



Forschung an der Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie

Molekulare Untereinheiten der Silicium Kristallstruktur

Molecular substructures of the silicon crystal lattice

Neue Ansätze zur Herstellung elektronischer Schaltkreise

Es ist kaum zu glauben, dass die Erfindung des Transistors, der all die Wunder unserer heutigen Technologie erst möglich machte, kaum 50 Jahre her ist. Der Transistor und danach die integrierten Schaltkreise läuteten das Siliciumzeitalter ein. Silicium ist eigentlich der ideale Rohstoff schlechthin. Es steht in praktisch unbegrenzter Menge zur Verfügung und hat jene Halbleitereigenschaften, die für elektronische Bauelemente so wichtig sind. Zwei wichtige Industriezweige wurden auf der Basis dieses Elements aufgebaut.

Die Entwicklung der Mikroelektronik hin zu immer höheren Integrationsdichten wird durch Moore's law beschrieben. Diese empirische Regel beschreibt den Verlauf der Verdoppelung der Integrationsdichte integrierter Schaltkreise alle 12 bis 18 Monate. Eine simple Extrapolation von Moore's law zeigt, dass die heute verwendeten Ansätze zur Konstruktion von Schaltkreisen in absehbarer Zeit an ihre physikalischen Grenzen stoßen werden.

Aus diesem Szenario ergeben sich zahlreiche Forschungsansätze, die Alternativen zu den heute gängigen lithographischen Verfahren zur Produktion von Chips untersuchen. Einige dieser Studien befassen sich mit der Entwicklung von nano- oder molekularer Elektronik (im Gegensatz zur derzeitigen Festkörper-Elektronik). Mit der Entdeckung leitfähiger organischer Moleküle (Polymere) entstanden Konzepte sowohl von Speicherelementen, wie auch von logischen Schaltkreisen, die auf Nanotubes, Nanokristallen oder Molekülen basieren.

Siliciumhaltige Materialien

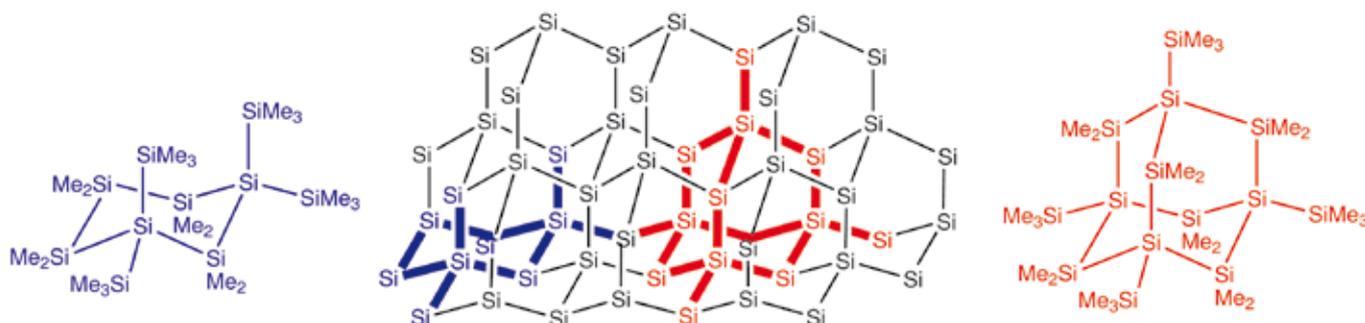
Neben den aus Kohlenstoff aufgebauten organischen Polymeren und nano-Tubes sind auch in diesem Zusammenhang Silicium enthaltende Bausteine interessant. Sowohl Silicium Nanowires, wie auch lange Ketten von verknüpften Siliciumatomen, sogenannte Polysilane sind bekannt. Zur Herstellung von Silicium Nanotubes oder Nanokristallen gibt es eine Reihe von Methoden - meist physikalischen Ursprungs - wie Abscheidungs- oder Extraktionprozesse. Aufgrund ihrer Natur liefern diese Methoden im Regelfall keine einheitlichen Produkte sondern eine bestimmte Größenverteilung der jeweiligen Verbindungsklasse. Kettenförmige Polysilane werden gängigerweise chemisch durch Um-

setzung von Diorganodichlorsilanen mit Alkalimetallen hergestellt. Auch dabei erhält man für gewöhnlich Verbindungen mit einer mehr oder minder großen Molmassenverteilung. Genau definierte Verbindungen höherer Dimensionalität wie zum Beispiel Schichten oder Gerüste sind chemisch bislang nicht gut zugänglich. Lediglich eine Reihe von Ringen, etwa vier-, fünf-, und sechsgliedrige Cyclosilane sind einigermaßen leicht zu synthetisieren. Trotzdem sind Polysilane interessante Verbindungen. Sie besitzen beispielsweise die Fähigkeit zur Delokalisierung von Bindungselektronen. Diese Eigenschaft, die mit teilweise starker UV-Absorption einher geht, kann man verwenden um einen Elektronentransfer entlang der Kette zu initiieren.

Siliciumcluster

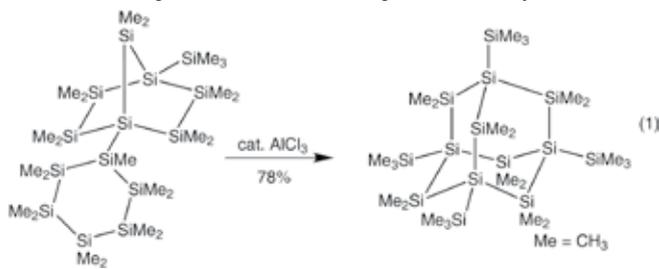
Unsere Arbeitsgruppe befasst sich nun seit einiger Zeit mit den Möglichkeiten kleine Siliciumcluster, wie etwa formale Bruchstücke des Siliciumkristallgitters synthetisch herzustellen. Die bekannten Polysilane kann man natürlich als eindimensionale Ausschnitte aus dem Kristallgitter interpretieren. Dementsprechend stellen cyclische oder schichtförmige Polysilane kleine zweidimensionale Ausschnitte dar. Während kettenförmige Polysilane und kleine Siliciumringe durch Umsetzung von Diorganodichlorsilanen mit Alkalimetallen hergestellt werden können, ist ein gezielter Aufbau mehrcyclischer Verbindungen auf diese Weise nur sehr eingeschränkt möglich.

Seit einigen Jahren befassen wir uns mit der gezielten Synthese von Polysilylanionen durch Abspaltung von Trimethylsilylgruppen mit Kaliumalkoholaten. Im Rahmen dieser Untersuchungen war es möglich die Anionen vergleichsweise komplexer Polysilane zu erhalten und aus diesen, noch größere Polysilane aufzubauen. Auf diese Weise gelingt es kettenförmige, cyclische und bicyclische Moleküle mit Siliciumgerüsten herzustellen. Ein interessanter Aspekt in unseren Untersuchungen ist der Vergleich der Eigenschaften von molekularen Polysilangerüsten mit elementarem Silicium. Dazu ist es erforderlich eine Reihe von Clustern verschiedener Größe miteinander zu vergleichen und die Annäherung der Eigenschaften an kristallines Silicium zu studieren. Erste Schritte in diese Richtung bestanden in der Herstellung sechsgliedriger Siliciumringe mit zusätzlichen Silylgruppen an einzelnen



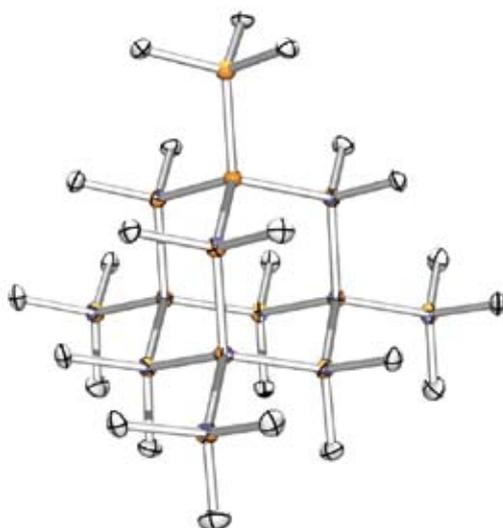
Schema 1: Schematische Darstellung des Siliciumkristallgitters (mitte) und von zwei synthetisch erzeugten molekularen Untereinheiten des Gitters.

Ringatomen. Diese Verbindungen sind einerseits Untereinheiten der Siliciumkristallstruktur, können aber auch benützt werden um in einem weiteren Syntheseschritt bicyclische Strukturen herzustellen. Der kleinste mögliche Ausschnitt des Silicium-Kristallgitters, welcher das Gitter in alle Raumrichtungen abbildet, ist in Analogie zum Diamantgitter die so genannte Adamantaneinheit. Dabei handelt es sich um ein ungespanntes tricyclisches Molekül. Diese Verbindung ist auch mit der von uns entwickelten Silylanionenchemie nicht einfach erhältlich, jedoch war es uns möglich eine strukturisomere Verbindung erhalten. Durch Umsetzung mit einer katalytischen Menge Aluminiumtrichlorid gelang es schließlich, das Isomer zur gewünschten Adamantanstruktur umzulagern (Gleichung 1). Das erhaltene Produkt ist in Schema 2 als Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu sehen.



Gleichung 1

Ein Grund, warum Silaadamantan in seinen Eigenschaften dem Silicium ähnlicher sein sollte, als andere Ausschnitte aus den Gitter, ist seine durch das tricyclische System gegebene Starrheit. Die Winkel zwischen den Siliciumatomen sollten denen im Si-Kristallgitter weitgehend gleichen. Der Grad, der schon erwähnten Eigenschaft der Polysilane, Bindungselektronen zu delocalisieren, ist abhängig von der Überlappung bestimmter Orbitale. Diese Überlappung sollte im Silaadamantan maximal sein. Diese Verbindung sollte also geeignet sein um einen ersten Überblick der physikalischen Eigenschaften der Klasse der Silaadamantane zu erhalten. Weiters soll vor allem die Funktionalisierung der Silaadamantane sowie die Synthese noch größerer Gerüstauschnitte des Siliciums untersucht werden. Die vier peripheren Trimethylsilylgruppen des tricyclischen Gerüsts sollten eine Überführung in eine anionische Verbindung ermöglichen. Eine derartige Verbindung würde



Schema 2: Molekülstruktur von Silaadamantan als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse

eine Derivatisierung sehr einfach möglich machen. Durch Einbringung bestimmter Fremdatome (z.B. Phosphor und Bor) an das Adamantangerüst soll der physikalische Prozess der Dotierung auf molekularem Niveau untersucht werden.

Auf dem Gebiet der Polysilan- und Siliciumclusterchemie sind wir im Moment eine der weltweit führenden Arbeitsgruppen. Publikationen in renommierten Fachzeitschriften wie im Journal of the American Chemical Society, in Angewandte Chemie und erst jüngst in Science belegen dies deutlich. Ermöglicht wurde diese Position nicht zuletzt durch den Aufbau der erforderlichen Infrastruktur innerhalb der letzten Jahre. Ohne den Einsatz von Inertgasgloveboxen und vor allem ohne exzessive Röntgenstrukturanalytik wäre Forschung auf diesem Niveau nicht möglich. Finanzielle Unterstützung unserer Forschung erfolgte hauptsächlich vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF). Im Rahmen eines Forschungsschwerpunktsprojekts (S7902) und vor im START-Projekt Y120 wurde Polysilylanionenchemie untersucht. Mittel aus diesen Projekten ermöglichten auch die Anschaffung mehrerer Gloveboxarbeitsplätze und vor allem eines state-of-the-art Einkristallröntgendiffraktometers. Seit 1.1.2006 befassen wir uns in einem weiteren FWF Projekt (P18538) hauptsächlich mit der Chemie der Silaadamantane.

Molecular substructures of the silicon crystal lattice

The development of micro-electronics toward higher integration densities of integrated circuits is described by Moore's law. A simple extrapolation to the future shows that the currently used technology for the fabrication of electronic memory and logic will soon reach physical frontiers. For a continuing improvement of processing speed new concepts need to be developed. One emerging area of research is that of nano- or molecular electronics. While so far there has been a concentration on carbon based polymers and nanotubes also silicon containing materials are of interest in this sense.

Our research group has focused over the last years on the chemistry of polysilylanions. This type of chemistry has allowed us to obtain precisely defined molecules with all-silicon backbones. One class of compounds we are especially interested in consists of molecules which represent substructures of the silicon crystal lattice. As crystalline silicon is the main raw material for all the wonders of contemporary consumer electronics it is a material of outstanding importance. The study of pieces of crystalline silicon at a molecular scale therefore may be a highly rewarding topic.

In recent studies we have described the synthesis of a number of differently substituted cyclohexasilane molecules. These compounds on one side represent substructures of the silicon crystal lattice but on the other hand can also be used for the construction of more extended substructures. Especially interesting was the case of silaadamantane which can be seen as possessing the three-dimensional structure of diamond (and silicon).

Access to the first isolated example of a sila-adamantane was obtained by a Lewis catalyzed rearrangement reaction of a structurally isomeric compound. As the molecular geometry in the silaadamantane is very similar to crystalline silicon the compound should be the ideal candidate for the comparison of properties of bulk crystalline silicon and molecular silicon clusters. Especially intriguing are the prospects of making derivatives of silaadamantane. The attachment of electron donating or electron accepting groups should alter the electronic properties profoundly.

Financial support for most of our research was provided by the Austrian Science Fund (FWF).