 105 mmol) versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wird filtriert, eingeeengt und der Rückstand mit Dichlormethan:n-Pentan (1:10) an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 1-(3-Brompropoxy)-2,3-difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol als farblosen Feststoff vom Schmp. 40–43 °C.

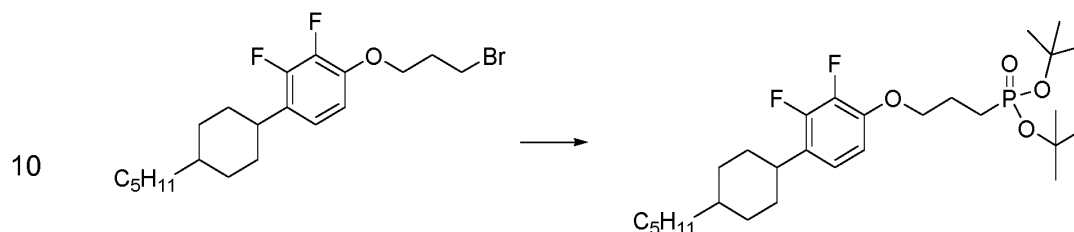
25 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 2.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.33$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 1.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 4.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 2H, CH_2), 3.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 2H, CH_2), 2.98 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 1H, CH), 2.31 (q, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 2H, CH_2), 1.88 – 1.78 (m, 4H, CH_2 , CH), 1.46 – 1.36 (m, 2H, CH_2), 1.35 – 1.17 (m, 2H, CH_2), 1.09 – 0.99 (m, 9H, CH_2), 0.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, CH_3)

30 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 149.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 245.1$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 10.2$ Hz), 145.6 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz), 141.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 246.9$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 15.3$ Hz), 128.2 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz), 120.3 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 5.7$

35

Hz, $^3J_{CF} = 4.6$ Hz), 109.2 (d, $^2J_{CF} = 3.3$ Hz), 67.1 (s), 40.1 (s), 36.7 (s), 33.3 (s), 33.1 (s), 32.4 (s), 31.7 (s), 31.5 (s), 27.7 (s), 23.4 (s), 14.1 (s).

Stufe 2: Di-*tert*-butyl-(3-(2,3-Difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)propyl)phosphonat

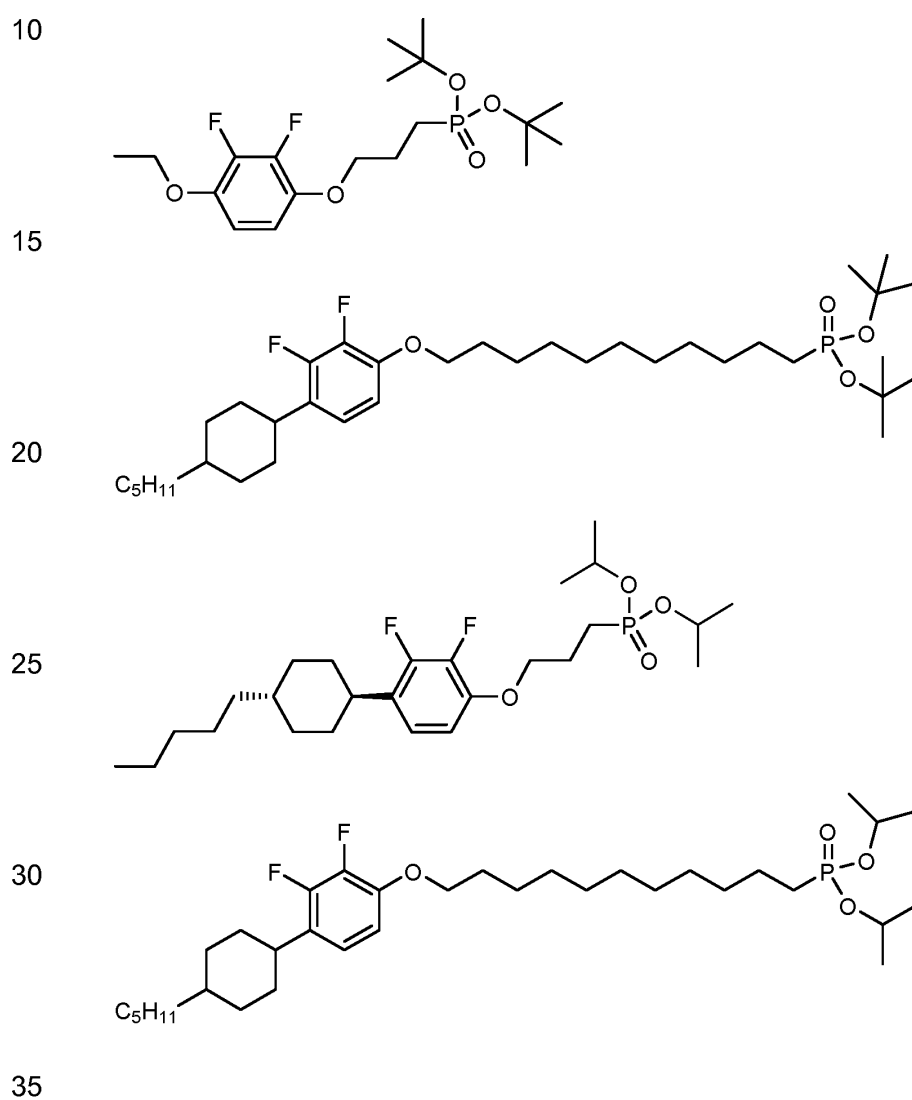


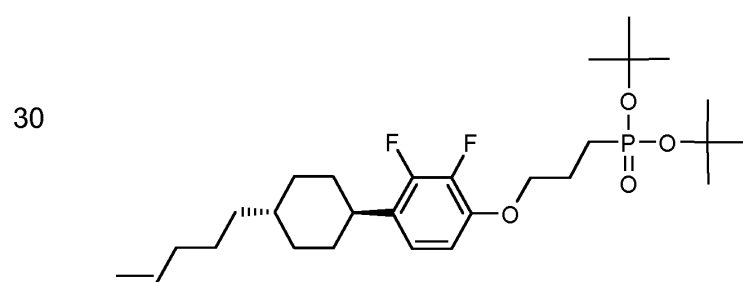
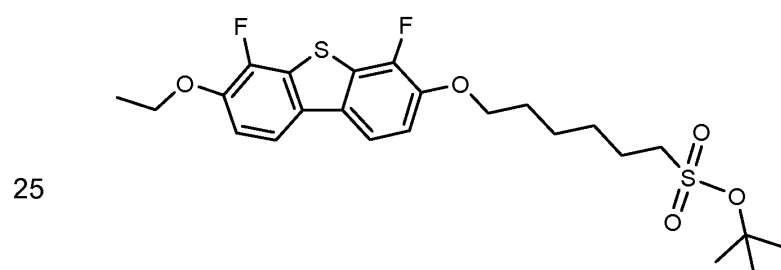
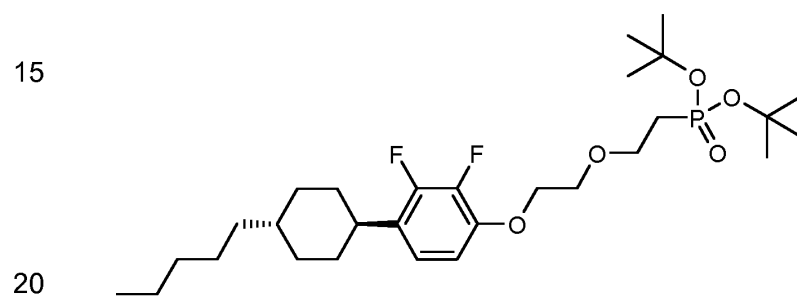
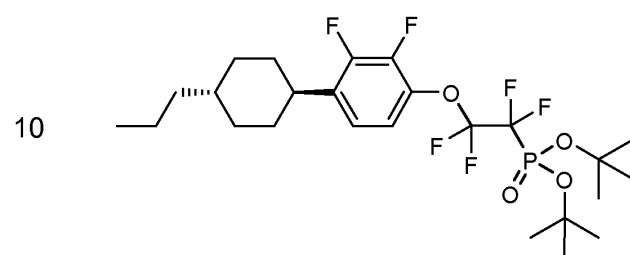
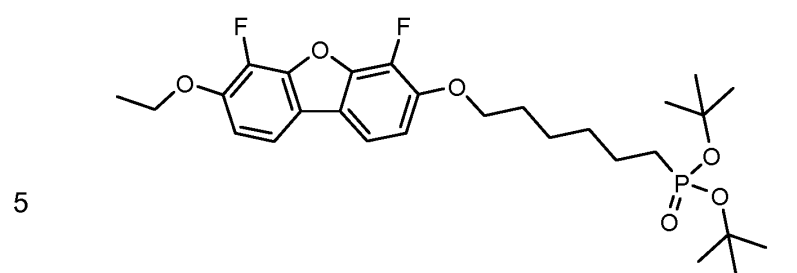
Zu einer Lösung von Di-*tert*-butylphosphit (1.2 g, 1.3 ml, 6.4 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF, 50 ml) wird unter Argon portionsweise mit Natriumhydrid (0.3 g, 7.0 mmol, 60% in Mineralöl) versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird eine Lösung von 1-(3-Brompropoxy)-2,3-difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)benzol (2.5 g, 6.2 mmol in 2 ml THF) hinzugefügt und der Ansatz 12 h bei Raumtemp. rühren gelassen. Nach wäßr. Aufarbeitung wird mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und das Rohprodukt mit Essigester an Kieselgel chromatographiert. Man erhält Di-*tert*-butyl-(3-(2,3-Difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)propyl)phosphonat als farblosen Feststoff vom Schmp. 47 °C, Zersetzungspunkt 149°C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.77 (dd, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, $^4J_{HF} = 2.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.61 (dd, $^3J_{HH} = 7.33$ Hz, $^4J_{HF} = 1.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 4.00 (t, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 2H, CH_2) 2.56 (t, $^3J_{HH} = 11.9$ Hz, 1H, CH), 2.11 – 1.93 (m, 3H, CH_2 , CH), 1.87 – 1.73 (m, 8H, CH_2), 1.43 (s, 18H, CH_3), 1.42 – 1.18 (m, 10H, CH_2), 0.83 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, CH_3); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): δ -143.3 (dd, $^3J_{FF} = 19.6$ Hz, $^4J_{FH} = 7.4$ Hz, 1F, F_{Ar}), -159.5 (dd, $^3J_{FF} = 18.0$ Hz, $^4J_{FH} = 7.1$ Hz, 1F, F_{Ar}); ^{31}P NMR (161 MHz, CDCl_3): δ 23.5 (s, 1P, $\text{P}(\text{O})(\text{OtBu})_2$); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 149.4 (dd, $^1J_{CF} = 245.1$ Hz, $^3J_{CF} = 10.2$ Hz), 146.0 (dd, $^3J_{CF} = 8.2$ Hz, $^4J_{CF} = 2.9$ Hz), 141.5 (dd, $^1J_{CF} =$

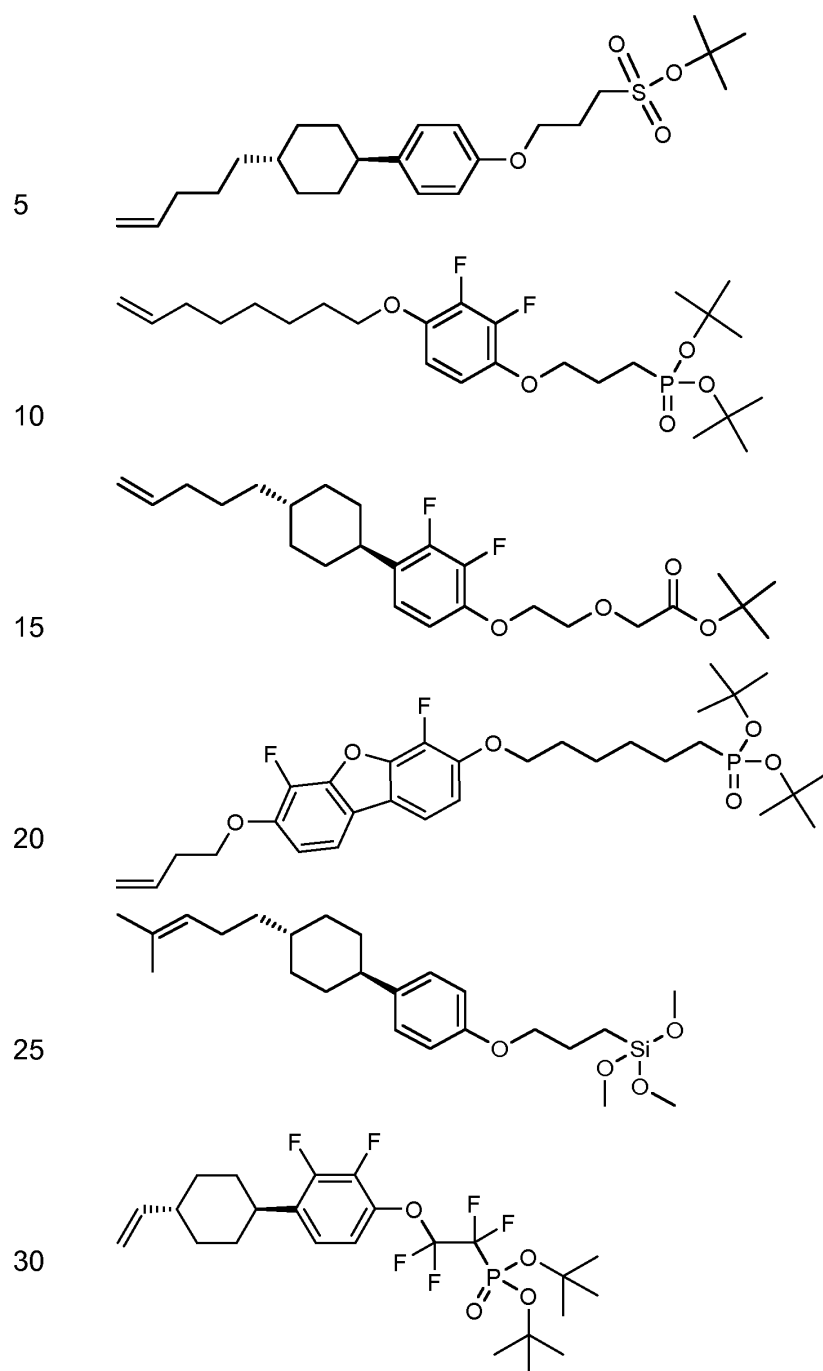
246.9 Hz, $^3J_{\text{CF}} = 15.3$ Hz), 128.4 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz), 120.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 5.7$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 4.6$ Hz), 109.5 (d, $^2J_{\text{CF}} = 3.3$ Hz), 81.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz), 69.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.2$ Hz), 37.3 (s), 37.2 (s), 37.0 (s), 33.4 (s), 33.0 (s), 32.2 (s), 30.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz), 30.3 (s), 26.6 (s), 26.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 147.1$ Hz), 23.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz), 22.7 (s), 14.1 (s).

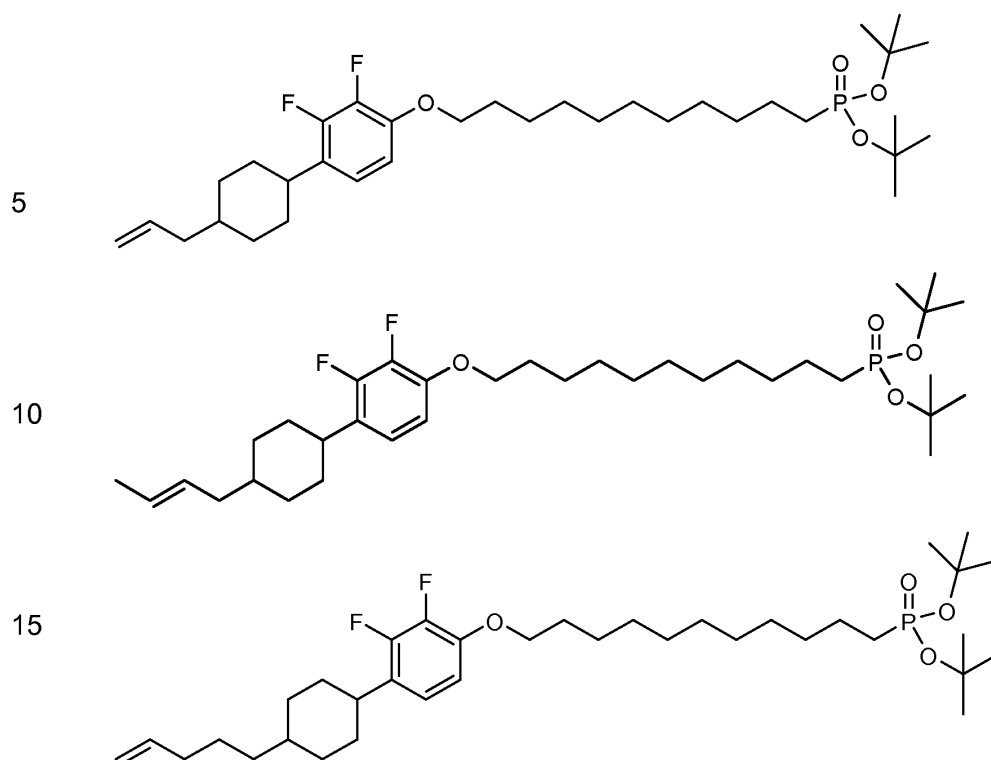
In Analogie zu Beispiel 1 werden hergestellt:





35





20

Anwendungsbeispiele

Herstellung einer SAM durch Rotationsbeschichtung

25

Beispiel 1: Herstellung einer SAM auf einem Al₂O₃-Substrat.

30

Auf einem Siliziumwafer (8 x 8 mm, p⁺⁺-dotiert) wird mittels Atomlagenabscheidung eine 1-2 nm dicke Aluminiumoxidschicht erzeugt. Anschließend wird das Substrat dreimal bei Raumtemperatur im Ultraschallbad mit Aceton entfettet und danach im Sauerstoffplasma (<0.3 mbar O₂, 2 min, 100 W) gereinigt. Auf das so vorbereitete Substrat wird eine 5 mM Lösung der Verbindung Di-tert-butyl-(3-(2,3-Difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)propyl)phosphonat (Synthesebeispiel 1) in Decalin durch Rotationsbeschichtung bei 4000 U/min für 30 s aufgebracht. Im Anschluß wird das Substrat 1 h bei 110°C getempert, mit Isopropanol gewaschen und unter Stickstoff getrocknet.

35

Nach jedem der folgenden Schritte wird der Kontaktwinkel von Wasser auf dem Substrat bestimmt:

- 5 Wafer (Substrat) vor Behandlung: 81°
 Substrat nach Entfettung : 72°
 Nach Plasmabehandlung: 5°
 Nach Rotationsbeschichtung: 81°
 Nach Trocknung: 106°.
- 10 Der nach Abschluß des Herstellungsprozesses gemessene Wert von 106° zeigt das Vorhandensein einer stabilen Monolage an.

- 15 Das Bauteil wird wie in WO2018/007337 A1 auf Seite 72 bis 75 beschrieben elektrisch charakterisiert und zeigt memristives Schaltverhalten.

- 20 Beispiel 2: Herstellung einer SAM auf einem TiN_x-Substrat
 Auf einem Siliziumwafer (8 x 8 mm, p⁺⁺ -dotiert) wird durch Sputtern eine etwa 30 nm dicke Titannitridschicht abgeschieden. Die übrigen Verfahrensschritte sind identisch mit denen in Beispiel 1.

- 25 Nach jedem der folgenden Schritte wird der Kontaktwinkel von Wasser auf dem Substrat bestimmt:
- 30 Wafer (Substrat) vor Behandlung: 90°
 Substrat nach Entfettung : 73°
 Nach Plasmabehandlung: 7°
 Nach Rotationsbeschichtung: 71°
 Nach Trocknung: 102°.
- Der nach Abschluß des Herstellungsprozesses gemessene Wert von 106° zeigt das Vorhandensein einer stabilen Monolage an.

- 35 Beispiel 3: Herstellung einer SAM auf einem Glassubstrat

- Ein Glassubstrat (8 x 8 mm) wird dreimal bei Raumtemperatur im Ultraschallbad mit Isopropanol entfettet und danach 10 min mit einer frisch hergestellten Mischung von konz. Schwefelsäure und 30proz. Wasserstoffperoxid (3:1, „Piranha-Lösung“) gereinigt, mit Wasser gewaschen und unter Stickstoff getrocknet. Auf das so vorbereitete Substrat wird eine 0.1 mM Lösung der Verbindung Di-tert-butyl-(3-(2,3-Difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)propyl)phosphonat (Synthesebeispiel 1) in Decalin durch Rotationsbeschichtung bei 4000 U/min für 30 s aufgebracht. Im Anschluß wird das Substrat 1 h bei 110°C getempert, mit Tetrahydrofuran gewaschen und unter Stickstoff getrocknet.
- Nach jedem der folgenden Schritte wird der Kontaktwinkel von Wasser auf dem Substrat bestimmt:
- | | |
|------------------------------|------|
| Glassubstrat vor Behandlung: | 35° |
| Substrat nach Entfettung: | 15° |
| Nach Piranhabehandlung: | 7° |
| Nach Rotationsbeschichtung: | 25° |
| Nach Trocknung: | 63°. |
- Der nach Abschluß des Herstellungsprozesses gemessene Wert von 63° zeigt das Vorhandensein einer stabilen Monolage an.
- Beispiel 4: Auf einem Siliziumwafer (8 x 8 mm, p⁺⁺ -dotiert) wird mittels Atomlagenabscheidung eine 1-2 nm dicke Aluminiumoxidschicht erzeugt. Anschließend wird das Substrat dreimal bei Raumtemperatur im Ultraschallbad mit Aceton entfettet und danach im Sauerstoffplasma (<0.3 mbar O₂, 1 min, 200 W) gereinigt. Auf das so vorbereitete Substrat wird eine 1 mM Lösung der Verbindung Di-tert-butyl-(11-(2,3-Difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)undecyl)phosphonat in Tetrahydrofuran durch Rotationsbeschichtung (Auftragen von 4 ml Lösung innerhalb von 10 s bei Rotation von 150 U/min, anschließend bei 3000 U/min für 35 s) aufgebracht. Im Anschluß wird das Substrat 1 h bei 160°C getempert, mit

10 ml Tetrahydrofuran gewaschen und unter Stickstoff getrocknet. Das Bauteil wird mit einer Quecksilberelektrode als Gegenelektrode wie in WO2018/007337 A1 auf Seite 72 bis 75 beschrieben elektrisch charakterisiert und zeigt memristives Schaltverhalten. Die Strom-Spannungs-Kurve ist in Fig. 1 dargestellt. Das sog. „memory window“ (MW, Fig. 1, 1) ist definiert als das Verhältnis von Strom im Zustand niedrigen Widerstands (I_{LRS}) zum Strom im Zustand hohen Widerstands (I_{HRS}) bei der Hälfte der maximalen Spannung, $MW = I_{LRS} / I_{HRS}$ bei $\frac{1}{2} U_{max}$ und beträgt im Fall von Beispiel 4 $MW = 9.6 \cdot 10^2$.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Substrat, hergestellt wie in Beispiel 4, wird durch Tauchbeschichtung mit der dem Ester aus Beispiel 4 entsprechenden freien Phosphonsäure (11-(2,3-Difluor-4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)undecyl)phosphonsäure, Substanzbeispiel 19 aus WO2018/007337 A2) derivatisiert. Dazu wird das Substrat 72 h in eine 1 mM Lösung dieser Phosphonsäure in Tetrahydrofuran getaucht, anschließend im Stickstoffstrom getrocknet, 1 h unter Stickstoff bei 120°C getrocknet, mit 10 ml Tetrahydrofuran gespült und erneut im Stickstoffstrom getrocknet. Das Bauteil wird wie das Bauteil aus Beispiel 4 elektrisch charakterisiert. Die Strom-Spannungs-Kurve ist in Fig. 2 dargestellt. Das Memory Window 1 beträgt $MW = 1.3 \cdot 10^3$.

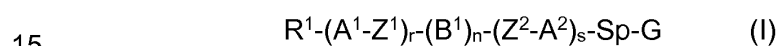
Man erkennt, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren überraschenderweise Bauteile erhalten werden, die im Rahmen der Fehlertoleranz dasselbe „memory window“ vom $MW = ca. 1000$ aufweisen wie die durch das aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren der Tauchbeschichtung hergestellten Bauteile.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils umfassend die folgenden Schritte:

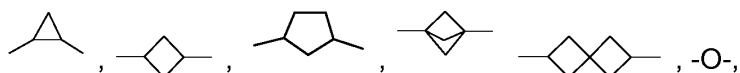
- 5 (1) Bereitstellen eines Substrats mit einer Substratoberfläche
 (2) Aufbringen einer Lösung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I auf die Substratoberfläche,
 (3) Erhitzen des Substrats auf eine Temperatur im Bereich
 10 von 60°C bis 300°C,

wobei Formel I wie folgt definiert ist:



worin

- 20 R^1 H, einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$,

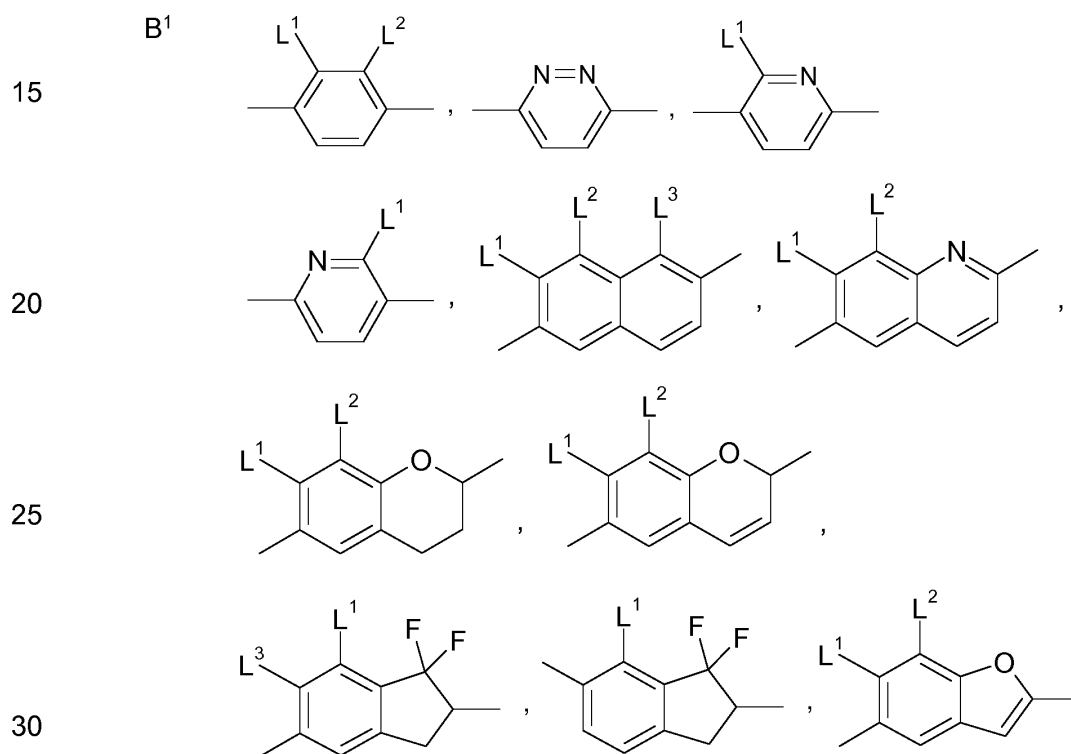


- 25 $-S-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CO-O-$, oder $-O-CO-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-NH-$, $-NR^0-$, $-SO_2-$, so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen, CN, SCN oder SF_5 ersetzt sein können,

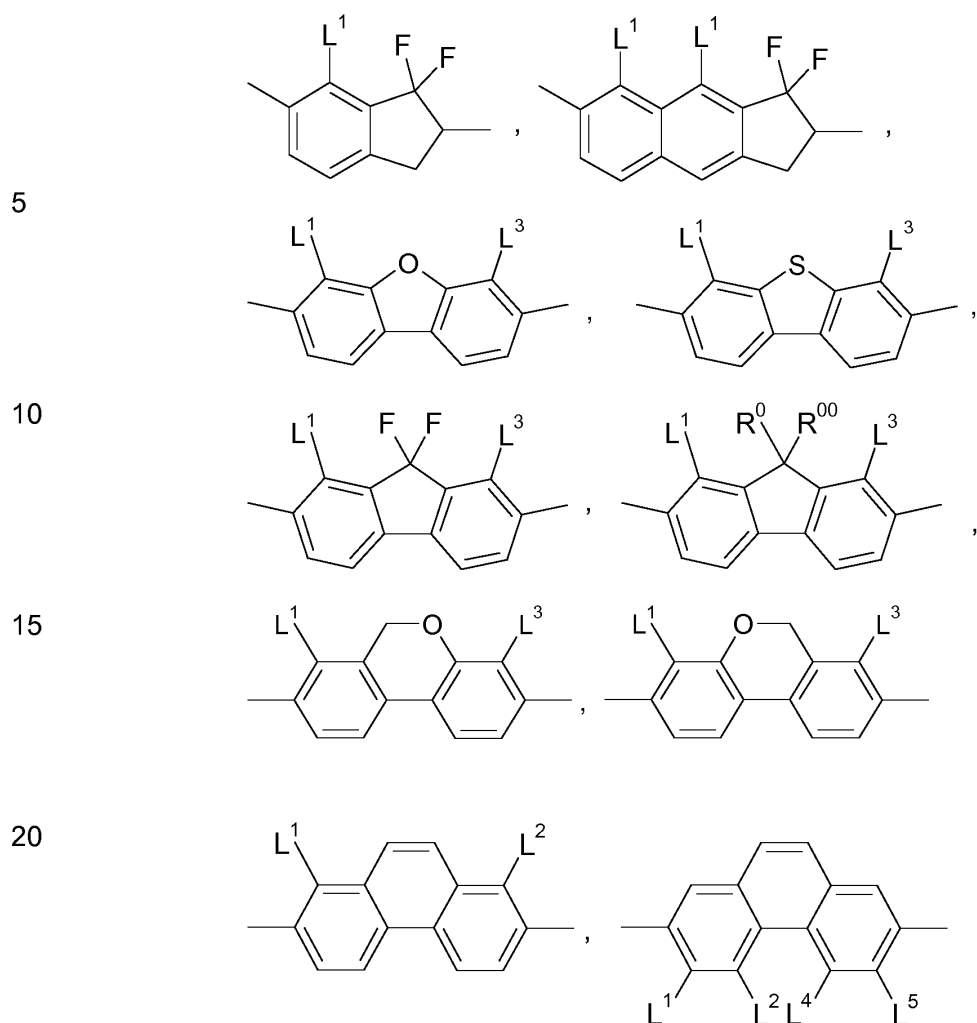
- 30 R^0 , R^{00} gleich oder verschieden einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen ersetzt sein können

5
 A¹, A² bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen aromatischen, heteroaromatischen, alicyclischen oder heteroaliphatischen Ring mit 4 bis 25 Ringatomen, der auch kondensierte Ringe enthalten kann und der ein- oder mehrfach durch Y substituiert sein kann,

10
 Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, CN, SCN, SF₅ oder geradkettiges oder verzweigtes, jeweils optional fluoriertes, Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen,



35



wobei die Gruppen in beide Richtungen orientiert sein können,

L¹ bis L⁵ unabhängig voneinander F, Cl, Br, I, CN, SF₅, CF₃, OCF₃,
 bevorzugt Cl oder F, wobei L³ alternativ auch H bedeuten
 kann,

Z¹, Z² bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine
 Einfachbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂O-,
 -OCH₂-, -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)S-, -SC(O)-, -CH₂-, -(CH₂)₂-,
 -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CF₂-, -CF₂-CF₂-, -CF₂-CH₂-, -CH₂-CF₂-,

-CH=CH-, -CF=CF-, -CF=CH-, -CH=CF-, -(CH₂)₃O-,
 -O(CH₂)₃-, -C≡C-, -O-, -S-, -C=N-, -N=C-, -N=N-, -N=N(O)-,
 -N(O)=N-, -N=C-C=N-,

5

Sp eine Abstandsgruppe oder eine Einfachbindung,

G -SO₂OR^V, -OP(O)(OR^V)₂, -PO(OR^V)₂, -C(OH)(PO(OR^V)₂)₂, -
 COOR^V, -Si(OR^V)₃,

10

R^V sekundäres oder tertiäres Alkyl mit 3 bis 20 C-Atomen

r und s unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,

15

wobei $r + s \leq 4$ ist, und

n 0 oder 1

20

bedeuten.

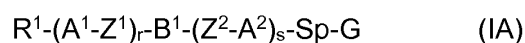
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat aus einem Material
 ausgewählt aus Glas, Metalloxid, Metallnitrid, Metalloxynitrid,
 25 Elementhalbleitern, Verbindungshalbleitern der Gruppen III-V,
 Verbindungshalbleitern der Gruppen II-VI, Metallen, sowie leitfähigen,
 oxidischen Materialien besteht.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Substrat aus einem
 Material ausgewählt aus den Elementhalbleitern Si, Ge, C, Sn, und
 Se, den Verbindungshalbleitern GaAs, InAs, InP, GaSb, TaN, TiN,
 MoN, WN und GaN, CdSe und ZnS, den Metallen Au, Ag, Cu, Al, W,
 Ta, Ti, Co, Mo, Pt, Ru und Mg, den leitfähigen oxidischen Materialien
 35 ITO, IGO, IGZO, AZO und FTO, oder aus Glas, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂,
 HfO₂, ZrO₂, Si₃N₄, TaN_x, TiN_x, TiN_xO_y, TaN_xO_y.

- 5 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei
 die Substratoberfläche eine aus einem vom Substrat verschiedenen
 Material bestehende Beschichtung aufweist.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Beschichtung der
 Substratoberfläche aus einem Oxid und/oder Nitrid eines oder
 mehrerer Metalle oder Halbmetalle besteht.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei
 das Lösungsmittel nach dem Aufbringen der Lösung auf ein Substrat
 mittels eines Inertgasstroms entfernt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei
 wenigstens einer der Schritte bei einem Druck unterhalb von
 1000 hPa erfolgt.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei
 das Aufbringen der Lösung auf ein Substrat durch
 Rotationsbeschichtung erfolgt.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Herstellung durch Abscheidung einer oder mehrerer
 Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 aus der Gasphase
 erfolgt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Abscheidung bei einem Druck
 von weniger als 500 hPa erfolgt.
- 35 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei
 n in Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, 1 bedeutet.

12. Bauteil zur Verwendung in einem elektronischen Bauelement
 enthaltend eine selbstorganisierte Monolage, ausgebildet und
 eingerichtet zur Einnahme zweier Schaltzustände, wobei das Bauteil
 nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1
 bis 11 hergestellt ist, mit der Maßgabe, daß die selbstorganisierte
 Monolage unter Verwendung einer oder mehrere Verbindungen der
 Formel IA hergestellt ist,
 wobei Formel IA wie folgt definiert ist:

10



wobei die auftretenden Gruppen und Parameter die in Anspruch 1
 angegebenen Bedeutungen haben.

15

13. Bauteil nach Anspruch 12, wobei die eine oder mehrere
 Verbindungen der Formel IA ausgewählt sind aus den Verbindungen
 der Formeln

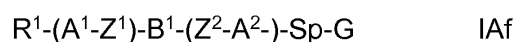
20



25



30



35

worin R^1 , A^1 , A^2 , B^1 , Z^1 , Z^2 , Sp und G die in Anspruch 1 angegebenen
 Bedeutungen haben.

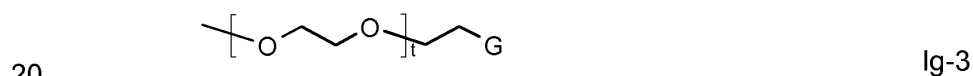
14. Bauteil nach Anspruch 12 oder 13, wobei das Material zur Herstellung der selbstorganisierten Monolage eine oder mehrere Verbindungen der Formel Ig

5 enthält,
 worin R^2 die in Anspruch 1 für R^1 angegebene Bedeutung hat und G die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

- 10 15. Bauteil nach Anspruch 14, wobei die eine oder mehrere Verbindungen der Formel Ig ausgewählt sind aus den Verbindungen der Formeln Ig-1 bis Ig-3



15 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_s\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-G}$ Ig-2



worin

G $-\text{PO}(\text{OR}^V)_2$ oder $-\text{SO}_2\text{OR}^V$, und

25 R^V sekundäres oder tertiäres Alkyl mit 3 bis 20 C-Atomen

r eine ganze Zahl von 1 bis 20,

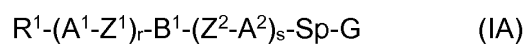
30 s eine ganze Zahl von 1 bis 18, und

t eine ganze Zahl von 1 bis 4
 bedeuten.

35

16. Verwendung des Bauteils nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15 in einem memristiven elektronischen Schaltelement.

- 5 17. Verbindung der Formel IA



- 10 worin die auftretenden Gruppen und Parameter die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

18. Verbindung der Formel I nach Anspruch 17, worin

- 15 G $-SO_2OR^V$, $-PO(OR^V)_2$, und

R^V einen Isopropyl- oder tert.-Butylrest bedeuten.

20

25

30

35