

# Chemie heute für Materialien von morgen

Von Mathias S. Wickleder

Die Entwicklung neuer Materialien ist ein komplexer Prozess, der nur interdisziplinär durchführbar ist. Dementsprechend finden sich unter dem Dach der Materialwissenschaften unterschiedliche Fächer zusammen, wie die physikalischen Disziplinen, die Ingenieurwissenschaften und die Chemie. Letztere ist gewissermaßen das Fundament der Materialwissenschaft, zumal nur die Entwicklung und Optimierung chemischer Synthesen zu neuen Verbindungen und damit neuen Materialien führen können. Das Zusammenspiel unterschiedlicher Disziplinen bei der Entwicklung eines neuen Materials wird anhand eines interdisziplinären Projekts der Physikalischen Chemie (Prof. Dr. Katharina Al-Shamery), Technischen Informatik – Mikrorobotik und Regelungstechnik (AMIR) (Prof. Dr. Sergej Fatikow) und Anorganischen Chemie (Prof. Dr. Mathias S. Wickleder) illustriert.

The development of new materials is a complex interdisciplinary process. Thus, the research field of material science includes different disciplines, such as various aspects of physics, engineering sciences, and chemistry. The latter is certainly the foundation of material sciences because only the development and optimization of chemical synthesis leads to new compounds and, finally, to new materials. The interaction of different disciplines for the development of a new material will be illustrated using an interdisciplinary project that combines Physical Chemistry (Prof. Dr. Katharina Al-Shamery), Technical Informatics – Micro-robotics and Control Engineering (AMIR, Prof. Dr. Sergej Fatikow), and Inorganic Chemistry (Prof. Dr. Mathias S. Wickleder).



Das begehrte Edelmetall Gold: Die Chemie nutzt es zur Herstellung neuer Materialien.

Die Entwicklung neuer Materialien ist die Voraussetzung für die Lösung vieler aktueller Probleme. Ein effektiver Klimaschutz durch die Nutzung regenerativer Energien oder eine effiziente und nachhaltige Stoffwirtschaft sind nur zu realisieren, wenn geeignete Materialien, etwa zur Energiewandlung und -speicherung oder zur effizienten und ressourcenschonenden Produktion, zur Verfügung stehen. Der Synthese und Charakterisierung neuer chemischer Verbindungen kommt damit eine zentrale Bedeutung zu, denn sie sind die Materialien von morgen. Ein schönes Beispiel, um diese Bedeutung zu verdeutlichen, kommt aus dem Bereich der Goldchemie. Das Element Gold gehört zusammen mit den Metallen Silber und Kupfer zu den sogenannten Münzmetallen. Von den drei Metallen zeichnen sich Gold und Silber durch eine sehr große chemische Beständigkeit aus, d.h., sie zeigen wenig Neigung, mit anderen Elementen Verbindungen einzugehen. Aufgrund dieser Eigenschaft zählt man die beiden Elemente zur Gruppe der Edelmetalle, die durch die Platinmetalle Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin vervollständigt wird. Die Beständigkeit der Metalle gegenüber äußeren Einflüs-

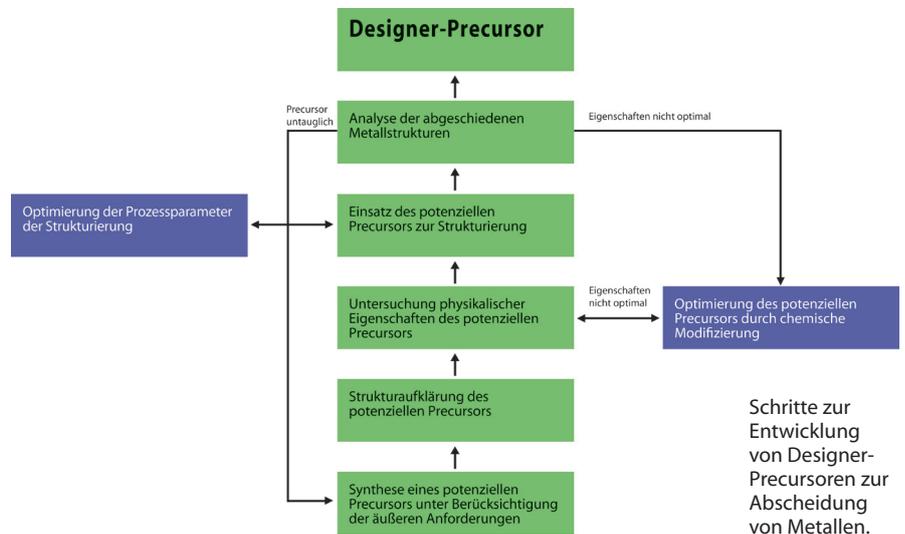
sen wie Luftsauerstoff macht diese Elemente äußerst interessant für Anwendungen, z.B. in der Schmuckindustrie, der Medizin und der Elektronik. Trotz dieser Trägheit sind die Edelmetalle jedoch nicht vollständig unreaktiv, und seit langem weiß man, dass ihre Reaktivität vor allem auch eine Frage der zur Verfügung stehenden Oberfläche ist. Diese ist immer dann besonders groß, wenn das Volumen der einzelnen Metallpartikel klein ist. Sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser im Nanometerbereich ( $10^{-9}$  m) werden Nanopartikel genannt, und ihre definierte Erzeugung und Anwendung ist ein hochaktuelles Forschungsfeld. Ihre bekannteste Anwendung finden Nanopartikel der Platinmetalle in Kfz-Katalysatoren, in denen sie auf eine poröse Keramik, z.B. Aluminiumoxid, aufgebracht sind. Vor ca. 15 Jahren wurde eine ausgeprägte katalytische Aktivität auch für Gold nachgewiesen. Damit hat die Goldchemie eine Renaissance erlebt, zumal Verbindungen benötigt wurden, die zur Herstellung katalytisch aktiver Goldpartikel geeignet sind. Diese Chemie zielt auf die Synthese von Verbindungen ab, aus denen die gewünschten Goldpartikel durch Erhitzen erzeugt werden.

Man nennt solche Verbindungen, aus denen die eigentlichen Zielprodukte in einem letzten Prozessschritt freigesetzt werden, Precursoren (d.h. Vorläuferverbindungen).

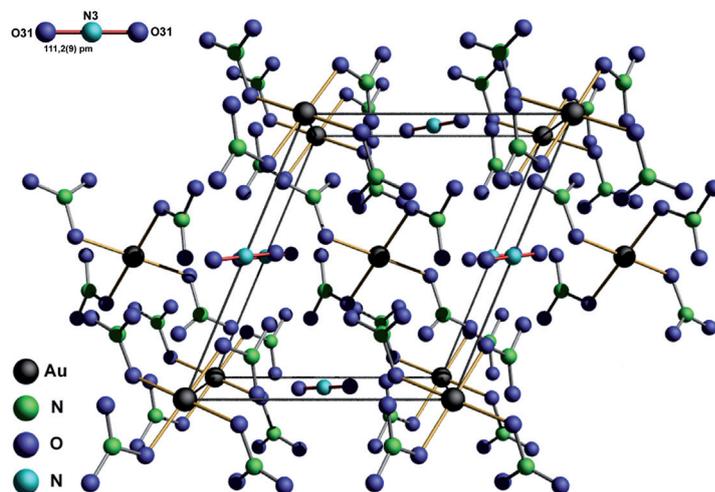
## Precursor zur Abscheidung von Edelmetallen

Precursoren werden sehr häufig zur Abscheidung von definierten Edelmetallstrukturen eingesetzt. Ihre Zersetzung kann thermisch induziert werden, aber auch durch den Einsatz geeigneter Strahlung. Die Verwendung von Edelmetallprecursoren ist nicht auf die Erzeugung von Nanopartikeln beschränkt, sondern ermöglicht auch den Aufbau definierter metallischer Strukturen, z.B. die Abscheidung von Metallschichten oder Leiterbahnen für die Elektronik. Auch hierbei ist das Ziel, die Metallstrukturen in sehr kleinen Dimensionen zu erzeugen, um so die Voraussetzung für die weitere Miniaturisierung elektronischer Bauteile zu schaffen. Den Precursoren kommt dabei eine entscheidende Bedeutung zu: Sie müssen chemisch so beschaffen sein, dass sich aus ihnen die gewünschten Metallstrukturen erzeugen lassen, und sie müssen darüber hinaus prozessierbar sein, d.h. sie müssen die notwendigen Verfahrensschritte unverändert überstehen. Je nach angestrebter Anwendung müssen deshalb spezielle maßgeschneiderte Precursoren entwickelt werden.

Das prinzipielle Vorgehen ist, dass zunächst anforderungsorientiert ein potenzieller Precursor synthetisiert wird. Dieser wird anschließend strukturell charakterisiert und auf seine physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Strukturaufklärung gelingt mit hoher Genauigkeit mit Hilfe röntgenographischer Methoden. Sie erlaubt eine detaillierte Analyse der Atomanordnung in einer Verbindung und ist damit Voraussetzung zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften. Insbesondere das Zersetzungsverhalten von Precursoren bei thermischer Behandlung und bei Einwirken von Strahlung ist dabei von Interesse. Ein Metallprecursor sollte möglichst ohne hohen energetischen Aufwand und ohne Bildung unerwünschter Nebenprodukte zum Metall zersetzt werden können. Wenn die Struktur und die relevanten Eigenschaften des Precursors geklärt sind, wird im nächsten Schritt seine Tauglichkeit zur Erzeugung definierter Metallstrukturen untersucht. Die so erhaltenen Strukturen und ihre Eigenschaften werden analysiert und interpretiert. Sie geben wichtige Hinweise, wie der Ab-



Schritte zur Entwicklung von Designer-Precursoren zur Abscheidung von Metallen.



Struktur des Goldprecursors  $(\text{NO}_3)_4[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Die Verbindung zeigt einen ionischen Aufbau mit komplexen  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Anionen, zwischen denen sich dreiatomige, lineare  $\text{NO}_3^+$ -Kationen (l.o.) befinden.

bauprozess und der Precursor hinsichtlich seiner chemischen Konstitution optimiert werden müssen. Am Ende des Optimierungsprozesses steht eine auf die geplante Anwendung zugeschnittene Verbindung, ein so genannter Designer-Precursor.

## Designer-Precursor zum Schreiben von Goldstrukturen

Das Ziel unseres aktuellen interdisziplinären Forschungsprojekts ist die Entwicklung eines Designer-Precursors, der die Abscheidung von elementarem Gold auf unterschiedlichen Oberflächen ermöglicht. An den Precursor werden dabei folgende Anforderungen gestellt:

- Die Verbindung darf die Elemente Kohlenstoff (C) und Chlor (Cl) nicht enthalten, um Verunreinigungen des abgeschiedenen Goldes mit diesen Elementen auszuschlie-

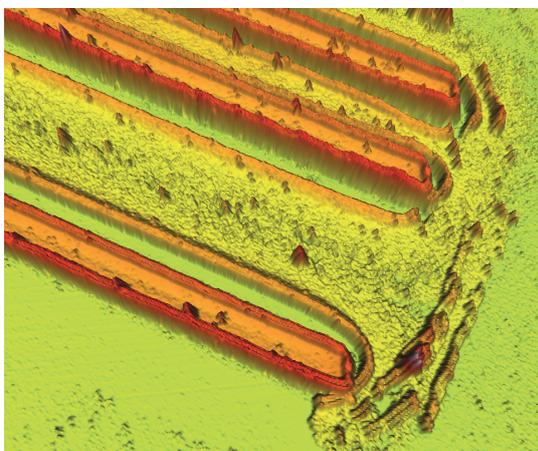
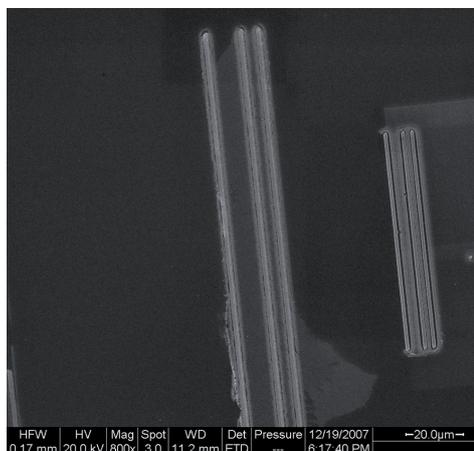
ßen. Diese Elemente verändern wichtige physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Leitfähigkeit oder die mechanische Festigkeit.

- Der Precursor muss in geeigneten Lösungsmitteln löslich sein, um das Aufbringen auf die zu strukturierenden Oberflächen zu ermöglichen. Die ist eine wichtige Anforderung an die Prozessierbarkeit.

- Die Zersetzung des Precursors soll bei niedriger Temperatur oder durch Einsatz eines Elektronenstrahls möglich sein. Auf diese Weise können Abscheidungen auf unterschiedliche Weise initiiert werden.

- Die neben dem Gold entstehenden Abbauprodukte sollen leicht flüchtig sein, d.h. sich leicht entfernen lassen.

Unter diesen Vorgaben bieten sich aus chemischer Sicht Nitrate des Goldes an. Nitrate sind Salze der Salpetersäure und für ihre



Links: In eine Schicht des in  $N_2O_5$  gelösten Precursors auf einem Siliciumwafer werden mit einem Elektronenstrahl Goldstrukturen „geschrieben“.  
Rechts: Nach dem Entfernen des Precursors bleiben auf der Oberfläche Goldlamellen zurück. Die Analyse der Form der abgeschiedenen Strukturen lässt Rückschlüsse auf den Abscheidungsmechanismus zu.

leichte Zersetzbarkeit unter Bildung gasförmiger Stickoxide ( $NO$ ,  $NO_2$ ) bekannt. Aufgrund des edlen Charakters des Goldes ist die Synthese von Goldnitraten allerdings nicht trivial und dementsprechend wenig ist über diese Verbindungen bekannt. Uns gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung von  $(NH_4)[Au(NO_3)_4]$ , einer salzartigen Verbindung, die neben der nitrathaltigen Baueinheit  $[Au(NO_3)_4]$  Ammoniumionen,  $NH_4^+$ , enthält. Die Verbindung erschien ideal, zumal thermoanalytische Untersuchungen niedrige Zersetzungstemperaturen und gasförmige Abbauprodukte wie Stickoxide und Stickstoff ergaben. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Verbindung nicht unzersetzt in Lösung geht, so dass der Precursor nicht auf Oberflächen aufgebracht werden kann. Der Precursor wurde daher in der Optimierungsphase chemisch modifiziert, indem die  $NH_4^+$ -Ionen durch  $NO_2^+$ -Ionen unter Bildung der neuen Verbindung  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$  ersetzt wurden. Die Verbindung wird erhalten, wenn elementares Gold mit dem äußerst starken Oxidationsmittel  $N_2O_5$  umgesetzt wird. Das Oxidationsmittel wird durch Entwässerung von Salpetersäure bei gleichzeitigem Einwirken von Ozon gewonnen. Der besondere Vorteil der Verbindung  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$  ist ihre Löslichkeit in flüssigem  $N_2O_5$ , d.h. der Reaktionspartner fungiert gleichzeitig als Lösungsmittel. So kann in einem Schritt der Precursor dargestellt und gelöst werden.

Die Lösung kann dann im zweiten Schritt direkt auf die zu strukturierende Oberfläche, z.B. einen Siliciumwafer, aufgebracht werden. Die Erzeugung der Goldstrukturen erfolgt nun dadurch, dass die Precursorschicht dem Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskopes ausgesetzt wird. Überall dort, wo der

Elektronenstrahl auf die Precursorschicht trifft, wird Gold abgeschieden, d.h. der Elektronenstrahl „schreibt“ die Goldstrukturen in die Precursorschicht. Der nicht umgesetzte Precursor wird anschließend mit Salpetersäure abgewaschen. Die besondere Eleganz des Verfahrens resultiert aus der Möglichkeit, ganz unterschiedliche Strukturen erzeugen zu können und aus der Effizienz des Prozesses, der mit nur drei Prozessschritten auskommt.

## Ausblick und Resümee

Um das beschriebene Verfahren in eine Anwendung zu überführen, werden weitere Untersuchungen durchgeführt, die Erkenntnisse zur Optimierung des Prozesses liefern. Hierzu gehört vor allem die Aufklärung des Abbaumechanismus, der zur Abscheidung des Goldes führt. Darüber hinaus müssen die Prozessparameter, wie die Schichtdicke und die Konzentration des aufgetragenen Precursors und die Energie des eingesetzten Elektronenstrahls optimiert werden. Und schließlich müssen die Eigenschaften der abgeschiedenen Goldstrukturen untersucht werden, um Aussagen über ihre möglichen Einsatzgebiete treffen zu können. Das Potenzial des Verfahrens ist immens. Es erlaubt die Erzeugung niedrig dimensionierter Goldstrukturen auf effizientem Weg und damit die Miniaturisierung elektronischer Bauteile. Diese Miniaturisierung kann prinzipiell bis in den Nanometerbereich erfolgen, so dass das Verfahren erhebliche Relevanz für die Nanotechnologie hat. Die Generalisierbarkeit des Verfahrens wäre daher wünschenswert. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage, ob sich ähnliche Nitrate auch zur Abscheidung anderer Edelmetalle nutzen lassen. Hier ist dann zunächst wie-

der die Chemie am Zug, indem sie einen präparativen Zugang zu den entsprechenden Verbindungen entwickelt.

Das vorgestellte Beispiel zur Entwicklung eines neuen Goldprecursors verdeutlicht, dass der Schlüsselschritt bei der Materialentwicklung die chemische Synthese neuer Verbindungen und die gezielte Modifizierung bekannter Verbindungen ist. Die Vielfalt chemischer Verbindungen ist der Garant dafür, dass immer bessere Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften entwickelt werden können. Ein detailliertes Verständnis der Materialeigenschaften und vor allem die Überführung eines prinzipiell durchführbaren Verfahrens in eine Anwendung gelingen jedoch nur durch interdisziplinäres Arbeiten.

## Der Autor



Prof. Dr. Mathias S. Wickleder ist seit 2004 Hochschullehrer für Anorganische Funktionsmaterialien am Institut für Reine und Angewandte Chemie an der Universität Oldenburg. Er studierte Chemie an der Universität Hannover und habilitierte sich nach einem Forschungsaufenthalt in Bern (Schweiz) im Jahr 2000 in Köln. Bevor er den Ruf nach Oldenburg erhielt, nahm er die zweijährige Vertretung der Professur wahr. Seine Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Festkörper- und Koordinationschemie und umfassen die Syntheseentwicklung funktionaler Materialien mit Oxoanionen und die Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser Verbindungen.