

Replikatformen mit einer Polysiloxan-Gußform  
lieferte diese gemusterte Mikrostruktur.

## Softlithographie

**Younan Xia und George M. Whitesides\***

Die Erzeugung mikroskopisch kleiner Strukturen – die Mikrofabrikation – ist für viele moderne Wissenschaften und Techniken essentiell; sie unterstützt die Informationstechnologie und durchdringt die Gesellschaft durch ihre Rolle in der Mikro- und Optoelektronik. Die in der Mikrofabrikation erforderliche Mustererzeugung wird gewöhnlich mit Hilfe der Photolithographie ausgeführt. Obwohl es schwierig ist, eine andere Technik mit größerem Einfluß zu finden, zeigt die Photolithographie einige Nachteile. Die Größe der Strukturen, die sie erzeugen kann, ist durch Beugungseffekte begrenzt, und die hochenergetische Strahlung, die für die kleinsten Strukturen benötigt wird, erfordert aufwendige Anlagen und Verfahren. Photolithographie ist kostspielig, kann nicht

einfach auf nichtebene Oberflächen übertragen werden, lässt nur geringe Variationen bei den verwendeten Materialien zu und ermöglicht fast keine gezielte Steuerung der Chemie an den strukturierten Oberflächen, besonders der komplexer organischer funktioneller Gruppen, wie sie in der Chemie, Biochemie und Biologie auftreten. Unser Ziel war es, alternative, nichtphotolithographische Mikrofabrikationsmethoden zu entwickeln, die die Photolithographie ergänzen. Idealerweise sollten diese Techniken die durch Beugungseffekte hervorgerufenen Grenzen der Photolithographie umgehen, dreidimensionale Strukturen ermöglichen, eine große Spannbreite an Materialien und Oberflächenchemie erlauben, geringe Kosten und experimentellen Aufwand verur-

sachen und für Molekülwissenschaftler zugänglich sein. Wir haben eine Reihe solcher Methoden entwickelt und nennen sie „Softlithographie“, da sie alle ein gemeinsames Merkmal haben: Sie verwenden ein strukturiertes Elastomer als Maske, Stempel oder Gußform. Wir beschreiben diese Technik hier und geben einen Überblick über ihre Fähigkeit, hochauflöste Muster und Strukturen in einer Größenordnung von ca. 30 nm bis 500 µm in Systemen zu erzeugen, bei denen dies wegen der Topologie, den Material- oder molekularen Eigenschaften durch Photolithographie nicht (oder nicht einfach) möglich ist.

**Stichwörter:** Elastomere • Lithographie • Materialwissenschaften • Mustererzeugung • Selbstorganisation

### 1. Einleitung

Die Fähigkeit, kleine Strukturen zu erzeugen, ist grundlegend für die moderne Wissenschaft und Technik. Es gibt vieles, was durch die Schaffung neuer Mikrostruktursysteme oder durch die Verkleinerung bestehender Strukturen realisiert werden könnte.<sup>[1]</sup> Die augenfälligsten Beispiele sind in der Mikroelektronik zu finden, in der „kleiner“ seit der Erfindung des Transistors im Jahre 1947<sup>[2]</sup> gleichbedeutend mit besser ist – kostengünstiger, mehr Komponenten pro Chip, schnellere Operationen, höhere Leistungsfähigkeit und geringerer Energieverbrauch. Daneben treten viele interessante neue Phänomene im Nanometerbereich auf, darunter elektronische Prozesse wie der Größenquantisierungseffekt,<sup>[3]</sup> die Coulomb-Blockade<sup>[4]</sup> und das Tunneln einzelner Elektronen.<sup>[4]</sup>

[\*] Prof. G. M. Whitesides, Dr. Y. Xia  
Department of Chemistry and Chemical Biology  
Harvard University  
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)  
Telefax: Int. + 617/495-9857  
E-mail: gwhitesides@gmwgroup.harvard.edu

Die Mikrofabrikation hat ihren Ursprung in der Mikroelektronik und wird in der näheren Zukunft die Grundlage für Mikroprozessoren, Speicher und andere mikroelektronische Geräte, die die Informationstechnologie unterstützen, bilden. Sie hat aber auch in anderen Gebieten als der Mikroelektronik wachsenden Einfluß (Abb. 1).<sup>[5-9]</sup> Miniaturisierung und Integration einer Reihe von Geräten führten zu deren Portabilität, zur Reduktion des Zeitbedarfes, der Kosten, der Reagentienmenge, der Probengröße und des Energieverbrauches sowie zu Verbesserungen bei Detektionsgrenzen und neuen Funktionsweisen.

Die Photolithographie ist das erfolgreichste Verfahren in der Mikrofabrikation.<sup>[10]</sup> Sie ist seit ihrer Erfindung im Jahr 1959 das Arbeitspferd der Halbleiterindustrie: Im wesentlichen werden heute alle integrierten Schaltungen auf diese Art hergestellt. Die gegenwärtig zur Herstellung von Mikroelektronikstrukturen angewendeten photolithographischen Techniken basieren auf einem Projektionssystem (üblicherweise Stepper genannt), bei dem das Abbild einer Maske mit einer Linse hoher Apertur verkleinert und auf einen dünnen Film, eine durch Aufschleudern auf einen Wafer aufgebrachte

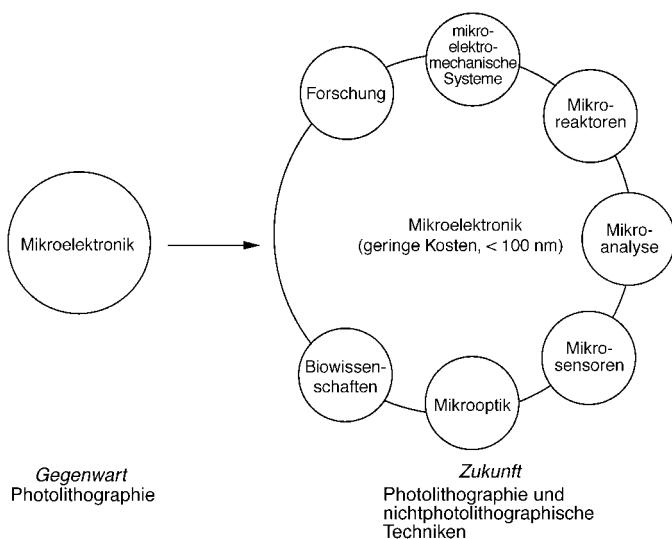


Abb. 1. Die Mikrofertigung ist heute vor allem für die Mikroelektronik wichtig und basiert auf der Photolithographie, die jedoch auch Nachteile hat. 1) Der Wunsch, die „100-nm-Grenze“ zu überwinden – ein kritischer Punkt beim Verkleinern von Strukturen, der durch eine Kombination von Beugungslimitierung bei der Bildprojektion und Mangel an Linsen, die im Wellenlängenbereich  $< 160$  nm noch transparent sind, zustande kommt – kollidiert wegen der damit verbundenen enorm steigenden Kosten mit der Notwendigkeit, die Kosten zu senken. 2) Eine Ausweitung der Mikrofertigung auf neue Mikrosystemtypen (rechts), für die die Photolithographie nicht immer die beste Option ist, wird nach neuen Techniken der Mustererzeugung verlangen. 3) Bei den meisten Anwendungen spielen die Kosten eine zentrale Rolle.

Photoresistschicht, projiziert wird. Die Auflösung  $R$  des Steppers wird durch die Beugung gemäß der Rayleigh-Gleichung (1) begrenzt,<sup>[10a]</sup> wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, NA die Apertur des Linsensystems

$$R = k_1 \lambda / \text{NA} \quad (1)$$

und  $k_1$  eine vom Photoresist abhängige Konstante ist. Obwohl die durch Beugungseffekte bedingte Grenze theoretisch durch  $\lambda/2$  gegeben ist, liegt das erreichbare Minimum der Strukturgröße ungefähr im Bereich der Wellenlänge  $\lambda$  des verwendeten Lichtes. Daher werden bei der Photolithographie Lichtquellen mit immer kürzerer Wellenlänge eingesetzt, um kleinere Strukturen erzeugen zu können (Tabelle 1).<sup>[10c]</sup> Je kleiner die Strukturen werden, desto schwieriger wird daher ihre Herstellung, und damit steigt ihr Preis.

Ende der sechziger/Anfang der siebziger Jahre sagte Gordon Moore, der Gründer von Fairchild Semiconductor und Intel, vorher, daß sich etwa alle 18 Monate die Zahl der Transistoren in einer integrierten Schaltung verdoppeln werde. Diese Vorhersage wurde später als das Gesetz von Moore bekannt. In den letzten drei Jahrzehnten folgten dank der ständigen Weiterentwicklungen in der Photolithographie, die ungefähr alle drei Jahre eine Halbierung der Abbildungsgröße ermöglichen (Tabelle 1), viele Trends in der Halbleiterindustrie diesem Gesetz (Abb. 2). Es ist anzunehmen, daß in der Zukunft Strukturen von ca. 100 nm Größe durch Weiterentwicklungen der Maske/Photoresist-Technik und den Einsatz energiereicher UV-Strahlung optisch hergestellt werden können.<sup>[10d]</sup> Dagegen wird nach allgemeiner Auffassung eine noch weitere Verkleinerung der Strukturen wegen auftretender Beugungseffekte und der Absorption durch Linsen- und Maskenträgermaterialien nicht möglich sein. Wenn das Gesetz von Moore in Größenbereiche kleiner 100 nm ausgeweitet werden soll, müssen neue Methoden entwickelt werden. Hochentwickelte lithographische Techniken werden gegenwärtig für diesen Einsatz getestet, darunter Lithographie mit extremer Vakuum-UV(EUV)-Strahlung und weicher Röntgen-Strahlung, Schreiben mit einem Elektronenstrahl oder einem fokussierten Ionenstrahl und Proximallithographie.<sup>[11, 12]</sup> Diese Methoden sind in der Lage, sehr kleine Strukturen zu erzeugen, aber ihre Entwicklung zu

*Younan Xia wurde 1965 in Jiangsu, China, geboren. Er graduierte (BSc) 1987 von der University of Science and Technology of China und war dann vier Jahre am Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica. 1991 kam er in die Vereinigten Staaten und erhielt 1993 seinen MSc von der University of Pennsylvania (bei A. G. MacDiarmid). Er promovierte 1996 an der Harvard University im Arbeitskreis von Professor G. M. Whitesides. Zur Zeit ist er Assistant Professor of Chemistry an der University of Washington in Seattle. Seine Forschungsinteressen umfassen Mikro- und Nanofertigung, selbstorganisierende Monoschichten, anorganische funktionale Materialien, Nanomaterialien, leitende Polymere, mikroanalytische Systeme, mikroelektromechanische Systeme und neuartige Bauteile für Optik, Optoelektronik und Bildschirme.*

*George M. Whitesides wurde 1939 in Louisville, Kentucky, USA, geboren. 1960 erhielt er den AB-Abschluß an der Harvard University und promovierte 1964 am California Institute of Technology (bei J. D. Roberts). Er war von 1963 bis 1982 Fakultätsmitglied des Massachusetts Institute of Technology. Danach wechselte er an das Department of Chemistry der Harvard University, dessen Leiter er 1986–1989 war. Jetzt ist er Mallinckrodt Professor of Chemistry. Zu seinen gegenwärtigen Forschungsinteressen zählen Biochemie, Oberflächenchemie, Materialwissenschaften, molekulare Virologie, Optik, Selbstorganisation, Bioanalytische Chemie, mikroelektromechanische Systeme und mikrofluide Systeme.*



Y. Xia



G. M. Whitesides

Tabelle 1. Jüngere Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft der Halbleitertechnik.<sup>[10c, 12]</sup>

Jahr	lithographische Methode	Auflösung [nm] <sup>[a]</sup>	Bits (DRAM) <sup>[b]</sup>
<i>Photolithographie (<math>\lambda</math> [nm])</i>			
1992	UV (436), <i>g</i> -Linie der Hg-Lampe	500	16 M
1995	UV-A (365), <i>i</i> -Linie der Hg-Lampe	350	64 M
1998	UV-C (248), KrF-Excimerlaser	250	256 M
2001	Vakuum-UV (193), ArF-Excimerlaser	180	1 G
2004	Vakuum-UV (157), F <sub>2</sub> -Excimerlaser	120	4 G
2007	Vakuum-UV (126), Dimerentladung des Argonlasers	100	16 G
2010	<i>fortgeschrittenen Lithographie</i>	< 100 <sup>[c]</sup>	> 16 G
extremes Vakuum-UV (13 nm) weiche Röntgen-Strahlung (6–40 nm) fokussierter Ionenstrahl (FIB) Elektronenstrahlschreiber proximallithographische Methoden			

[a] Die Größe der kleinsten Struktureinheiten, die erzeugt werden können. [b] Die Größe einer Dynamic-Random-Access-Memory(DRAM)-Einheit. [c] Diese Techniken befinden sich in einem frühen Entwicklungsstadium, und die Größe der kleinsten Struktureinheiten, die wirtschaftlich erzeugt werden können, ist noch unklar.

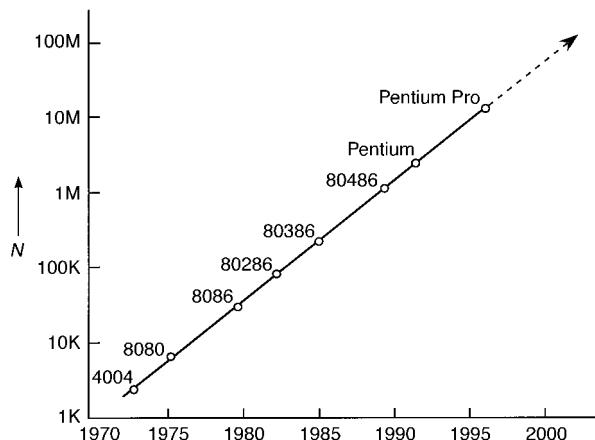


Abb. 2. Der durch das Gesetz von Moore beschriebene Integrationstrend und wie er durch die Intel-Mikroprozessoren für die Zeit seit 1973 eingehalten wurde.<sup>[2b,c]</sup>  $N$  = Zahl der Transistoren pro Chip. Diese Abbildung spiegelt den generellen Trend bei der durch Mikrolithographie erreichten Miniaturisierung wider, d.h., sie gilt entsprechend für andere Bauteile, z.B. RAMs, DRAMs und Motorola-Mikroprozessoren.

praktisch anwendbaren, kommerziellen Methoden mit geringen Kosten und hohem Durchsatz erfordert noch große Erfindungsgabe: EUV- und Röntgen-Techniken zum Beispiel benötigen möglicherweise eine reflektive Optik.<sup>[10d]</sup>

Die immer weitere Verkleinerung der Strukturen zu Größenordnungen von 100 nm birgt neue technische Herausforderungen für die Lithographie, aber sogar für die Mikrofertigung im Größenbereich von  $\mu\text{m}$  ist in vielen Fällen die Photolithographie nicht die einzige und/oder beste Methode. So ist sie sowohl finanziell als auch arbeitstechnisch aufwendig und daher für die Anwendung durch Chemiker, Biologen und Materialwissenschaftler kaum geeignet, kann nicht einfach auf nichtebenen Oberflächen angewendet werden,<sup>[13]</sup> ist sehr ineffektiv in der Erzeugung dreidimensionaler Strukturen,<sup>[11a]</sup> nur eingeschränkt für die Einführung von spezifischen chemischen Funktionalitäten geeignet, direkt nur bei einer begrenzten Anzahl von Materialien, die als Photoresiste

verwendet werden,<sup>[14]</sup> anwendbar, und sie ist zwar gut für Halbleiter, aber nicht unbedingt für Gläser, Kunststoff, Keramik oder Kohlenstoffmaterialien geeignet. Diese Einschränkungen erfordern alternative Techniken für die Mikrofertigung. Die Entwicklung praktikabler Techniken zur Erzeugung von Strukturen kleiner 100 nm mit einer Vielzahl von Materialien ist derzeit eine der größten technischen Herausforderungen in bezug auf die Mikrofertigung.<sup>[11, 12]</sup>

Es wurde bereits eine Anzahl nichtlithographischer Techniken für die Erzeugung (und in einigen Fällen auch technische Herstellung) qualitativ hochwertiger Mikro- und Nanostrukturen entwickelt (Tabelle 2).<sup>[15–38]</sup> Diese Übersicht

Tabelle 2. Nichtphotolithographische Methoden für die Mikro- und Nanoherstellung.

Methode	Auflösung <sup>[a]</sup>	Lit.
Injectionsformen	10 nm	[15, 16]
Prägen (Imprinting)	25 nm	[17, 18]
Abdruckformen	50 nm	[19, 20]
Laserablation	70 nm	[21, 22]
mikromaschinelle Herstellung mit einer Nadelspitze	100 nm	[23]
laserinduzierte Abscheidung	1 $\mu\text{m}$	[24]
elektrochemische mikromaschinelle Herstellung	1 $\mu\text{m}$	[25]
Silberhalogenid-Photographie	5 $\mu\text{m}$	[26]
Hochdruck	20 $\mu\text{m}$	[27]
Siebdruck	20 $\mu\text{m}$	[28]
Tintenstrahldruck	50 $\mu\text{m}$	[29, 30]
Elektrophotographie (Xerographie)	50 $\mu\text{m}$	[31]
Stereolithographie	100 $\mu\text{m}$	[32]
<i>Softlithographie</i>		[33]
Mikrokontakt-Drucken ( $\mu\text{CP}$ )	35 nm	[34, 84f]
Replikatformen (REM)	30 nm	[35]
Mikrotransferformen ( $\mu\text{TM}$ )	1 $\mu\text{m}$	[36]
Mikroformen in Kapillaren (MIMIC)	1 $\mu\text{m}$	[37]
lösungsmittelunterstütztes Mikroformen (SAMIM)	60 nm	[38]

[a] Die laterale Dimension der kleinsten Strukturen, die bisher erzeugt wurden. Diese Zahlen repräsentieren kein ultimatives Limit.

wird sich auf die von uns entwickelten Techniken konzentrieren: Mikrokontakt-Drucken,<sup>[34]</sup> Replikatformen,<sup>[35]</sup> Mikrotransferformen,<sup>[36]</sup> Mikroformen in Kapillaren<sup>[37]</sup> und lösungsmittelunterstütztes Mikroformen.<sup>[38]</sup> Zusammenfassend haben wir diese Techniken als „Softlithographie“ bezeichnet,<sup>[33]</sup> da bei jeder ein Stempel oder eine Gußform aus einem Elastomer das Schlüsselement für die Übertragung der Struktur auf das Substrat ist und – allgemeiner betrachtet – eher flexible organische Moleküle und Materialien als die starren anorganischen Materialien verwendet werden, die gewöhnlich bei der Herstellung von mikroelektronischen Systemen eingesetzt werden (Tabelle 3).

Softlithographie erzeugt Mikrostrukturen in selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) sowohl durch Mikrokontakt-Drucken als auch durch Prägen<sup>[17, 18]</sup> und Replikatformen.<sup>[19, 20]</sup> Abbildung 3 zeigt die generelle Vorgehensweise zur Softlithographie am Beispiel einer Technik, die wir „schnelle Prototypenherstellung“ nennen und deren Teilschritte wir im Abschnitt 2.5 beschreiben. Die Stärke der Softlithographie liegt eher in der Reproduktion als in der Vorlagenherstellung, aber dank der schnellen Prototypenherstellung und der

Tabelle 3. Vergleich von Photolithographie und Softlithographie.

	Photolithographie	Softlithographie
Definition der Muster	rigide Photomaske (Cr-Muster auf einer Quarzplatte als Träger)	elastomere Stempel oder Gußformen (PDMS-Block mit Reliefstrukturen auf der Oberfläche)
Materialien, die direkt bedruckt werden können	Photoresiste (Polymere mit photosensitiven Additiven)	Photoresiste <sup>[e]</sup>
	SAMs	SAMs <sup>[a]</sup> nichtsensibilisierte Polymere <sup>[b-c]</sup> (Epoxidharze, PU, PMMA, ABS, CA, PS, PE, PVC) <sup>[f]</sup> Polymervorläufer <sup>[c,d]</sup> (für Kohlenstoffmaterialien und Keramiken) Polymerkugelchen <sup>[d]</sup> leitende Polymere <sup>[d]</sup> kolloidale Materialien <sup>[a,d]</sup> Sol-Gel-Materialien <sup>[c,d]</sup> organische und anorganische Salze <sup>[d]</sup> biologische Makromoleküle <sup>[d]</sup> vgl. Tabelle 2
derzeitige Grenzen der Auflösung	ca. 250 nm	ca. 100 nm (?)
kleinste Strukturen:		10(?) – 100 nm

[a]  $\mu$ CP. [b] REM. [c]  $\mu$ TM. [d] MIMIC. [e] SAMIM. [f] PU: Polyurethan; PMMA: Poly(methylmethacrylat); ABS: Poly(acrylnitril-butadien-styrol); CA: Celluloseacetat; PS: Polystyrol; PE: Polyethylen; PVC: Polyvinylchlorid.

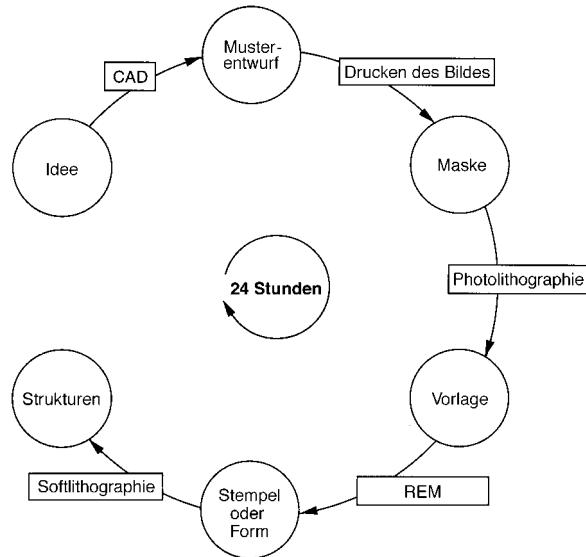


Abb. 3. Schnelle Prototypenherstellung für die Softlithographie. Das Muster wird erstellt, in ein CAD-File transferiert und unter Verwendung eines kommerziellen Bildsetzers auf eine transparente Polymerfolie gedruckt. Das auf der Folie erzeugte Muster wird nun zur Herstellung der Vorlage durch Kontakt-Photolithographie auf einen dünnen Film aus Photoresist übertragen. Durch Abdrucken der Vorlage in ein Elastomer lassen sich Stempel oder Gußformen für die Softlithographie erzeugen. Die gesamte Prozedur vom Design bis zur Fertigstellung des Stempels dauert weniger als 24 Stunden.

Möglichkeit, einen elastomeren Stempel oder eine elastomere Gußform zu verändern, lässt sie sich auch nutzen, um Vorlagen herzustellen. Softlithographische Techniken benötigen

geren bemerkenswert geringe Kapitalinvestitionen und sind einfach durchzuführen – sie können oft mit vorhandenen Laborausrüstungen realisiert werden. Darüber hinaus sind sie nicht durch Beugung und optische Durchlässigkeit limitiert (die Randschärfe wird in der Theorie durch die van-der-Waals-Wechselwirkungen und in der Praxis durch Materialeigenschaften begrenzt) und ermöglichen alternative Wege zu Strukturen kleiner 100 nm ohne den Einsatz fortgeschrittener lithographischer Techniken. Sie bieten weiterhin Zugang zu neuen Typen von Oberflächen, optischen Strukturen, Sensoren und Prototypen und zu Systemen, die nur schwer mit photolithographischen Techniken hergestellt werden können. In dieser Übersicht werden die Grundlagen, Prozesse, Materialien und Grenzen für diese neue Art der Strukterzeugung behandelt und ihre Fähigkeit beschrieben, Strukturen und Muster auf einer Vielzahl von Materialien in der Größenordnung von nm bis  $\mu$ m zu erzeugen.

## 2. Schlüsselstrategien der Softlithographie

### 2.1. Selbstorganisation

Die offensichtliche technische Herausforderung, die gegenwärtige Photolithographie auf Strukturen kleiner 100 nm auszudehnen, macht es möglich, radikal neue Ansätze zur Mikrofabrikation wenigstens in Erwägung zu ziehen. Sowohl Chemie als auch Biologie können durch eine überraschend große Bandbreite praktischer und konzeptioneller Beiträge bei der Entwicklung neuer Methoden für die Mikrofabrikation mitwirken. Von diesen konzeptionell neuen Strategien, die mögliche Wege zu kleineren Strukturen und geringeren Kosten aufzeigen, ist die der Selbstorganisation am weitesten entwickelt und am ehesten für die praktische Umsetzung geeignet.<sup>[40]</sup>

Mit Selbstorganisation wird die spontane Anordnung von Molekülen oder Objekten in eine stabile, gut definierte Struktur durch nichtkovalente Kräfte bezeichnet.<sup>[40]</sup> Die Grundidee der Selbstorganisation ist, daß die Endstruktur nahe dem oder im thermodynamischen Gleichgewicht ist; daher verläuft sie spontan, und Defekte werden vermieden. Durch Selbstorganisation sind daher geordnetere Strukturen zugänglich als ohne sie. Die Endstruktur ist durch die Merkmale der Ausgangskomponenten vorherbestimmt, d.h., sie ist in deren Strukturen und Eigenschaften (z.B. Formen und Oberflächenfunktionalitäten) kodiert. Selbstorganisation ist in der Natur überall anzutreffen.<sup>[41]</sup> Prozesse wie die Faltung von Proteinen und der tRNA oder die Bildung der DNA-Doppelhelix sind Beispiele aus der Biologie für das Potential von Selbstorganisation in der Mikrofabrikation. Mehrere Taktiken, durch Selbstorganisation zu zweidimensionalen Strukturen in molekularen und mesoskopischen Dimensionen bis hin zu makroskopischen Maßen zu gelangen, sind entwickelt und erforscht worden.<sup>[42-45]</sup>

### 2.2. Selbstorganisierte Monoschichten

Selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) sind als Beispiele nichtbiologischer, selbst-

organisierender Systeme am weitesten erforscht und entwickelt.<sup>[39, 46]</sup> Sie bilden sich spontan durch Chemisorption und Selbstorganisation von langkettenigen, funktionalisierten, organischen Molekülen auf den Oberflächen geeigneter Substrate. SAMs werden gewöhnlich durch Eintauchen des Substrats in eine Lösung des Liganden, der mit der Oberfläche reagiert, oder durch Behandlung des Substrats mit Dämpfen einer reaktiven Verbindung hergestellt. Tabelle 4 zeigt eine Reihe

Tabelle 4. Substrate und Liganden, die SAMs bilden.

Substrat	Ligand oder Vorläufer	Bindung	Lit.
Au	RSH, ArSH (Thiole)	RS-Au	[39, 46, 47]
Au	RSSR' (Disulfide)	RS-Au	[39, 46, 48]
Au	RSR' (Sulfide)	RS-Au	[39, 46, 49]
Au	RSO <sub>2</sub> H	RSO <sub>2</sub> -Au	[50]
Au	R <sub>3</sub> P	R <sub>3</sub> P-Au	[51]
Ag	RSH, ArSH	RS-Ag	[39, 52]
Cu	RSH, ArSH	RS-Cu	[39, 53]
Pd	RSH, ArSH	RS-Pd	[39, 54]
Pt	RNC	RNC-Pt	[39, 55]
GaAs	RSH	RS-GaAs	[56]
InP	RSH	RS-InP	[57]
SiO <sub>2</sub> , Glas	RSiCl <sub>3</sub> , RSi(OR') <sub>3</sub>	Siloxan	[39, 46, 58]
Si/SiH	(RCOO) <sub>2</sub> (rein)	R-Si	[59]
Si/SiH	RCH=CH <sub>2</sub>	RCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si	[60]
Si/SiCl	RLi, RMgX	R-Si	[61]
Metalloxide	RCOOH	RCOO <sup>-</sup> ... MO <sub>n</sub>	[62]
Metalloxide	RCONHOH	RCONHOH ... MO <sub>n</sub>	[63]
ZrO <sub>2</sub>	RPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	RPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ... Zr <sup>IV</sup>	[64]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> (ITO)	RPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	RPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ... M <sup>n+</sup>	[65]

von Systemen, von denen bekannt ist, daß sie SAMs bilden;<sup>[47-65]</sup> weitere Systeme befinden sich in der Entwicklung.

Die am besten charakterisierten SAM-Systeme sind Alkanthiolate CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>S<sup>-</sup> auf Gold (Abb. 4).<sup>[47]</sup> Alkanthiole

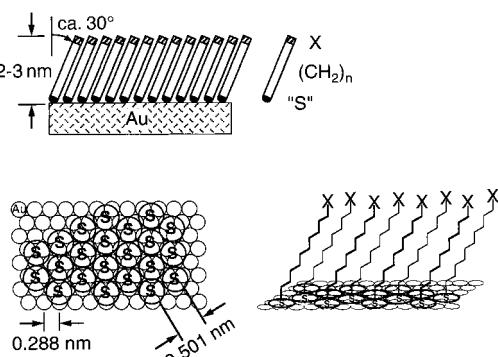


Abb. 4. Schematische Darstellung einer hochgeordneten Alkylthiolat-Monoschicht auf Gold. Die Schwefelatome bilden auf Au(111) eine passende Deckschicht mit  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, deren Dicke durch die Zahl der Methylengruppen ( $n$ ) in der Alkylkette bestimmt wird. Die Oberflächeneigenschaften der Monoschicht können einfach durch den Austausch der funktionellen Kopfgruppen X verändert werden. Die Alkylketten  $(CH_2)_n$  weisen von der Oberfläche nahezu all-trans-konfiguriert weg. Im Durchschnitt sind sie ca. 30° gegen die Ebenennormale gekippt, um die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Methylengruppen zu maximieren.

chemisorbieren spontan aus Lösung auf eine Goldoberfläche und bilden adsorbierte Alkanthiolate. Es wird angenommen, daß bei diesem Prozeß Wasserstoff freigesetzt wird (siehe Abb. 4); das Schicksal der Wasserstoffatome ist jedoch noch ungeklärt. Die auf der Goldoberfläche gebundenen Schwefelatome bringen die Alkylketten in engen Kontakt; dieser Kontakt verursacht eine Erniedrigung der konfigurativen Entropie und führt zu einer geordneten Struktur. Für Ketten bis etwa 20 Kohlenstoffatome nehmen die Wechselwirkungen in der SAM mit der Dichte der Moleküle auf der Oberfläche und der Länge der Alkylkette zu. Nur Alkanthiolate mit  $n > 11$  bilden auf Gold die dicht gepackten, weitgehend zweidimensionalen organischen Quasikristalle, die diese SAMs so nützlich für die Softlithographie machen.<sup>[46d]</sup> Die Bildung der Alkanthiol-SAMs auf Gold ist ein relativ schneller Prozeß: Bei Hexadecanthiolat genügt das Eintauchen des Goldsubstrates für einige Minuten in eine ca. 2 mm Lösung des Thiols in Ethanol; die Bildung der SAMs während des Mikrokontakt-Druckens kann innerhalb von Sekunden erfolgen. Diese Fähigkeit, geordnete Strukturen schnell zu bilden, ist einer der Faktoren, der letztendlich den Erfolg des Verfahrens begründet.

Die Strukturen und Eigenschaften von SAMs aus Alkanthiolaten auf Gold sind mit einer Reihe von Techniken untersucht worden (Tabelle 5).<sup>[66-82]</sup> Es ist allgemein akzep-

Tabelle 5. Methoden zur Charakterisierung von Alkanthiolat-SAMs auf Gold.

Eigenschaft	Technik	Lit.
Struktur und Ordnung	Rastersondenmikroskopie (SPM)	[66, 67]
	STM, AFM, LFM	[135]
	Infrarotspektroskopie	[39e, 68]
	Niederenergie-Heliumbeugung	[69]
	Röntgenbeugung	[70]
	Transmissions-Elektronenbeugung	[71]
	Oberflächen-Raman-Streuung	[72]
	Summenfrequenzspektroskopie (SFS)	[73]
	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA)	[74]
	temperaturabhängige Desorption (TPD)	[75]
Zusammensetzung	Massenspektrometrie (MS)	[76]
	Kontaktwinkel	[77]
	Ellipsometrie	[78]
	Quarzkristall-Mikrowaage (QCM)	[79]
Bedeckungs- und/ oder Perfektionsgrad	akustische Oberflächenwellen (SAW)	[80]
	elektrochemische Methoden	[81]
Defekte	STM und AFM	[66, 67]
	Naßätzten	[82]

tierter Wissensstand, daß Schwefelatome auf einer Au(111)-Oberfläche eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Deckschicht bilden (siehe Abb. 4), wobei jedoch optische und Beugungstechniken nur etwas über die mittlere Ordnung im untersuchten Gebiet (üblicherweise einige Quadratmillimeter) aussagen können (d.h. über das dominante Gitter und seine Abmessungen). Neuere STM-Studien zeigen, daß die Systeme heterogen und strukturell komplex sind: Die Alkylketten können eine „Überstruktur“ auf der Oberfläche der Monoschicht bilden,

d.h. ein Gitter mit einer anderen Symmetrie und Dimension als das darunterliegende hexagonale Gitter der Schwefelatome.<sup>[46d]</sup> Diese Ergebnisse zeigen, daß die Ordnung im oberen Teil der SAMs nicht nur durch die Schwefelatome vorgegeben ist, die direkt an die Goldoberfläche gebunden sind, sondern ebenso stark von den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten abhängt. Wenn Alkanthiolate andere Endgruppen als Methylgruppen tragen, wird es noch komplizierter, die Struktur der SAMs vorherzusagen und zu bestimmen.

SAMs von Alkanthiolaten auf Gold zeigen viele der Merkmale, die selbstorganisierende Systeme so interessant machen: leichte Erzeugung, eine für viele Anwendungen ausreichend geringe Defektdichte, eine gute Stabilität unter üblichen Laborbedingungen, Verwendbarkeit in technischen Anwendungen und die Möglichkeit der Steuerung der physikalischen, chemischen, elektrochemischen und biochemischen Grenzschicht-eigenschaften. Damit sind SAMs hervorragende Modellsysteme für Untersuchungen zu Benetzung, Adhäsion, Reibung, Korrosion, Keimbildung, Protein-Adsorption und Zell-Anlagerung.<sup>[46, 83]</sup> SAMs sind ebenso gut als ultradünne Schutzschichten oder passivierende Schichten für die Herstellung von Mustern und Strukturen in der Größenordnung von nm bis  $\mu\text{m}$  geeignet.

Die Mustererzeugung in SAMs auf Oberflächen gelang mit einer großen Vielfalt an Techniken (Tabelle 6).<sup>[84–104]</sup> Jede

Tabelle 6. Techniken, die zur Mustererzeugung in SAMs verwendet wurden.

Technik	SAMs	Auflösung <sup>[a]</sup>	Lit.
Mikrokontakt-Drucken ( $\mu\text{CP}$ )	RSH/Au	35 nm	[34, 84f, 85]
	RSH/Ag	100 nm	[86]
	RSH/Cu	500 nm	[87]
	RSH/Pd	500 nm	[88]
	RPO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> /Al	500 nm	[89]
	Siloxan/SiO <sub>2</sub>	500 nm	[90, 145]
Photooxidation	RSH/Au	10 $\mu\text{m}$	[91]
Photo-Quervernetzen	RSH/Au	10 $\mu\text{m}$	[92]
Photoaktivierung	RSH/Au	10 $\mu\text{m}$	[93]
	Siloxan/Glas	10 $\mu\text{m}$	[94]
Photolithographie/Abscheidung	Siloxan/SiO <sub>2</sub>	500 nm	[95]
Elektronenstrahlschreiben	RSH/Au	75 nm	[96]
	RSH/GaAs	25 nm	[97]
	Siloxan/SiO <sub>2</sub>	5 nm	[98]
Schreiben mit fokussiertem Ionenstrahl	RSH/Ag	10 $\mu\text{m}$	[99]
Schreiben mit neutralen metastabilen Ionen	RSH/Au	70 nm	[100]
SPM-Lithographie	RSH/Au	10 nm	[84f, 102]
mikromaschinelle Herstellung	RSH/Au	100 nm	[23, 103]
Mikrostiftschreiben	RSH/Au	10 $\mu\text{m}$	[104]

[a] Die lateralen Dimensionen der kleinsten Strukturen, die jeweils erzeugt wurden.

Technik hat Vor- und Nachteile. In dieser Übersicht wird nur das Mikrokontakt-Drucken behandelt, da diese Methode nach unseren Erfahrungen die interessanteste Kombination von Einfachheit und neuen Möglichkeiten bietet.

### 2.3. Kontakt-Drucken, Replikatformen und Prägen

*Kontakt-Drucken* ist eine effiziente Methode zur Übertragung von Strukturen.<sup>[105]</sup> Ein gleichförmiger Kontakt zwischen dem Stempel und der Oberfläche des Substrates ist die Grundlage für den Erfolg. Drucken hat den Vorteil, ein einfaches und zweckmäßiges Verfahren zu sein: Wenn der Stempel erst einmal verfügbar ist, können viele Kopien der Struktur durch einfache experimentelle Techniken hergestellt werden. Drucken ist ein additiver Prozeß; der Abfall ist minimal. Drucken birgt die Fähigkeit zur Strukturierung großer Gebiete. Obwohl Kontakt-Drucken am besten zur Herstellung zweidimensionaler Strukturen geeignet ist, kann es auch zur Erzeugung von quasi-dreidimensionalen Strukturen durch Kombination mit anderen Prozessen, z.B. der Metallabscheidung, eingesetzt werden.<sup>[106]</sup>

*Replikatformen* verdoppelt die in einer Vorlage vorhandenen Informationen – z.B. die Gestalt, die Morphologie und die Struktur. Es ist ein Prozeß, der eine größere Materialvielfalt zuläßt als die Photolithographie. Das Replikatformen ermöglicht auch die Verdopplung von dreidimensionalen Topologien in einem einzigen Schritt, wozu die Photolithographie nicht in der Lage ist. Es ist für die Massenproduktion von Reliefstrukturen, z.B. Beugungsgittern,<sup>[107]</sup> Hologrammen,<sup>[108]</sup> Compact Discs (CDs)<sup>[17e, 19, 20]</sup> und Mikrowerkzeugen, eingesetzt worden.<sup>[109]</sup> Replikatformen mit einem geeigneten Material (gewöhnlich in Form einer Vorläuferverbindung) ermöglicht die Kopie hochkomplexer Strukturen mit Nanometerauflösung in einer zuverlässigen, einfachen und kostengünstigen Art.<sup>[110–112]</sup> Die Genauigkeit des Replikatformens ist durch van-der-Waals-Wechselwirkungen, Benetzung und kinetische Faktoren wie das Füllen der Gußform bestimmt. Die physikalischen Wechselwirkungen sollten eine genauere Wiedergabe von Strukturen <100 nm ermöglichen als bei der Photolithographie, die beugungsbegrenzt ist.<sup>[10]</sup>

*Prägen* ist eine andere kostengünstige Herstellungstechnik mit hohem Durchsatz, um Mikrostrukturen in thermoplastische Materialien einzuprägen.<sup>[17, 18]</sup> Die Herstellung von CDs durch Prägen von Polycarbonat mit Nickel-Vorlagen<sup>[17a]</sup> und von Hologrammen durch Prägen von SURPHEX-Photopolymeren (DuPont) mit Quarzglasvorlagen<sup>[17a]</sup> sind zwei typische Beispiele für großtechnische, kommerzielle Anwendungen dieser Technik. Bis vor kurzem wurde das Prägen nicht ernsthaft als eine Methode für die Herstellung strukturierter Halbleiter, Metalle und anderer in mikroelektronischen Schaltungen eingesetzter Materialien entwickelt. Die schöne Arbeit von Chou und Mitarbeitern<sup>[18a,b]</sup> zeigt nun aber, daß das Prägen zum Herstellen von Strukturen mit einer Größe von 25 nm in Si angewendet werden kann, und hat damit die Aufmerksamkeit auf das Potential dieser strukturgebenden Technik gelenkt.

Wir bauen die Möglichkeiten dieser Strukturierungstechnik durch neue Ansätze und neue Materialien aus. Vor allem die Kombination aus Selbstorganisation (hauptsächlich von SAMs) und Musterübertragung mit elastomeren Stempeln, Gußformen oder Masken – die Grundlage der softlithographischen Methoden<sup>[33]</sup> – ergänzt die Photolithographie in einer Reihe von Aspekten und bietet eine große Bandbreite neuer Möglichkeiten für die Mikro- und Nanofabrikation.

## 2.4. Elastomere Stempel und Gußformen

Ein Stempel, eine Gußform oder eine Maske aus elastomerem Material mit einer Reliefstruktur auf der Oberfläche sind die Grundlage für die Softlithographie.<sup>[33–38]</sup> Sie werden gewöhnlich durch Replikatformen hergestellt (Abb. 5), in-

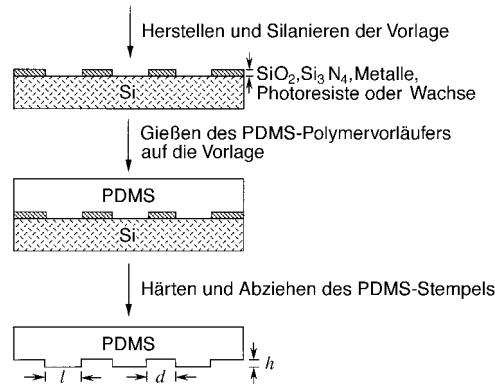


Abb. 5. Schematische Darstellung der Prozedur zur Herstellung eines PDMS-Replikats von einer Vorlage, die Reliefstrukturen auf ihrer Oberfläche trägt. Die Vorlage wurde durch Behandeln mit  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ -Dämpfen (0.5 h) silaniert; jede Vorlage kann zur Herstellung von mehr als 50 PDMS-Replikaten verwendet werden. Repräsentative Wertebereiche für  $h$ ,  $d$  und  $l$ : 0.2–20, 0.5–200 bzw. 0.5–200  $\mu\text{m}$ .

dem der flüssige Polymervorläufer eines Elastomers über eine Vorlage mit gemustertem Relief gegossen wird. Das von uns am meisten verwendete Elastomer ist Poly(dimethylsiloxan) (PDMS),<sup>[113]</sup> z.B. Sylgard 184 von Dow Corning. Wir und andere Gruppen haben daneben aber auch andere Elastomere wie Polyurethane, Polyimide und vernetzte Novolak-Harze (ein Phenol-Formaldehyd-Polymer)<sup>[14c]</sup> verwendet.<sup>[84, 85]</sup>

Mehrere Eigenschaften von PDMS können für die Bildung hochaufgelöster Muster und Strukturen in der Softlithographie genutzt werden. Erstens ist PDMS ein Elastomer. Es paßt sich daher der Oberfläche eines Substrates über einen relativ großen Bereich an und ist verformbar genug, um einen direkten Kontakt mit Oberflächen zu ermöglichen, die im Mikrometerbereich nicht eben sind.<sup>[114]</sup> Dank seines elastischen Charakters lässt es sich außerdem auch von komplexen und zerbrechlichen Strukturen leicht ablösen. Zweitens hat die Oberfläche von PDMS eine geringe Oberflächenenergie (ca.  $21.6 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ) und ist chemisch inert.<sup>[113]</sup> Daher haften oder reagieren geformte Polymerkörper nicht irreversibel an bzw. mit der PDMS-Oberfläche. Drittens ist PDMS homogen, isotrop und bis 300 nm optisch transparent.<sup>[115]</sup> Daher können Polymervorläufer auf ihm mit UV-Strahlung gehärtet werden. Weiterhin wurde es zur Herstellung von elastomeren optischen Komponenten für adaptive Optiken,<sup>[116–119]</sup> von Photomasken für die UV-Lithographie<sup>[120]</sup> und für die Kontakt-Phasenshift-Photolithographie verwendet.<sup>[121]</sup> Viertens ist PDMS haltbar: Wir haben denselben Stempel über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis zu 100mal ohne merkbaren Leistungsverlust verwendet.<sup>[85]</sup> Fünftens können die Oberflächeneigenschaften von PDMS leicht durch Plasmabehandlung modifiziert werden; die anschließende Bildung von SAMs (Abb. 6) erzeugt die gewünschten Grenzflä-

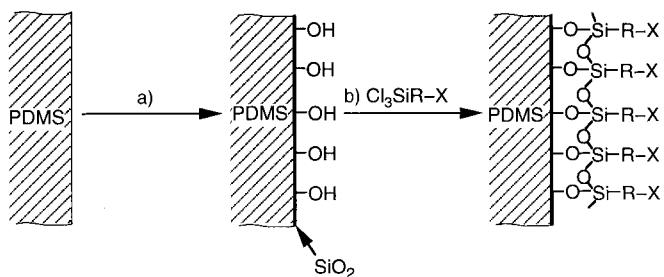


Abb. 6. Schematische Prozedur zur Modifizierung der PDMS-Oberfläche. a) Behandeln mit einem  $\text{O}_2$ -Plasma; b) Umsetzen mit gasförmigem Silylchlorid zum Aufbau einer SAM. Je nach den terminalen Gruppen X der SAM resultieren unterschiedliche Grenzflächeneigenschaften.<sup>[122]</sup>

chen-Wechselwirkungen mit anderen Materialien, die selber eine große Spannweite von Grenzflächenenergien haben.<sup>[122]</sup>

Die Elastizität von PDMS ist aber auch der Ursprung einiger schwerwiegender technischer Probleme, die gelöst werden müssen, bevor die Softlithographie zum Aufbau komplexer gemusterter Strukturen eingesetzt werden kann (Abb. 7). Erstens üben Gravitation, Adhäsion und Kapillar-

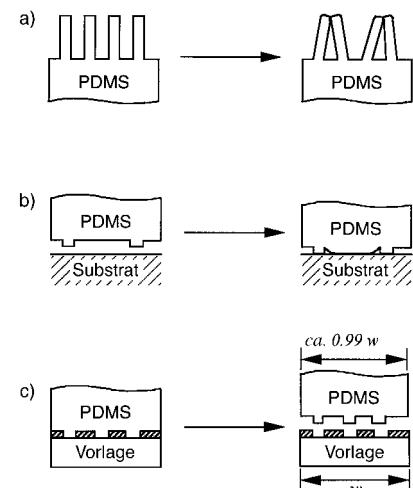


Abb. 7. Schematische Darstellung möglicher Deformationen und Verzerrungen von Mikrostrukturen auf der Oberfläche von Elastomeren wie PDMS. a) Paarbildung; b) Durchhängen; c) Schrumpfen.

kräfte<sup>[123]</sup> Druck auf die elastomere Gußform aus, was ein Zusammenfallen der Struktur bewirkt, wodurch wiederum Defekte im gebildeten Muster erzeugt werden.<sup>[124]</sup> Wenn die Reliefstrukturen zu schlank sind, fallen sie unter ihrem eigenen Gewicht zusammen oder brechen unter dem Druck, der üblicherweise bei der Beschichtung oder beim Drucken angewendet wird, zusammen. Delamarche und Mitarbeiter haben gezeigt, daß das Seitenverhältnis ( $l/h$ , Abb. 5) der Reliefstruktur auf PDMS-Oberflächen zwischen ca. 0.2 und ca. 2 liegen muß, um defektfreie Stempel zu erhalten.<sup>[124]</sup> Sie fanden auch heraus, daß kollabierte parallele Erhebungen in PDMS durch Waschen des Stempels mit Natriumdodecylsulfat (ca. 1proz. in Wasser) und anschließendes Spülen mit Heptan wieder aufgerichtet werden konnten. Zweitens sind die Reliefstrukturen den typischen Drücken beim Drucken und der Adhäsion zwischen Stempel und Substrat nicht

gewachsen, wenn ihr Abstand zu groß ist; diese Wechselwirkungen führen zum Durchhängen, was das Arbeiten mit Softlithographie bei Mustern ausschließt, bei denen die Strukturen weit voneinander getrennt sind ( $d \geq 20\text{ }\mu\text{m}$ , Abb. 5), außer es können nichtfunktionale „Träger“ in die Konstruktion zum Abstützen der kontaktfreien Regionen eingebaut werden. Drittes ist es mit flexiblen Elastomeren sehr viel schwieriger als mit starren Materialien, eine genaue Ausrichtung zu erreichen, ohne die Multischichtenbildung zu stören. Es gibt noch weitere Nachteile, die die Eignung von PDMS bei bestimmten Anwendungen eingrenzen können. Beispielsweise schrumpft PDMS beim Härteln um ca. 1%<sup>[125]</sup> und kann leicht durch bestimmte unpolare Lösungsmittel, wie Toluol oder Hexan, gequollen werden.<sup>[113, 126]</sup> Wir und andere Gruppen beginnen, diese mit elastomeren Materialien verbundene Probleme anzugehen: So haben wir kürzlich gefunden, daß wir die Moiré-Technik nutzen können, um Verzerrungen von PDMS-Stempeln oder -Gußformen während der Softlithographie zu bestimmen, und es wurde eine Methode zur Begrenzung der maximalen Abweichung auf weniger als 1  $\mu\text{m}$  über eine Fläche von ca. 1  $\text{cm}^2$  entwickelt.<sup>[127]</sup> Wir glauben, daß wir für die meisten der genannten Probleme durch Verwendung neuer Materialien, neuer Designs und neuer Anordnungen Lösungen finden werden.

## 2.5. Vorlagenerzeugung und schnelle Prototypenherstellung

Die Anwendung softlithographischer Techniken ist oft durch die Verfügbarkeit geeigneter Vorlagen begrenzt. Im allgemeinen wird die Vorlage zum Entwurf des PDMS-Stempels oder der PDMS-Gußform durch mikrolithographische Methoden wie Photolithographie<sup>[84]</sup> oder mikromaschinelles Herstellen<sup>[128]</sup> oder ausgehend von verfügbaren Reliefstrukturen wie Beugungs- oder TEM-Gittern<sup>[129]</sup> hergestellt. Die Photolithographie scheint von diesen die bequemste Methode für die Erzeugung von komplexen Mustern zu sein. Chrommasken sind kommerziell erhältlich, aber sie sind teuer (ca. 60 DM pro  $\text{cm}^2$  für Strukturen größer als 5  $\mu\text{m}$  und ca. 150 DM pro  $\text{cm}^2$  für Strukturen zwischen 1 und 5  $\mu\text{m}$ ). Der Zeitaufwand und die Kosten, die mit der Herstellung der Chrommasken verbunden sind, sind signifikante Hürden für die Nutzung der Photolithographie durch Chemiker und Biologen. Diese Hürden haben auch die Entwicklung der Softlithographie gehemmt und verhindern die Anwendung der Mikrofabrikation in einer Reihe von Gebieten.

Kürzlich haben wir<sup>[130]</sup> und andere Gruppen<sup>[131]</sup> ein System entwickelt, das die Herstellung von Vorlagen mit Strukturmerkmalen  $\geq 20\text{ }\mu\text{m}$  schnell und kostengünstig (siehe Abb. 3) ermöglicht. Bei dieser Technik zeichnen wir die Strukturen unter Verwendung von Computerprogrammen wie Freehand oder AutoCAD und drucken sie direkt mit einem kommerziellen, lasergestützten Photosatzsystem [z. B. Herkules PRO, Auflösung 3387 dpi (dots per inch), Linotype-Hell Company, Hauppauge, NY] auf Polymerfolien. Mit dieser Methode können Photomasken – transparente Polymerfolien mit Mikrostrukturen aus schwarzer Tinte – in wenigen Stunden und mit Kosten von ca. 0.30 DM pro  $\text{cm}^2$  hergestellt werden. Diese

Masken weisen nicht die Haltbarkeit und Reproduzierbarkeit auf, die für ihre Nutzung in der Herstellung mikroelektronischer Geräte erforderlich sind, eignen sich aber für die schnelle Produktion einfacher Strukturen, die in Mikrofluid-Systemen, Mikrooptiken und mikroanalytischen Systemen sowie in Sensoren hervorragend eingesetzt werden können.<sup>[5–9, 130]</sup> Nachdem die Strukturen auf diesen Polymerfilmen durch Photolithographie in Photoresistfilme auf Siliciumsubstraten übertragen worden sind, können die daraus resultierenden Strukturen als Vorlagen zur Herstellung der gewünschten PDMS-Stempel dienen. Die schnelle Prototypenherstellung macht einfach und kostengünstig eine beträchtliche Anzahl einfacher Mikrostrukturen zugänglich. Durch Kombination dieser Methode mit softlithographischen Techniken können wir strukturierte Mikrostrukturen aus Polymeren und Metallen innerhalb von 24 Stunden nach Fertigstellung des Designs herstellen. Gegenwärtig sind die kleinsten Strukturen, die direkt durch diese Prozedur erzeugt werden können, ca. 20  $\mu\text{m}$  groß, ein Wert, der durch die Auflösung des Photosatzsystems vorgegeben ist. Es sollte möglich sein, kleinere Strukturen durch Verwendung von Druckern mit höherer Auflösung zu erzeugen. Wir glauben, daß die schnelle Prototypenherstellung den Weg für eine intensivere Nutzung der Mikrofabrikation in Chemie und Biologie ebnet, besonders dann, wenn die Strukturen zwar komplex sind, aber nicht allzu kleine Elemente erfordern.

## 3. Mikrokontakt-Drucken

### 3.1. Grundlagen des Mikrokontakt-Druckens

Das Mikrokontakt-Drucken (microcontact printing,  $\mu\text{CP}$ ) ist eine flexible, nichtphotolithographische Methode, die routinemäßig im Sub-Mikrometerbereich strukturierte SAMs unterschiedlicher chemischer Funktionalität erzeugt.<sup>[84]</sup> Die Herstellung ist bemerkenswert einfach (Abb. 8). Mit einem elastomeren PDMS-Stempel werden die Moleküle der „Tinte“ (z. B. Alkanthiol) auf die Oberfläche des Substrates durch Kontakt übertragen. Nach dem ersten Drucken kann eine andere SAM auf den nichtderivatisierten Gebieten gebildet werden, indem das gemusterte Substrat mit einer verdünnten Lösung des zweiten Alkanthiols gewaschen wird. Das Mikrokontakt-Drucken wurde erstmals mit SAMs aus Alkanthiolen auf Gold durchgeführt.<sup>[34]</sup> Der Erfolg beruht dabei auf der schnellen Reaktion von Alkanthiolen mit Gold unter Bildung von SAMs und auf der „Autophobie“ der resultierenden SAMs.<sup>[132]</sup> Eine außergewöhnlich intelligente STM-Arbeit von Larsen und Mitarbeitern ergab, daß beim  $\mu\text{CP}$  mit Dodecanthiol in Ethanol bei Konzentrationen  $\geq 10\text{ mM}$  eine Kontaktzeit von  $>0.3\text{ s}$  ausreicht, um hochgeordnete SAMs auf Au(111) zu erzeugen, die von denen, die durch Adsorption aus einer Lösung gebildet wurden, nicht zu unterscheiden sind (Abb. 9).<sup>[133]</sup> Beim  $\mu\text{CP}$  mit Hexadecanthiol (ca. 2 mM in Ethanol) beträgt die Kontaktzeit im allgemeinen 10–20 s.<sup>[84]</sup>

Durch  $\mu\text{CP}$  gebildete gemusterte SAMs können mit einer Reihe von Techniken sichtbar gemacht werden, z. B. durch Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy,

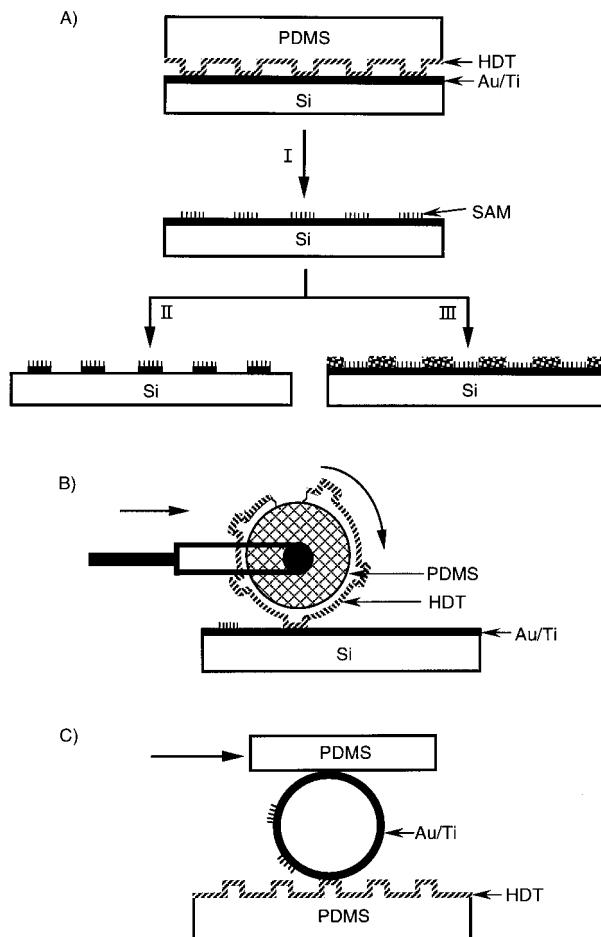


Abb. 8. Schematische Darstellung der Arbeitsschritte für das  $\mu$ CP von Hexadecanethiol (HDT) auf Goldoberflächen. A) Bedrucken einer ebenen Oberfläche mit einem planaren Stempel (I: Drucken der SAM, II: Ätzen, III: Abscheidung);<sup>[84]</sup> B) Bedrucken großer Bereiche mit einem Rollstempel;<sup>[147]</sup> C) Bedrucken einer nichtebenen Oberfläche (einer Glaskapillarwand) mit einem planaren Stempel.<sup>[149]</sup> Nach dem Auftragen der „Tinte“ auf den PDMS-Stempel mit einem Wattestäbchen und dem Trocknen des Stempels im Stickstoffstrom (ca. 1 min) wird der Stempel jeweils 10–20 s mit der Goldoberfläche in Kontakt gebracht.

SEM),<sup>[134]</sup> Rastersondenmikroskopie (scanning probe microscopy, SPM),<sup>[135]</sup> Sekundärionen-Massenspektrometrie (secondary ion mass spectrometry, SIMS),<sup>[136]</sup> Kondensationsmusterbestimmung (condensation figures, CFs)<sup>[136]</sup> und oberflächenverstärkte Raman-Mikroskopie<sup>[86b]</sup>. In Abbildung 10 ist die Struktur einer Vorlage mit der Struktur der gebildeten SAM aus Hexadecanethiolat auf Gold nach  $\mu$ CP verglichen, wobei der PDMS-Stempel ein Abguß dieser Vorlage war. Abbildung 11 zeigt durch Reibungskraft-Mikroskopie (lateral force microscopy, LFM) erzeugte Bilder einer Teststruktur aus Hexadecanethiolat auf Gold.<sup>[135b]</sup> Die durch  $\mu$ CP gebildeten strukturierten SAMs aus Hexadecanethiolat scheinen eine Kantenauflösung von weniger als 50 nm zu haben.

Wir und andere Gruppen haben das  $\mu$ CP auf eine Anzahl anderer SAM-bildender Systeme ausgeweitet (siehe Tabelle 6). Die nützlichsten Systeme sind strukturierte SAMs aus Alkanthiolaten auf aufgedampften dünnen Gold- oder Silberfolien, weil in beiden Fällen hochgeordnete Monoschichten resultieren. Gold ist interessant, weil es ein weit verbrei-

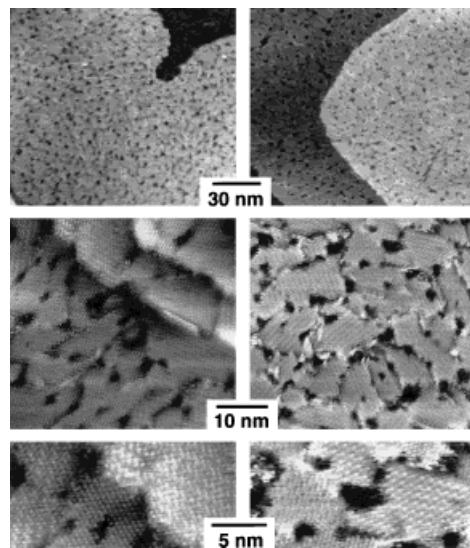


Abb. 9. Vergleich der STM-Bilder von Dodecanethiol(DDT)-SAMs auf Au(111) für die Herstellung durch  $\mu$ CP (links) und durch Adsorption aus Lösung (rechts). Das  $\mu$ CP wurde mit einer 100 mM Lösung von DDT in Ethanol als „Tinte“ durchgeführt (der Stempel war mit der Goldoberfläche ca. 10 s in Kontakt); bei der Adsorption aus Lösung wurde die Goldoberfläche 18 h in einer 1 mM Lösung von DDT in Ethanol belassen (übernommen aus Larsen et al.<sup>[133]</sup>).

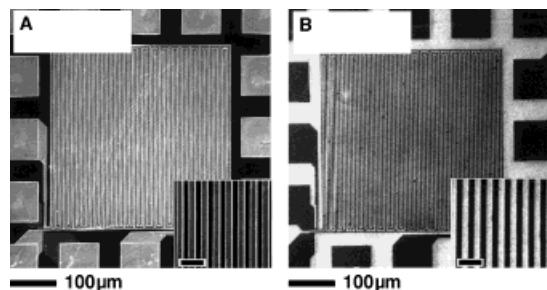


Abb. 10. SEM-Bilder (in zwei Vergrößerungen) von einer Vorlage (A) und einer HDT-SAM auf Au (B), deren Muster durch  $\mu$ CP (Kontaktzeit ca. 10 s) mit einem von dieser Vorlage erhaltenen planaren PDMS-Stempel erzeugt wurde. Der Kontrast im Bild der Vorlage (A) resultiert aus unterschiedlichen Höhen und/oder Materialien in den einzelnen Regionen. Die dunklen Regionen im Bild B entsprechen der HDT-SAM, die hellen sind nichtderivatisiertes Gold. Die Balken in den Einschüben entsprechen 10  $\mu$ m.

tetes Elektrodenmaterial ist,<sup>[137]</sup> und es ist kompatibel mit mikroelektronischen Schaltungen auf GaAs-Basis (allerdings nicht mit solchen auf Si-Basis).<sup>[138]</sup> Silber ist von Interesse, weil es einfacher zu ätzen ist als Gold: Es ist chemisch reaktiver und löst sich daher schneller in den meisten Ätzmitteln;<sup>[86]</sup> die Defektdichte scheint darüber hinaus in den Alkanthiolat-SAMs auf Silber geringer zu sein als in denen auf Gold;<sup>[86]</sup> zudem ist Silber ein hervorragender elektrischer und thermischer Leiter.<sup>[139]</sup> Dagegen ist das System mit Siloxanen auf OH-terminierten Oberflächen schlechter handhabbar: Normalerweise bilden sich ungeordnete SAMs und in einigen Fällen Submonolagen oder Multischichten.<sup>[140]</sup>

Gemusterte SAMs können als ultradünne Schutzschichten beim selektiven Naßätzen verwendet werden<sup>[84, 141]</sup> oder als

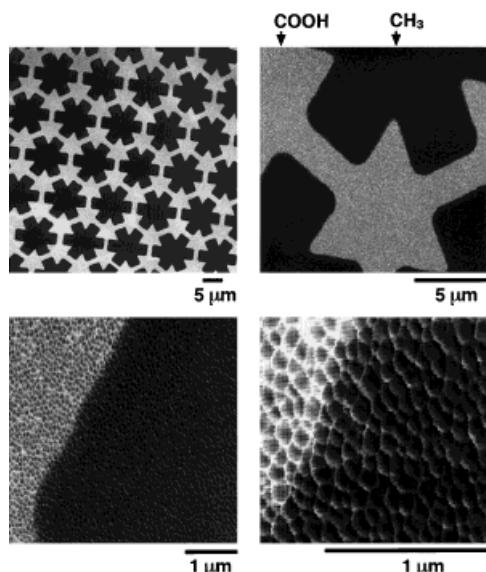


Abb. 11. LFM-Bilder einer Goldoberfläche, die mit unterschiedlich terminal funktionalsierten SAMs bedruckt ist, in mehreren Vergrößerungen. Zunächst wurde die Oberfläche mit HDT bedruckt; die verbliebenen freien Regionen wurden dann durch Eintauchen der gemusterten Probe in eine Lösung der von HDT abgeleiteten Säure  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$  derivatisiert. Die Reibungskräfte zwischen dem Tastkopf und der Oberfläche sind in den (hellen) Regionen, die mit einer COOH-terminierten SAM bedeckt sind, relativ groß und in den (dunklen) Regionen, die mit einer  $\text{CH}_3$ -terminierten SAM bedeckt sind, relativ klein.<sup>[135b]</sup>

Schablonen zum Steuern von Benetzbarkeit, Keimbildung, Wachstum und Abscheidung anderer Materialien dienen (Abb. 8A, II bzw. III).<sup>[142–145]</sup> Sie sind auch zur Steuerung von Azimuth- und Polarwinkeln bei nematischen Flüssigkristallen eingesetzt worden.<sup>[146]</sup> Die kleinsten bisher mit einer Kombination von  $\mu\text{CP}$  und selektivem Ätzen hergestellten Strukturen waren in Gold geätzte Gräben mit einer Weite von ca. 35 nm.<sup>[84f]</sup> Bis zu welchen Größen herab Strukturen mit dem  $\mu\text{CP}$  hergestellt werden können, ist noch nicht endgültig klar. Da die SAMs nur 1–3 nm dick sind, ist der Verlust an Kantenauflösung durch die Dicke des Films vernachlässigbar; vielmehr scheinen die Wiedergabegenaugkeit des Kontakt-Druckens und die Anisotropie beim Ätzen des darunterliegenden Metalls die die Kantenauflösung bestimmenden Größen zu sein. Doch auch Adsorbate auf der Oberfläche der Substrate, die Rauheit der Oberfläche und die Materialeigenschaften des elastomeren Stempels (besonders Deformation und Verzerrung) haben Einfluß auf die Auflösung und die Größe der durch  $\mu\text{CP}$  gebildeten Strukturen. Das Optimieren der Eigenschaften von PDMS-Stempeln oder Entwicklungen von neuen elastomeren Materialien für den Bereich kleiner 100 nm sollten weitere Verbesserungen bringen.

Das Mikrokontakt-Drucken ist ein interessantes Verfahren, da es einfach, kostengünstig und flexibel ist. Routinemäßige Nutzung von Reinräumen ist nicht erforderlich (wenigstens nicht für die Herstellung von Strukturen größer 20  $\mu\text{m}$  durch schnelle Prototypenherstellung und ähnliche Techniken); allerdings empfiehlt sie sich für die Anfertigung von Vorlagen. Der Prozeß ist von Natur aus parallel – d.h., die Struktur bildet sich im gesamten Kontaktbereich des Stempels zur selben Zeit – und dadurch für die Mustererzeugung

über große Gebiete ( $\geq 50 \text{ cm}^2$ ) in einem einzigen Druckvorgang geeignet (Abb. 8B).<sup>[147]</sup> Der elastomere PDMS-Stempel und die Oberflächenchemie der SAM-Bildung können durch eine Reihe von Maßnahmen manipuliert werden, um die Größe der durch  $\mu\text{CP}$  gebildeten Strukturen zu reduzieren.<sup>[148]</sup> Das  $\mu\text{CP}$  kann im Prinzip für viele Mikro- und Nanofabrikationsaufgaben genutzt werden und ist ein kostengünstiger Prozeß. Insbesondere kann es an Strukturarten angepaßt werden, bei denen optisch orientierte Lithographie einfach versagt: z.B. beim Strukturieren nichtebeiner Oberflächen.<sup>[149]</sup>

### 3.2. Gemusterte SAMs als ultradünne Schutzschichten beim selektiven Naßätzen

SAMs sind nicht stabil genug, um als Ätzmasken beim herkömmlichen Reaktiv-Ionen-Ätzen zu dienen.<sup>[150]</sup> Sie sind aber effiziente Schutzschichten für bestimmte Arten des Naßätzens. Tabelle 7 faßt selektive chemische Ätzmittel

Tabelle 7. Selektive Ätzmittel, die für mit der  $\mu\text{CP}$ -Technik erhaltene gemusterte SAMs verwendet wurden (alle naßchemischen Ätzmittel werden in wässriger Lösung eingesetzt).

Oberfläche	SAM	Ätzmittel (ungefährer pH)	Lit.
Au	$\text{RS}^-$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (14)	[84, 85, 141]
		$\text{KCN}/\text{O}_2$ (14)	[34, 84, 85]
		$\text{CS}(\text{NH}_2)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (1)	[84e, 141]
Ag	$\text{RS}^-$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (6)	[84e, 86a]
		$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (7)	[84e, 86a, 141]
		$\text{NH}_4\text{OH}/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (12)	[84e, 86a]
		$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (12)	[84e, 86a]
		$\text{NH}_4\text{OH}/\text{O}_2$ (12)	[84e, 86a]
Cu	$\text{RS}^-$	$\text{KCN}/\text{O}_2$ (14)	[84e, 86a, 141]
		$\text{FeCl}_3/\text{HCl}$ (1)	[84e, 87b]
		$\text{FeCl}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (6)	[84e, 87b]
GaAs	$\text{RS}^-$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ (1)	[84e, 87a]
		$\text{HCl}/\text{HNO}_3$ (1)	[84e, 97]
Pd	$\text{RS}^-$	$\text{HCl}/\text{HNO}_3$ (1)	[88]
Al	$\text{RPO}_3^{2-}$	$\text{HCl}/\text{HNO}_3$ (1)	[89]
Si/SiO <sub>2</sub>	$\text{RSiO}_{3/2}^{[a]}$	$\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ (2)	[90b]
Glas	$\text{RSiO}_{3/2}^{[a]}$	$\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ (nur partiell selektiv)	[90b]

[a] Diese SAMs wurden durch Kontakt von  $\text{RSiCl}_3$  oder  $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$  mit dem Substrat hergestellt.

zusammen, die bei strukturierten SAMs getestet worden sind.<sup>[84, 141]</sup> Viele andere selektive Ätzmittel sind für die in der Tabelle aufgeführten und für andere Materialien bekannt und müssen noch auf ihre Eignung bei SAMs hin untersucht werden.<sup>[151]</sup>

Abbildung 12 zeigt SEM-Bilder einer Serie von Teststrukturen aus Silber, die durch  $\mu\text{CP}$  mit Hexadecanthiol, gefolgt von selektivem Ätzen mit wässrigen Ferricyanid-Lösungen hergestellt wurden.<sup>[86a]</sup> Die SAM-Regionen wurden in der Zeit, die zum Ätzen der ungeschützten Regionen benötigt wurde, kaum durch das Ätzmittel angegriffen. Die Bilder zeigen den Grad an Komplexität, Perfektion und Größe der Muster, die routinemäßig mit der  $\mu\text{CP}$ -Technik produziert werden können. Die Fähigkeit, Münzmetall-Mikrostrukturen mit genau eingestellten Formen und Dimensionen zu erzeugen, läßt sich für die Herstellung von Mikroelektrodenan-

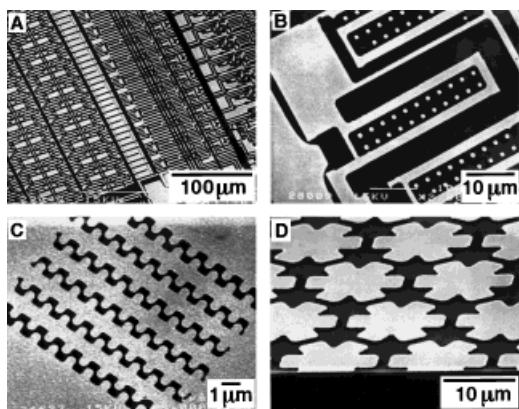


Abb. 12. SEM-Bilder von Teststrukturen aus einer Silberschicht von 50 nm Dicke in A, B, C und 200 nm Dicke in D, die durch  $\mu$ CP mit HDT und anschließendes chemisches Ätzen in einer wäßrigen Ferricyanid-Lösung hergestellt wurden. Die Muster in A und B wurden mit Rollstempeln gedruckt,<sup>[147]</sup> die in C und D mit planaren Stempeln.<sup>[86a]</sup> Die hellen Regionen entsprechen Silber, die dunklen, in denen ungeschütztes Silber herausgelöst wurde, entsprechen  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ .

ordnungen für Sensoren<sup>[8]</sup> und andere elektrochemische Einrichtungen nutzen.<sup>[137]</sup> Eine andere Anwendung von  $\mu$ CP ist die Präparation von Strukturen aus Gold und Silber als sekundäre Masken für das Ätzen des darunterliegenden Substrates, wie  $\text{SiO}_2$ , Si und GaAs.<sup>[152, 153]</sup> Abbildung 13 zeigt

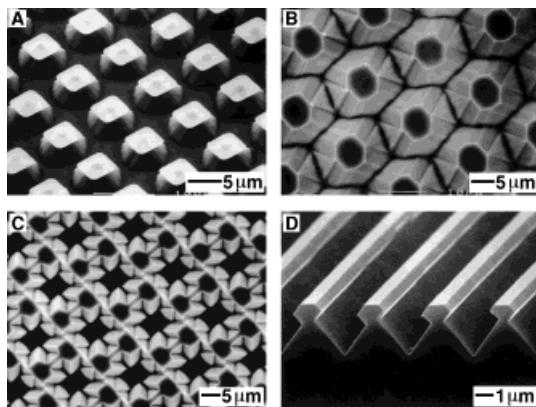


Abb. 13. SEM-Bilder von Siliziumstrukturen, die mit einer gemusterten Silber- oder Goldstruktur als Maske erzeugt wurden.<sup>[86a, 120]</sup> In A befindet sich die Metallmaske noch auf der Oberfläche, bei B, C, D wurde sie durch Behandeln mit Königswasser entfernt. Die Struktur in D wurde durch eine Kombination aus Schattenverdampfung und anisotropem Ätzen von  $\text{Si}(100)$  erzeugt.<sup>[153]</sup>

SEM-Aufnahmen von Mikrostrukturen auf Silizium, die durch anisotropes Ätzen von  $\text{Si}(100)$  mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumhydroxid und 2-Propanol unter Verwendung einer strukturierten Silberschicht (50 µm dick) als Maske hergestellt wurden.<sup>[86a, 154]</sup> Die Silbermasken wiederum wurden durch eine Kombination aus  $\mu$ CP mit Hexadecanthiol und selektivem chemischem Ätzen erzeugt.

Das Verwenden von SAMs und die Mustererzeugung durch  $\mu$ CP verdeutlichen das neue Konzept für die Mikrofabrikation. Obwohl sich diese Kombination als unmittelbar nützlich für die Mikrofabrikation einlagiger Strukturen erweist (z. B. in Sensoren und Mikroelektroden), bleiben viele Aufgaben zu

lösen, bevor sie bei komplexen mikroelektronischen Anwendungen herangezogen werden kann. So müssen Defektbildung und -verteilung in den SAMs unter den Bedingungen des chemischen Ätzens erst noch verstanden werden. In einer Studie, bei der die Defekte durch eine zweistufige chemische Amplifizierung sichtbar gemacht wurden, zeigte sich, daß die Defektdichte in SAMs von der Dicke des Goldes, der Länge der Alkylketten und den Präparationsbedingungen abhängt.<sup>[82]</sup> Die Defektdichte in gedruckten SAMs (in Form von Punktdefekten in SAM-bedeckten Gebieten) wurde mit dieser Technik zu ca.  $10^3$  Löcher pro  $\text{mm}^2$  für 50 nm dickes Gold und ca. 10 Löcher pro  $\text{mm}^2$  für 50 nm dickes Silber bestimmt.<sup>[155]</sup> Diese Defektdichten sind immer noch zu groß für die Herstellung von hochauflösten mikroelektronischen Bauteilen. Die Defektdichte ist jedoch gering genug, daß sie in Silberdrähten (200 nm dick und 50 µm breit) von ca. 5 m Länge die elektrische Leitfähigkeit nicht merkbar beeinflusst.<sup>[130]</sup> Die mit dieser Technik hergestellten Mikrostrukturen sind außerhalb der Mikroelektronik in vielen Gebieten verwendbar, z. B. zur Herstellung von mikroelektromechanischen Systemen,<sup>[5]</sup> mikroanalytischen Systemen,<sup>[6]</sup> Sensoren,<sup>[8]</sup> Solarzellen<sup>[156]</sup> und optischen Komponenten<sup>[152b, 157]</sup>.

### 3.3. Gemusterte SAMs als passivierende Schichten bei der selektiven Abscheidung

Über die Alkylkettenlänge kann die Dicke einer SAM auf 0.1 nm genau eingestellt werden, und die Methoden der organischen Synthese ermöglichen es darüber hinaus, verschiedene funktionelle Gruppen (z. B. Fluorkohlenwasserstoff-, Säure-, Ester-, Amin-, Amid-, Alkohol-, Nitril- und Etherfunktionalitäten) am Ende der und/oder in die Alkylkette einzubauen.<sup>[39]</sup> Durch Verwendung der  $\mu$ CP-Technik können SAMs mit verschiedenen funktionellen Kopfgruppen in unterschiedlichen Strukturen auf der gleichen Oberfläche angeordnet werden und damit zur Steuerung der Benetzbarkeit, Keimbildung und Abscheidung anderer Materialien auf dieser Oberfläche eingesetzt werden.<sup>[142–145]</sup>

In Abbildung 14 A, B sind Beispiele dafür zu sehen, wie die Funktionalisierung die Benetzbarkeit SAM-strukturierter Oberflächen beeinflussen kann. Diese Prozesse sind durch ein Minimieren der Gibbs-Energien bestimmt. Hier tritt Selbstorganisation auf zwei Ebenen auf: auf der molekularen Ebene bei der Bildung der SAMs und auf der mesoskopischen Ebene bei der Herstellung der Flüssigkeitsstrukturen. Abbildung 14 A zeigt ein lichtmikroskopisches Bild von Wassertropfen, die bevorzugt auf den hydrophilen Regionen einer mit Carboxy- ( $\text{COOH}$ ) und Methylgruppen ( $\text{CH}_3$ ) strukturierten SAM-Oberfläche kondensieren; kein Wasser kondensierte auf den hydrophoben Regionen.<sup>[142a]</sup> Das SEM-Bild in Abbildung 14 B stammt von gemusterten Polyurethan-Mikrostrukturen, die sich durch selektives Nichtbenetzen gebildet haben.<sup>[142b]</sup> Der auf der gemusterten SAM-Oberfläche aufgebrachte flüssige Polymervorläufer mied selektiv die mit Methylgruppen ( $\text{CH}_3$ ) derivatisierten Regionen und bildete gemusterte Strukturen auf den mit Hydroxygruppen ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) terminierten hydrophilen Regionen. Der Polymervorläufer wurde danach mit UV-Licht gehärtet. Die Bildung

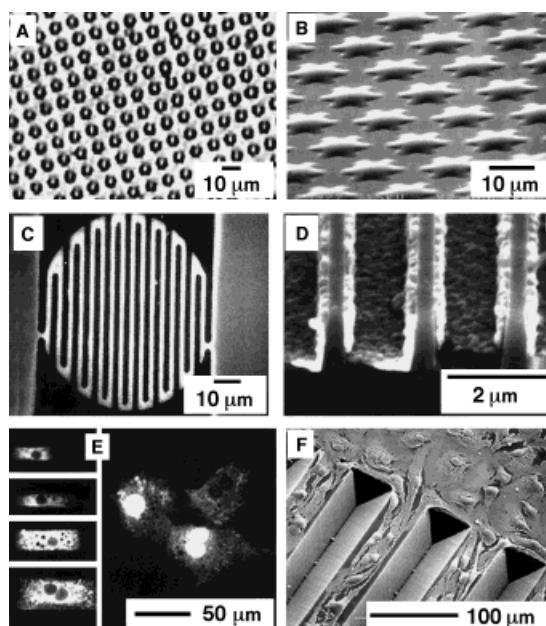


Abb. 14. Demonstration selektiver Keimbildung und Abscheidung mit gemusterten SAMs als Templanten. A) Lichtmikroskopische Aufnahme von Wasser, kondensiert auf einer gemusterten SAM-Goldoberfläche;<sup>[142a]</sup> B) SEM-Bild einer Mikrostruktur aus Polyurethan, die durch selektives Nichtbenetzen erzeugt wurde;<sup>[142b]</sup> C) SEM-Bild einer LiNbO<sub>3</sub>-Mikrostruktur auf Si/SiO<sub>2</sub>, die durch selektive CVD erzeugt wurde;<sup>[145]</sup> D) SEM-Bild von Cu-Mikrostrukturen, die in Si-Mikrogräben durch selektive CVD gebildet wurden;<sup>[145a]</sup> E) Lichtmikroskopische Aufnahme von Hepatocyten, die auf eine gemusterte SAM (links) und eine unbehandelte Oberfläche (rechts) aufgetragen wurden;<sup>[143a]</sup> F) Lichtmikroskopische Aufnahme von Säugetierzellen, die selektiv an die Plateaus einer strukturierten Oberfläche gebunden wurden.<sup>[143b]</sup> Bei E und F wurden die Oberflächen durch µCP so derivatisiert, daß bestimmte Oberflächenregionen mit Methylgruppen und andere mit Oligo(ethyleneglycol)-Gruppen terminiert waren. Das Matrixprotein (Fibronectin) adsorbierte nur an den Methyl-terminierten Regionen, und die Zellen lagerten sich nur in Regionen an, in denen das Matrixprotein bereits adsorbiert war.

gemusterter Anordnungen von Flüssigkeiten zeigt den Nutzen steuerbarer Benetzung für die Mikrofertigung. Diese gemusterten Polymer-Mikrostrukturen wurden als Mikrolinsensysteme<sup>[142b]</sup> und optische Lichtleiter<sup>[142f]</sup> eingesetzt.

Nuzzo et al. haben die selektive Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD<sup>[158]</sup>) auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten mit gedruckten SAMs aus Siloxanen als Schablone demonstriert (Abb. 14 C, D).<sup>[145]</sup> Die strukturierten SAMs steuern die selektive CVD durch Unterdrückung der Keimbildung: Das zu strukturierende Material wächst nur auf den nicht mit SAMs derivatisierten Bereichen und bildet geschlossene Strukturen. Im Prinzip kann dieser Prozeß dazu verwendet werden, eine Vielzahl von Materialien selektiv auf vielen Substraten ohne Photolithographie aufzubringen. Die selektive CVD von Kupfer kann in der Mikroelektronik nützlich sein, z. B. zur Herstellung von Dünnschichtverbindungen (mit Strukturgrößen von ca. 0.5–100 µm) und zum selektiven Füllen von Gräben und Gängen (repräsentative Mikrostrukturen haben große Höhe-Breite-Verhältnisse) mit Strukturmerkmalen <1 µm.<sup>[159]</sup>

Gemusterte SAMs werden auch als Schablonen genutzt, um die Adsorption von extrazellulären Matrixproteinen und damit auch die Anlagerung von Säugetierzellen zu definieren

und zu steuern.<sup>[143]</sup> Durch diese Technik ist es möglich, Zellen an vorherbestimmten Orten in Anordnungen definierter Formen, Größen und Abstände zu plazieren (Abb. 14 E, F). Über einfache Prozesse zur Mustererzeugung ist es somit möglich, die Form, die von einer Zelle auf einer Oberfläche angenommen wird, festzulegen und damit gewisse Aspekte des Zellwachstums und der Proteinsekretion zu beeinflussen. Auf diese Art kann der Einfluß der Zellmorphologie auf den Zellmetabolismus untersucht werden,<sup>[143d]</sup> d. h., die Technik sollte für Anwendungen in der Biotechnologie nützlich sein, in der die Analyse von Zellkulturen in hoher Dichte und/oder der wiederholte Zugriff auf Zellen an festgelegten Orten erforderlich sind. Das Ergebnis dieser Studien könnte Licht auf komplexe Phänomene, wie die Kontakt-Inhibierung der Zellproliferation, werfen oder zu neuen Analytiksystemen führen, die auf Zellanordnungen basieren.

### 3.4. Die Bildung von Mikrostrukturen auf nichtebenen Oberflächen

Die Mustererzeugung auf nichtebenen Oberflächen ist mit der Photolithographie und verwandten Techniken nur sehr eingeschränkt möglich: Sogar nur leicht gekrümmte Oberflächen konnten wegen der begrenzten Tiefenschärfe oft nicht durch Photolithographie gemustert werden.<sup>[13]</sup> Da sich der elastomere Stempel beim µCP der Oberfläche anpaßt, ist dieses Verfahren bei der Mustererzeugung auf nichtebenen Oberflächen der Photolithographie eindeutig überlegen.<sup>[149]</sup>

Abbildung 8 C illustriert eine Methode zur Erzeugung von Mikrostrukturen auf der Oberfläche von Kapillaren. Ein unstrukturierter PDMS-Stempel wird zur Steuerung der Bewegung der Kapillare verwendet. Abbildung 15 A, B zeigt SEM-Bilder von Teststrukturen aus Gold, die auf Goldbedampften Glaskapillaren durch µCP mit Hexadecanthiol

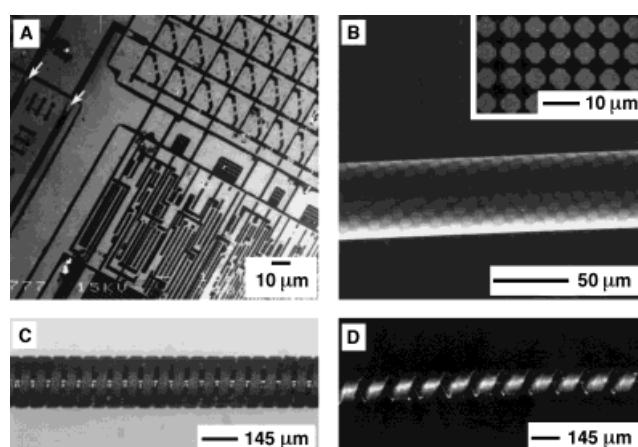


Abb. 15. A, B) SEM-Bilder von Au-Testmustern auf gekrümmten Oberflächen (Krümmungsradien 500 bzw. 50 µm), die durch µCP mit HDT und anschließendes selektives Ätzen in wässriger, sauerstoffgesättigter KCN-Lösung erhalten wurden.<sup>[149]</sup> C, D) Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Mikrotransformators<sup>[160]</sup> bzw. einer Mikrofeder,<sup>[161]</sup> die durch µCP mit HDT auf silberbeschichteten Kapillaren, selektives Ätzen des Silbers und elektrochemisches Abscheiden von Nickel (C) bzw. Kupfer (D) hergestellt wurden. Die Pfeile in (A) weisen auf zwei Defekte hin, die durch Durchhängen hervorgerufen wurden.

und anschließendes Ätzen in einer wäßrigen Cyanidlösung erzeugt wurden.<sup>[149]</sup> Man erkennt deutlich wohldefinierte Strukturen aus Gold mit Abmessungen von wenigen Mikrometern auf Kapillaren mit Krümmungsradien von ca. 500 (Abb. 15 A) bzw. 50  $\mu\text{m}$  (Abb. 15 B). Durch Mikrokontakt-Drucken sind Mikrostrukturen auf ebenen wie nichtebenen Oberflächen mit ähnlicher Kantenauflösung zugänglich. Gegenwärtig gibt es keine andere ähnlich gut für die Mikrofabrikation auf gekrümmten Oberflächen geeignete Technik. Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Herstellung von Silberschichten durch stromloses Abscheiden statt durch Aufdampfen die Mustererzeugung auf nichtebenen Oberflächen weiter vereinfacht (sogar bei unzugänglichen Oberflächen wie denen der Innенwand hohler Glasröhren).<sup>[114]</sup> Die auf dem  $\mu\text{CP}$  basierende Prozedur öffnet den Zugang zu neuen Arten von elektronischen, optischen, mikroelektromechanischen und analytischen Strukturen wie Mikrotransformatoren (Abb. 15 C),<sup>[160]</sup> Ladungsträgern in Mikro-Induktionsspulen,<sup>[160]</sup> Mikrofedern (Abb. 15 D),<sup>[161]</sup> faserintegrierten Interferenzfiltern und Bragg-Gittern,<sup>[162]</sup> Mikrospulen für hochauflösende NMR-Spektroskopie<sup>[163]</sup> und Gefäßaufweitungsnesten.<sup>[164]</sup>

### 3.5. Mikrokontakt-Drucken mit anderer Materialien

Das Mikrokontakt-Drucken scheint eine generelle Methode für die Bildung von Strukturen aus einer Vielzahl von Materialien auf der Oberfläche fester Substrate durch Kontakt-Musterübertragung zu sein. Wir konnten zeigen, daß  $\mu\text{CP}$  mit Protonensäuren<sup>[165]</sup> und suspendierten Palladiumkolloiden<sup>[106, 166]</sup> auf ähnliche Art möglich ist. Die Protonensäuren wurden auf dünne Filme Säure-empfindlicher Photoreiste<sup>[167]</sup> gedruckt und dienten dann als Katalysatoren für deren Zersetzung durch Erwärmung: Durch die Säure sensibilisierte Regionen wurden im Entwickler löslich. Die Kolloide wiederum wurden direkt auf eine Vielzahl von Substraten wie Glas, Si/SiO<sub>2</sub> oder Polymerfilme gedruckt<sup>[106, 166]</sup> und dienten als Katalysatoren für die stromlose Abscheidung von Metallen (Abb. 16). Das Mikrokontakt-Drucken mit wäßrigen Lösungen, die Biomoleküle enthalten (z. B. Proteine und Enzyme), könnte ebenfalls möglich sein, obwohl die Erzeugung einheitlicher Monoschichten dieser Materialien durch Kontakt-Drucken schwierig sein dürfte.

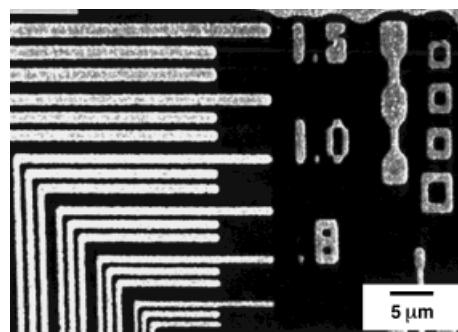


Abb. 16. SEM-Bild von Mikrostrukturen aus Cu, die durch stromloses Abscheiden auf ein Muster aus elektrokatalytisch wirkenden Pd-Kolloiddispersionen hergestellt wurden. Das Pd-Muster wurde durch  $\mu\text{CP}$  erzeugt.

## 4. Mikroformen und verwandte Techniken

### 4.1. Replikatformen

Unsere Vorschrift zum Replikatformen (replica molding, REM, Abb. 17 A) unterscheidet sich von konventionellen Techniken durch die Verwendung einer nichtstarren, elasto-

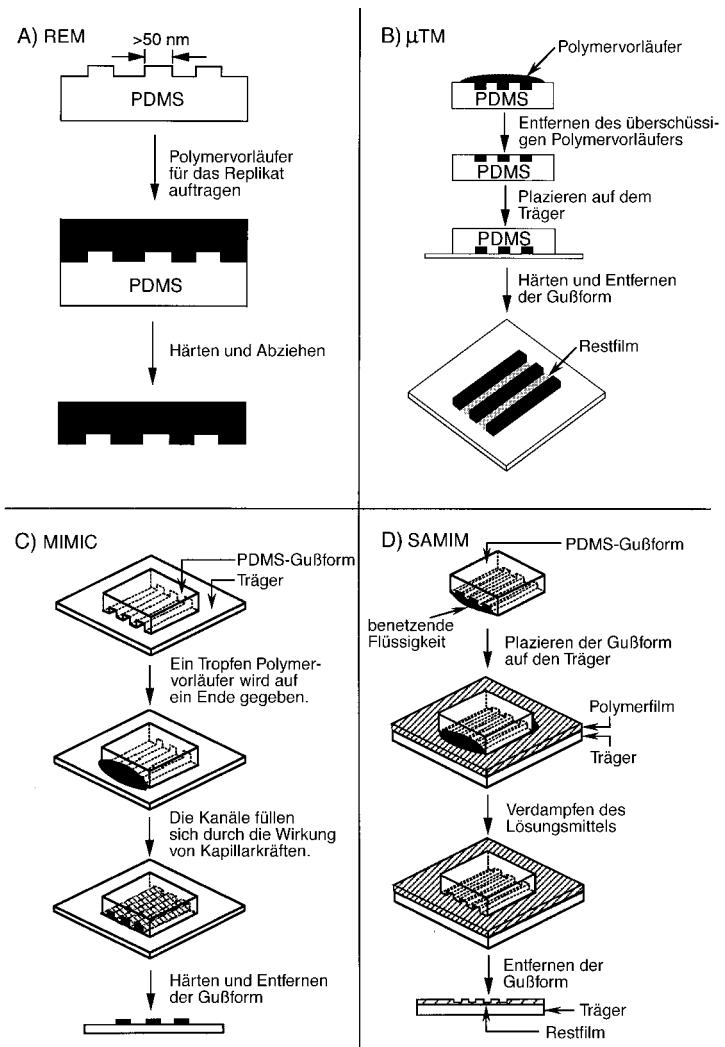


Abb. 17. Schematische Darstellung der Arbeitsvorschriften für A) das Replikatformen, B) das Mikrotransferformen, C) das Mikroformen in Kapillaren und D) das lösungsmittelunterstützte Mikroformen.

meren Gußform.<sup>[35, 168]</sup> Die Elastizität und die geringe Oberflächenspannung dieser Gußform ermöglichen ihr leichtes Ablösen. Eine elastomere Gußform bietet weiterhin die Möglichkeit, die Größe und die Gestalt des Abdrucks durch mechanische Deformation zu manipulieren. Die Möglichkeiten und die Vielseitigkeit dieser neuen Technik wurden bei der Herstellung von Nanostrukturen demonstriert:<sup>[169]</sup> Dabei werden konventionelle hochauflösende nanolithographische Techniken zur Fabrikation der Originalvorlage verwendet und diese Strukturen anschließend mittels REM mehrfach in organische Polymere kopiert. Diese Technik wurde auch so verändert, daß topologisch komplexe, optisch funktionale

Oberflächen, die auf anderen Wegen schwierig herzustellen sind, mit ihr zugänglich wurden.<sup>[35]</sup>

#### 4.1.1. Herstellung von Nanostrukturen

Wir haben gezeigt, daß das Replikatformen anhand elastomerer Gußformen mit einer Auflösung im Nanometerbereich durchführbar ist.<sup>[169]</sup> An den AFM-Aufnahmen von Cr-Strukturen auf einer Vorlage<sup>[170]</sup> und von einem Polyurethan(PU)-Replikat, das mit einer von dieser Vorlage erhaltenen PDMS-Gußform gewonnen wurde (Abbildung 18), ist

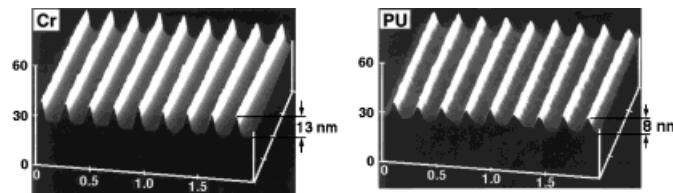


Abb. 18. AFM-Bilder von Cr-Strukturen auf einer Vorlage und von einem PU-Replikat dieser Vorlage, das mit einer PDMS-Gußform hergestellt wurde. Die Breite ist in  $\mu\text{m}$ , die Tiefe (und die Höhe) in nm angegeben.<sup>[169]</sup>

das wichtigste Charakteristikum des Replikats gut zu erkennen: die Genauigkeit der Wiedergabe in der vertikalen Dimension. Die Höhe der Cr-Linien auf der Vorlage ist 13 nm, die der PU-Linien 8 nm. Der verwendete PU-Polymervorläufer schrumpft damit weniger als 3% beim Aus härten.<sup>[171]</sup> Die Bilder zeigen deutlich, daß das Replikatformen von Strukturen mit wenigen Nanometern Auflösung über große Bereiche (ca.  $1\text{ mm}^2$ ) eine sehr hohe Wiedergabequalität hat (bezogen auf unsere Fähigkeit, Gleichartigkeit von Strukturen zu erkennen).

Wir haben auch die Qualität der Replikat-Strukturen, die mit nacheinander von der gleichen Vorlage erhaltenen Gußformen hergestellt wurden, untersucht. Abbildung 19 A zeigt das AFM-Bild der Vorlage, bevor sie zum Gießen von PDMS-Gußformen verwendet wurde; die Vorlage wurde durch Abbilden der Maskenstruktur auf eine elektronenstrahlempfindliche Lackschicht, Entwickeln der Linien, Metallaufdampfung und Abheben hergestellt. Abbildung 19 B zeigt ein AFM-Bild der Vorlage nach der Erzeugung von sieben PDMS-Abdrücken. Wir konnten auch nach zehnfacher Verwendung der Vorlage zur Herstellung von PDMS-Gußformen keinen Verschleiß feststellen. Auch an den PU-Replikaten, die mit zu unterschiedlichen Zeiten von der Vorlage erhaltenen PDMS-Gußformen hergestellt wurden, läßt sich keine Veränderung der Qualität der Nanostrukturen feststellen (Abb. 19C, D). Diese AFM-Bilder belegen deutlich, daß mit dem REM-Verfahren Mehrfachkopien von Nanostrukturen aus einer einzigen Vorlage hergestellt werden können. Die Einfachheit und die geringen Kosten der Methode lassen auf ihr Potential zur Herstellung von Nanostrukturen schließen.

Das Replikatformen gegen eine mechanisch gebogene PDMS-Gußform ist eine Modifikation der Prozedur zur Herstellung von Nanostrukturen mit kleineren Struktureinheiten als in der Vorlage.<sup>[169]</sup> Abbildung 20 A zeigt das AFM-Bild der Goldstrukturen auf einer anderen Vorlage mit

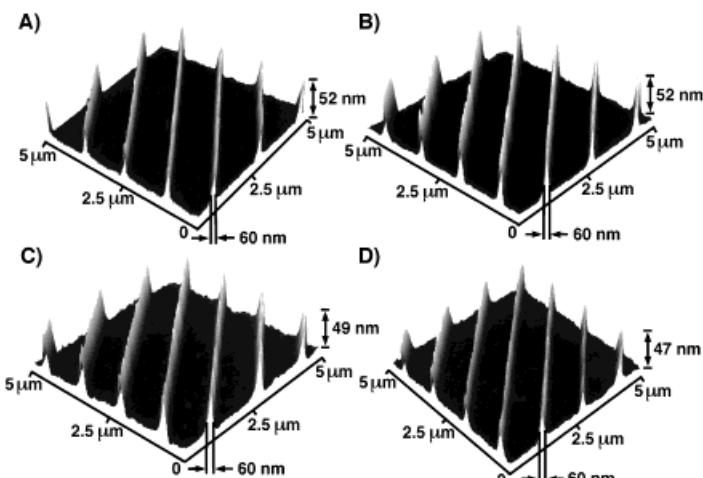


Abb. 19. A, B) AFM-Bilder von Goldstrukturen auf einer Vorlage, bevor ein PDMS-Abdruck erzeugt wurde (A) und nachdem sie für sieben PDMS-Abdrücke verwendet worden war (B). C, D) AFM-Bilder von PU-Replikaten, die mit zu unterschiedlichen Zeiten von der Vorlage erhaltenen PDMS-Gußformen erzeugt wurden.<sup>[169]</sup>

Strukturmerkmale von ca. 50 nm Größe, Abbildung 20 B das eines PU-Replikats, das mit einer von dieser Vorlage erhaltenen, mechanisch verbogenen PDMS-Gußform gewonnen wurde. Die Größe der Struktureinheiten wurde bei diesem Prozeß von 50 auf 30 nm verringert.

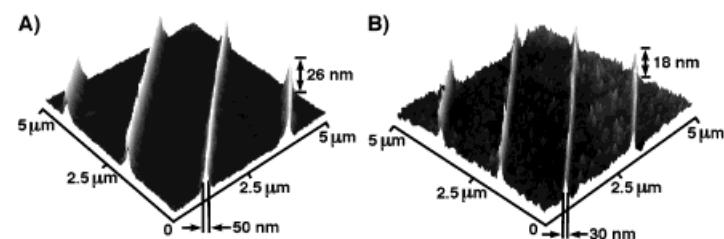


Abb. 20. AFM-Bilder A) von Goldstrukturen auf einer Vorlage vor dem Erzeugen eines PDMS-Abdrucks und B) von einem PU-Replikat, das mit dieser – mechanisch verbogenen – PDMS-Gußform hergestellt wurde. Das Verformen passierte so, daß die Replikatlinien schmäler sind als die der Vorlage.<sup>[169]</sup>

Der Mangel an Techniken, die in der Lage sind, Nanostrukturen schnell und ökonomisch herzustellen, wirkt gegenwärtig stark hemmend auf den Fortschritt in den Nanowissenschaften und der Nanotechnologie.<sup>[12]</sup> Unsere auf dem Replikatformen basierenden Arbeiten weisen einen gangbaren Weg zur Herstellung von sehr kleinen Strukturen bis herunter zu einer Größe von ca. 30 nm in organischen Polymeren und mit einer Genauigkeit von ca. 5 nm in der vertikalen Dimension. Vor wenigen Jahren haben Chou und Mitarbeiter eine ähnliche Vorschrift vorgestellt, die man ebenfalls zur Softlithographie zählen kann: das Prägen oder Eindrucken in organische Polymere mit einer rigiden Vorlage. Damit konnten in thermoplastischen Polymeren Strukturen mit Dimensionen im Bereich von nur 25 nm hergestellt werden.<sup>[18]</sup> Über verwandte Arbeiten wurde auch von Arbeitsgruppen bei Phillips<sup>[19a]</sup> und IBM berichtet.<sup>[19b]</sup> Damit ist bewiesen, daß die Herstellung von Nanostrukturen aus organischen Polymeren in technischem Maßstab, d.h. die Erzeugung vieler

Kopien, Realität geworden ist. Die Tatsache, daß Positiv- und Negativ-Replikate erhalten werden und die Dimensionen und die Gestalt der Strukturmerkmale auf der elastomeren Gußform durch mechanische Deformation verändert werden können, erhöht die Flexibilität der Methode. Die Verwendung von Nanostrukturen in elektronisch, optisch und magnetisch funktionalen Komponenten und Systemen erfordert die Entwicklung neuer Techniken. Die gegenwärtigen Arbeiten auf diesem Gebiet könnten einen ersten Ansatz zur Lösung des Problems der Massenproduktion von Nanostrukturen liefern. Die Erfahrungen aus diesem Prozeß werden für die Entwicklung vielseitigerer Systeme sehr nützlich sein.

#### 4.1.2. Herstellung von komplexen optischen Oberflächen

Das Replikatformen gegen eine verformte PDMS-Gußform bietet eine neue Strategie zur Herstellung von topologisch komplexen Strukturen und optisch funktionalen Oberflächen.<sup>[35, 168]</sup> Damit können komplexe Strukturen durch kontrollierte Veränderung von Größe und Erscheinungsbild der Strukturmerkmale auf der PDMS-Gußform (durch mechanische Kompression, Verbiegung, Dehnung oder eine Kombination dieser Deformationen) aus einfachen, regulären Strukturen auf ebenen Oberflächen erzeugt werden. Die extrem isotrope Deformation der PDMS-Gußform ermöglicht sogar die Erzeugung von Mikrostrukturen, bei denen sich Größe und Form graduell ändern. Die Reliefstrukturen in der PDMS-Gußform werden durch mechanische Deformationen verändert, und zur Replikation der jeweiligen deformierten Struktur wird ein Abdruck in UV-härtbarem oder flüssigem PU oder thermisch härtbarem Epoxidharz genutzt. Das Potential und die Anwendungsbreite dieser Vorschrift demonstrieren nachfolgende Beispiele:<sup>[35]</sup> 1) Beugungsgitter mit kleineren Perioden als das Originalgitter, das zur Herstellung der PDMS-Gußform verwendet wurde; 2) Sägezahn-Gradienten-Beugungsgitter auf ebenen und gebogenen Oberflächen; 3) gemusterte Mikrostruktureinheiten auf Oberflächen von nahezu halbkugelförmigen Objekten und 4) Reihen von rhombischen Mikrolinsen.

Abbildung 21 faßt die typischen Arbeitsschritte zusammen, die zum Replikatformen gegen mechanisch verformte elastomere Gußformen verwendet wurden.<sup>[35]</sup> Abbildung 21 A veranschaulicht die Vorschrift zum Replikatformen gegen eine PDMS-Gußform unter mechanischer Kompression. Falls erwünscht, kann diese Vorschrift mehrfach angewendet werden, wobei jeweils das zuletzt erzeugte PU-Replikat als Ausgangspunkt dient. Auf diese Weise sind komplexere Strukturen zugänglich, als mit nur einem Cyclus erhalten werden können; die Qualität der hergestellten Strukturen nimmt jedoch etwas ab. Verwendet man beispielsweise als Teststruktur parallele Linien, erhält man nach zwei Kompressions-Replikations-Cyclen eine Reduktion der Strukturmerkmale (in diesem Fall die ausgesparten Bereiche der Gußform) von 1.6 µm auf ca. 200 nm und eine Abnahme der Periode des Testmusters von ca. 3.6 auf 1.5 µm.<sup>[35]</sup> Abbildung 21 B illustriert die Vorgehensweise zur Herstellung von Beugungsgittern auf zylindrischen Oberflächen. Eine dünne PDMS-Gußform (ca. 50 µm dick) wurde mit einem dünnen Film von flüssigem PU beschichtet und anschließend in engen

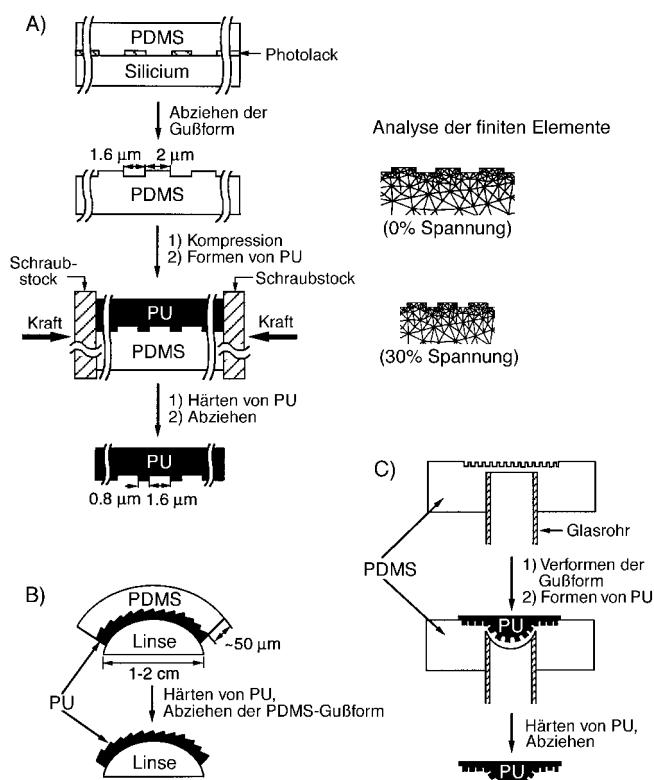


Abb. 21. Schematische Darstellung der Arbeitsvorschriften für das Replikatformen gegen elastomere PDMS-Gußformen unter A) mechanischer Kompression, B) Biegen und C) Dehnen.<sup>[35]</sup> Die Replikate wurden mit einem UV-härtbaren PU-Polymer vorläufer hergestellt.

Kontakt mit der gewölbten Oberfläche gebracht. Nach dem Aushärten des PU entfernte man die PDMS-Gußform und erhielt das PU-Replikat auf der zylindrischen Substratoberfläche. Abbildung 21 C zeigt eine ähnliche Vorschrift, die zur Herstellung nahezu halbkugelförmiger Objekte mit einer gemusterten Mikro-Reliefstruktur auf ihrer Oberfläche verwendet wurde. Dafür wurde eine dünne PDMS-Gußform (ca. 1 mm dick) auf dem Ende eines hohlen Glasrohrs befestigt und durch Anlegen eines positiven oder negativen Drucks im Rohr verformt.

Komprimiert man ein Ende der elastomeren Gußform mehr als das andere, sind einfach Gradienten-Beugungsgitter – Gitter, deren Periode sich kontinuierlich ändert – zugänglich.<sup>[172]</sup> Besonders interessant daran ist die weitgehende Erhaltung der Form der Beugungselemente. Wenn wir ein Sägezahn-Gitter als Vorlage verwendeten, dann besaß auch das Gradienten-PU-Replikat ein Sägezahn-Muster (Abbildung 22).<sup>[35]</sup> Die Periode  $\lambda$  dieses Sägezahn-Gradienten-Gitters nahm über eine Strecke von ca. 0.9 cm kontinuierlich von etwa 1.55 auf 1.41 µm ab; der Gradient  $d\lambda/dz$  war damit ca.  $1.6 \times 10^{-5}$ . Dieses Gitter wurde durch seine Transmission bei normalem Einfallsinkel charakterisiert. Abbildung 22 C zeigt Beugungsmuster (das Signal nullter und die zwei Signale erster Ordnung) der PDMS-Vorlage, ihres PU-Replikats und des Gradienten-PU-Gitters. Der erste Beugungsspeak veränderte kontinuierlich seine Position, während der Laserstrahl über das Gradienten-Gitter in  $z$ -Richtung bewegt wurde.

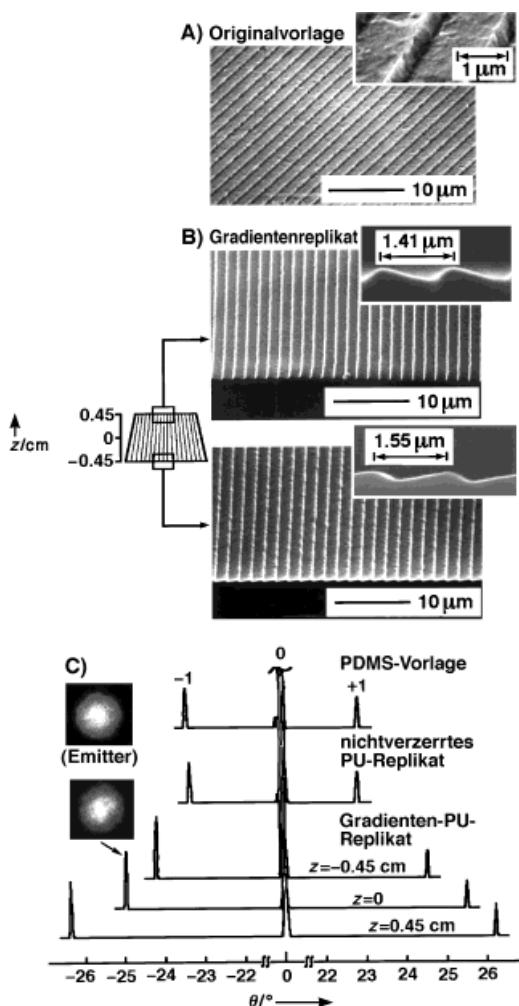


Abb. 22. SEM-Querschnitaufnahme A) eines kommerziellen Sägezahn-Beugungsgitters und B) ausgewählter Regionen eines planaren Gradienten-Sägezahn-PU-Replikats, das mit einer asymmetrisch komprimierten PDMS-Gußform hergestellt wurde. C) Beugungsmuster der PDMS-Vorlage, ihres PU-Replikats und des Gradienten-PU-Gitters. Für diese Aufnahmen wurde ein He-Ne-Laser ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) verwendet.<sup>[35]</sup>

Abbildung 23 zeigt das SEM-Bild eines halbkugelförmigen PU-Objekts mit einem Prismenmuster auf seiner Oberfläche.<sup>[35, 168]</sup> Die Form dieses polymeren Gebildes kann sehr leicht durch Veränderung der Dicke der PDMS-Gußform, des angelegten Drucks oder beider Parameter variiert werden. Wir haben eine Vielzahl unterschiedlicher Muster und Reliefstrukturen hergestellt, wobei die kleinsten Abmessungen ca. 1.5 µm betragen.

## 4.2. Das Mikrotransferformen

Beim Mikrotransferformen (microtransfer molding, µTM, siehe Abb. 17B)<sup>[36]</sup> wird ein Tropfen eines Polymervorläufer auf die gemusterte Oberfläche einer PDMS-Gußform aufgetragen und die überschüssige Flüssigkeit durch Abziehen mit einem flachen PDMS-Block oder Wegblasen mit Stickstoff entfernt. Die gefüllte Gußform wird dann in Kontakt mit dem Substrat gebracht und bestrahlt oder erhitzt. Nachdem

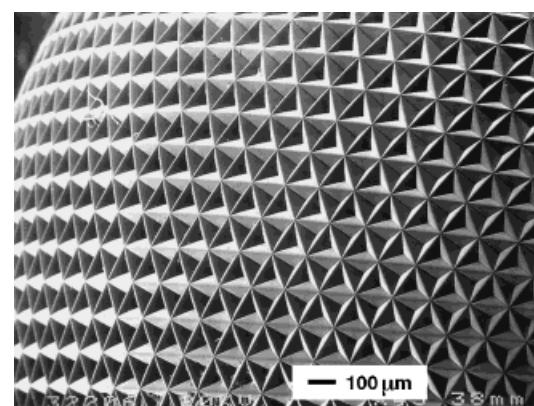


Abb. 23. SEM-Aufnahme eines kugelförmigen Objekts in Polyurethan mit einer gemusterten Mikrostruktur ( $\sim 100 \text{ µm}$  Eckprismen) auf ihrer Oberfläche, die durch Replikatformen gegen eine geformte PDMS-Gußform erzeugt wurde.<sup>[35]</sup>

der flüssige Polymervorläufer zu einem Feststoff ausgehärtet ist, wird die Gußform vorsichtig abgehoben, und es verbleibt die gemusterte Mikrostruktur auf dem Träger.

Abbildung 24 zeigt SEM-Aufnahmen typischer Polymerstrukturen, die durch µTM hergestellt wurden.<sup>[36]</sup> Mit dieser Technik können sowohl isolierte (Abb. 24 A) als auch mitein-

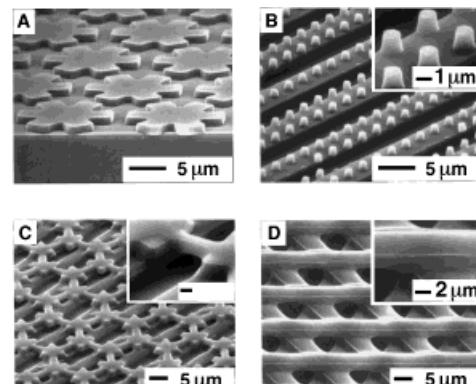


Abb. 24. SEM-Bilder von polymeren Mikrostrukturen, die durch µTM hergestellt wurden.<sup>[36]</sup> A) gemusterte, isolierte Pu-Mikrostrukturen auf Silber (eine Schicht); B) Glasobjektträger mit isolierten Mikrosäulen aus Epoxidharz auf 5 µm dicken Epoxidharzlinien (zwei Schichten); C) Glasobjektträger mit einem kontinuierlichen Netzwerk aus Epoxidharz über einer Schicht aus 5 µm dicken Epoxidharzlinien (zwei Schichten); D) Glasobjektträger mit drei strukturierten Schichten aus thermisch gehärtetem Epoxidharz.

ander verbundene Strukturen erzeugt werden. Der entscheidende Vorteil von µTM gegenüber anderen mikrolithografischen Techniken ist die Leichtigkeit, mit der Mikrostrukturen auf nichtebenen Oberflächen erzeugt werden können – ein Leistungsmerkmal, das für das schichtweise Aufbauen von dreidimensionalen Strukturen essentiell ist. Abbildung 24B zeigt Mikrosäulen aus thermisch gehärtetem Epoxidharz, die auf eine Schicht paralleler Linien aus dem gleichen Material aufgebracht wurden, Abbildung 24D eine Dreischichtstruktur. Potentielle Anwendungen analoger 2D- und 3D-Mikrostrukturen sind in der integrierten Optik,<sup>[173]</sup> der angewandten Optik (z. B. in photonischen Kristallen<sup>[174]</sup>) und der Gewebeverarbeitung<sup>[175]</sup> vorstellbar.

Durch  $\mu$ TM können Mikrostrukturen über relative große Bereiche (ca. 3 cm<sup>2</sup>) innerhalb kurzer Zeit (ca. 10 min) erzeugt werden. Diese Technik wurde bereits für die Herstellung von optischen Lichtleitern, Kopplern und Interferometern aus organischen Polymeren eingesetzt.<sup>[176]</sup> Wir haben parallel angeordnete 3 cm lange polymere Lichtwellenleiter (sowohl Ein- als auch Mehrmoden-) aus thermisch härtenden Epoxidharzen und UV-härtendem PU hergestellt. Beide Polymere können unverändert oder mit Fluoreszenzfarbstoffen (z.B. Rhodamin 6G) dotiert verwendet werden. Eine solche Lichtwellenleiteranordnung könnte durch Anpassung der Abstände zwischen den Leitern sowohl in optische Koppler als auch in Interferometer umgewandelt werden; die Kopplung könnte alternativ nach der Herstellung des Bauteils durch eine zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht gesteuert werden.<sup>[176]</sup> Durch  $\mu$ TM sind auch gemusterte Mikrostrukturen auf vielen anderen Materialien zugänglich. Abbildung 25 A, B zeigt SEM-Aufnahmen von Mikrostruk-

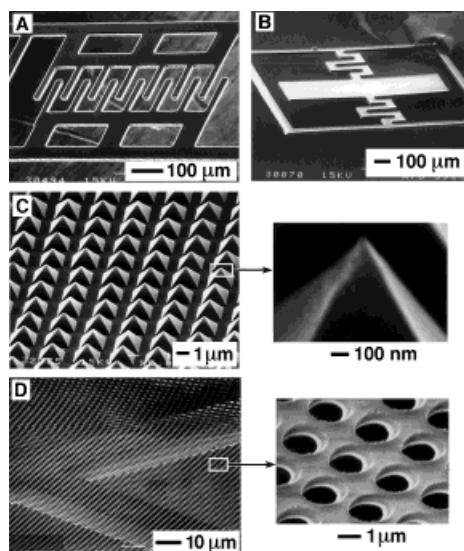


Abb. 25. SEM-Aufnahmen von Mikrostrukturen aus A, B) glasartigem Kohlenstoff<sup>[177]</sup> und C, D) Gläsern,<sup>[178]</sup> die durch  $\mu$ TM und Gußformen hergestellt wurden. Die Erhaltung der Strukturdetails in beiden Arbeitsgängen ist ausgezeichnet.

turen aus glasartigem Kohlenstoff (einen integrierten Kondensator bzw. einen optischen Deflektor), die aus einem Polymervorläufer (Furfurylalkohol-modifiziertes Phenolharz) durch anschließende Pyrolyse bei erhöhten Temperaturen erzeugt wurden.<sup>[177]</sup> In Abbildung 25 C, D sind SEM-Bilder von Mikrostrukturen (Reihen quadratischer Pyramiden bzw. eine freistehende Membran) aus thermisch gehärteten Sol-Gel-Materialien wiedergegeben.<sup>[178]</sup> Eine entscheidende Unzulänglichkeit des  $\mu$ TM ist derzeit noch, daß sich immer ein dünner Polymerfilm (ca. 100 nm) zwischen den erhöhten Teilen der Mikrostruktur befindet (siehe Abb. 17B). Dieser Film verhindert, daß das Substrat von chemischen Ätzmitteln angegriffen werden kann. Bevor wir diese gemusterten Polymerstrukturen als Masken für ein kontrolliertes Ätzen des Trägers verwenden können, muß daher zunächst der dünne Polymerfilm durch Reaktiv-Ionen-Ätzen mit O<sub>2</sub> entfernt werden. Obwohl das Entfernen des Films einen

separaten Schritt erfordert, was unbequem ist, glauben wir, daß das  $\mu$ TM eine breite Anwendung in der Mikrofabrikation, insbesondere in der Erzeugung von 3D-Strukturen, finden wird.

### 4.3. Mikroformen in Kapillaren

Das Mikroformen in Kapillaren (micromolding in capillaries, MIMIC) ist eine weitere nichtlithographische Methode, um komplexe Mikrostrukturen auf ebenen und gewölbten Oberflächen zu erzeugen.<sup>[37]</sup> Beim MIMIC (siehe Abb. 17C) wird die PDMS-Gußform auf einen Träger gesetzt, an dessen Oberfläche sie sich anpaßt; die Reliefstruktur in der Gußform bildet dann ein Netzwerk leerer Kanäle. Trägt man nun einen Polymervorläufer mit niedriger Viskosität an den offenen Enden des Kanalnetzwerks auf, füllen sich die Kanäle spontan durch die wirkenden Kapillarkräfte. Nachdem die Kanäle gefüllt sind und der Polymervorläufer ausgehärtet ist, wird die PDMS-Gußform entfernt und das Netzwerk des polymeren Materials verbleibt auf der Oberfläche des Trägers. Eine Vielzahl von Materialien (siehe Tabelle 3) wurde für diesen Prozeß verwendet,<sup>[37]</sup> darunter Polymervorläufer, die mit UV-Licht oder thermisch gehärtet werden,<sup>[179]</sup> Vorläufer für Kohlenstoffmaterialien<sup>[177]</sup> oder Keramiken,<sup>[180]</sup> strukturelle und funktionale Polymere,<sup>[181, 182]</sup> Polymerkugeln,<sup>[183]</sup> Kolloide,<sup>[184]</sup> anorganische Salze,<sup>[184]</sup> Sol-Gel Materialien<sup>[185]</sup> und Biomakromoleküle.<sup>[186]</sup>

Auf MIMIC basierende Mikrofabrikation zeichnet sich durch ihre Einfachheit und originalgetreue Wiedergabe beim Mustertransfer von der Gußform in die polymere Struktur aus. Das MIMIC kann zum Bedrucken einer größeren Vielzahl von Materialien eingesetzt werden als die Photolithographie, erzeugt die gewünschten Strukturmuster in einem einzigen Schritt und bietet die Möglichkeit, Strukturen mit gezielt uneinheitlicher Schichtdicke zu erzeugen (Quasi-3D-Strukturen). Die kleinsten Strukturen, die wir auf diese Art erzeugt haben, sind parallele Linien mit Querschnittsdimensionen von ca. 0.1 × 2 μm<sup>2</sup>.<sup>[179]</sup> Diese Dimensionen waren durch die vorhandenen PDMS-Gußformen vorgegeben; wir haben bislang keine Gußformen mit noch kleineren Strukturen getestet. Daher ist das untere Limit dieser Technik noch nicht definiert.

Doch auch für die MIMIC-Technik gibt es Einschränkungen: 1) Es werden hydraulisch verknüpfte Kanalnetzwerke benötigt; daher können keine isolierten Strukturen oder Strukturen auf bereits konturierte Oberflächen aufgebracht werden. 2) Die Füllung der kapillarförmigen Kanäle kann schnell und effizient über kurze Entferungen (ca. 1 cm<sup>2</sup>) durchgeführt werden, über große Entferungen jedoch nimmt die Füllgeschwindigkeit wegen der Viskosität der Flüssigkeit in der Kapillare und der großen zu überwindenden Entfernung deutlich ab. 3) Die Füllgeschwindigkeit ist proportional zum Querschnitt der Kapillare; die extrem langsame Befüllung kleiner Kapillaren wird daher die Verwendung von MIMIC in bestimmten Bereichen der Nanofabrikation limitieren. Dennoch haben mehrere Gruppen gezeigt, daß geeignete Flüssigkeiten durchaus nanometergroße Kapillaren über kurze Distanzen benetzen und füllen können.<sup>[187, 188]</sup> 4) Die

vorderen Enden der Kapillaren können unvollständig gefüllt bleiben, wenn der hydraulische Widerstand ausreichend groß ist.<sup>[189]</sup> Interessanterweise ist es dagegen auch bei Kapillaren mit geschlossenen Enden möglich, sie vollständig zu füllen, sofern sie kurz sind; das enthaltene Gas scheint durch Diffusion in das PDMS zu entweichen.

### 4.3.1. Das Prinzip von MIMIC

Kapillarkräfte sind ein sehr einfaches und gut verstandenes Phänomen.<sup>[190]</sup> Auch die Dynamik der Flüssigkeitsverteilung in Kapillaren wurde systematisch untersucht.<sup>[191]</sup> Der Fluß einer Flüssigkeit in einer Kapillare wird durch eine Druckdifferenz zwischen zwei hydraulisch verbundenen Regionen hervorgerufen, und der Ausgleich dieser Differenz bestimmt die Flußrichtung. In kreisförmigen Kapillaren benetzen zunächst dünne Flüssigkeitsfilme die Kapillare symmetrisch, wogegen bei nichtkreisförmigen Kapillaren der schnellste Fluß in den Ecken auftritt.<sup>[191]</sup>

Die Füllgeschwindigkeit wird durch die Oberflächenspannung  $\gamma$  und die Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit, den Radius des Kapillarquerschnitts  $R$  und die Länge  $z$  des gefüllten Kapillarabschnitts bestimmt [Gl. (2), L = flüssig, V = gasförmig, S = fest].<sup>[190]</sup> Die Füllgeschwindigkeit ist proportional zum

$$\frac{dz}{dt} = \frac{R\gamma_{LV}\cos\theta}{4\eta z} = \frac{R(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{4\eta z} \quad (2)$$

Kapillarradius und umgekehrt proportional zur Länge des gefüllten Kapillarabschnitts und zur Viskosität der Flüssigkeit. Sie nimmt ab, je mehr die Kapillare gefüllt wird oder je viskoser die verwendete Flüssigkeit ist.

Das Aussehen der Laufmittelfront hängt sehr von den Grenzflächenenergien ab. Kim et al. haben dieses System charakterisiert und den qualitativen Zusammenhang untersucht. Dafür wurden Alkylthiolat-SAMs mit unterschiedlichen terminalen Kopfgruppen auf Goldoberflächen verwendet (Abb. 26).<sup>[189]</sup> In Übereinstimmung mit Gleichung (2) zeigt das Produkt aus der Füllänge und der Füllgeschwindigkeit ( $z(dz/dt)$ ) eine lineare Abhängigkeit vom Cosinus des Kontaktwinkels  $\theta_a$ . Die SEM-Aufnahmen der Flüssigkeitsfront (in Abb. 26 eingebunden) zeigen, daß unterschiedliche Werte von  $\cos\theta_a$  zu unterschiedlichen Formen der Flüssigkeitsfront führen: 1) Bei Flüssigkeiten mit kleinem Kontaktwinkel (Abb. 26 a, b) können die Flüssigkeitsfronten als gleitende Filme beschrieben werden; 2) bei Flüssigkeiten mit mittlerem Kontaktwinkel (Abb. 26 c, d), weist die Flüssigkeitsfront Kanten auf und kann durch gleitende Filme mit Schultern veranschaulicht werden; 3) bei Flüssigkeiten mit großem Kontaktwinkel (Abb. 26 e, f) fließt die gesamte Flüssigkeit, ohne daß „Vorboten“ auftreten. Die Flüssigkeitsfront kann in diesem Fall als Ergebnis eines keilförmigen Flusses beschrieben werden.

### 4.3.2. MIMIC mit lösungsmittelfreien Systemen

Die Anwendungsmöglichkeiten und die Eignung von MIMIC wurden durch die Herstellung von gemusterten Strukturen mit zahlreichen flüssigen Polymervorläufern demonstriert – mit PU-, Polyacrylat- und Epoxidharz-Vorläu-

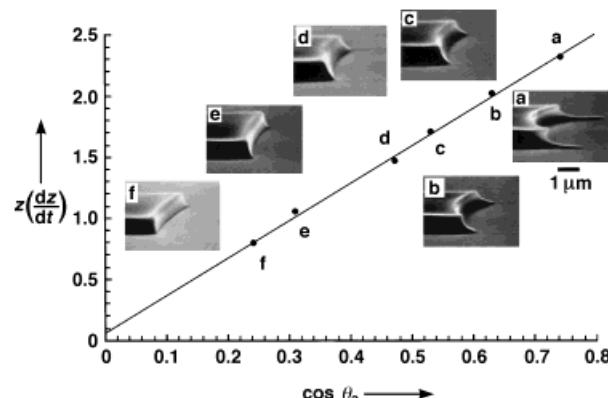


Abb. 26. Abhängigkeit der Geschwindigkeit, mit der Kapillaren gefüllt werden, – ausgedrückt als  $z(dz/dt)$  in  $10^4 \mu\text{m} \text{s}^{-1}$  – und der Form der Flüssigkeitsfront (als Bilder eingebunden) von der Grenzflächenenergie, beschrieben anhand des dynamischen Kontaktwinkels  $\theta_a$  zwischen den jeweiligen Flüssigkeiten und den derivatisierten SAM-Oberflächen.<sup>[189]</sup>

fern.<sup>[37, 179]</sup> Diese Polymervorläufer schrumpfen weniger als 3% beim Aushärten.<sup>[171]</sup> Daher haben die gehärteten Polymere fast die gleichen Dimensionen und äußerlichen Formen wie die Kanäle der PDMS-Gußform und können direkt als Ätzmasken für das darunterliegende Substrat verwendet werden. Abbildung 27 zeigt SEM-Aufnahmen von polymeren

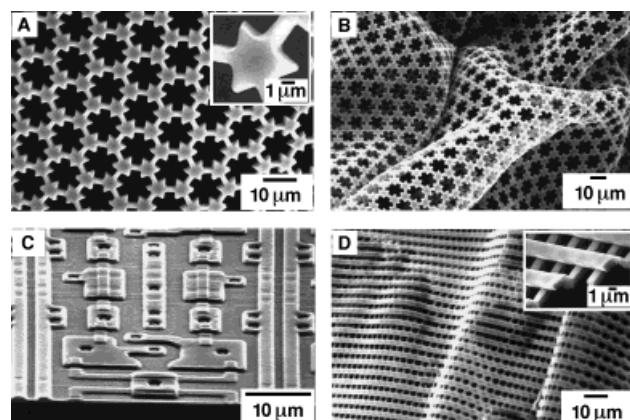


Abb. 27. SEM-Aufnahmen von polymeren Mikrostrukturen, die durch MIMIC mit lösungsmittelfreien Polymervorläufern (A, C: für Polyacrylat, B, D: für PU) hergestellt wurden.<sup>[37, 179]</sup> Die Strukturen in B und C sind freistehend; die Verbiegungen traten erst während der Probenvorbereitung auf und demonstrieren die Stabilität dieser Mikrostrukturen.

Mikrostrukturen, die durch MIMIC hergestellt wurden. Die in Abbildung 27B gezeigte Mikrostruktur war vom Träger (eine dünnen Glas- oder  $\text{SiO}_2$ -Schicht) durch dessen Auflösen in wässriger  $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung getrennt worden.<sup>[37]</sup> MIMIC ermöglicht auch einen Quasi-3D-Prozeß, z. B. das Auftragen einer nicht einheitlich dicken, strukturierten Schicht in einem Schritt (Abb. 27C);<sup>[179]</sup> dabei werden tatsächlich die komplexen Gebilde im Mikro- und Sub-Mikrometermaßstab komplett gefüllt, und es gibt in einigen Regionen Strukturen, die durch Kanäle kleiner 100 nm miteinander verbunden sind. Der für das MIMIC verwendete Träger kann zusätzlich auch auf seiner Oberfläche ein Reliefmuster haben. Abbil-

dung 27D zeigt eine SEM-Aufnahme einer auf diese Art erhaltenen freistehenden Mikrostruktur aus PU; sie wurde zwischen zwei PDMS-Gußformen hergestellt, die jeweils Reliefstrukturen von parallelen Linien auf ihren Oberflächen hatten.<sup>[37, 179]</sup> Nach dem Befüllen mit flüssigem Polymervorläufer und dem Aushärten des Polymers wurden die beiden PDMS-Gußformen voneinander getrennt. Die quervernetzte polymere Mikrostruktur haftete auf einer der beiden PDMS-Oberflächen, von der sie einfach abgelöst werden konnte. Die beiden Schichten polymerer Linien bildeten dann *eine einzige* verbundene Mikrostruktur. Diese Art von freistehenden Mikrostrukturen – mit unabhängigen Reliefstrukturen in den Schichten – kann man mit der Photolithographie nicht herstellen.<sup>[10]</sup>

#### 4.3.3. MIMIC mit lösungsmittelhaltigen Systemen

Die MIMIC-Technik war für lösungsmittelfreie Polymervorläufer entwickelt worden, konnte aber inzwischen auf lösungsmittelhaltige Systeme erweitert werden.<sup>[182–186]</sup> Die Lösungsmittel wurden nach dem Befüllen der Kanäle verdampft. Die einzige Voraussetzung ist, daß das PDMS vom verwendeten Lösungsmittel nicht angegriffen wird oder anschwellt. Abbildung 28 zeigt SEM-Bilder einiger gemusterter Mikrostrukturen, die mit MIMIC und lösungsmittelhaltigen Systemen hergestellt wurden. Man beachte, daß es extrem schwierig (oder gar unmöglich) ist, solche gemusterten

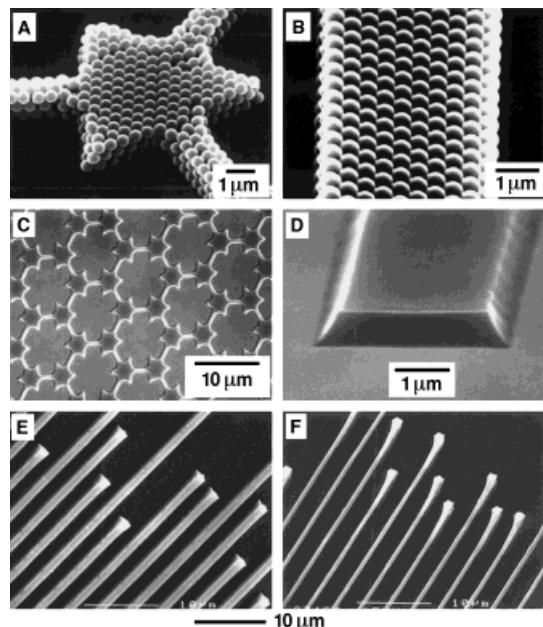


Abb. 28. SEM-Bilder von gemusterten Mikrostrukturen aus Polymerkügelchen (A, B),<sup>[183]</sup> Polyanilin-Emeraldin-HCl-Salz (C, D)<sup>[182]</sup> und Zirconium-oxido (F),<sup>[180]</sup> die durch MIMIC aus ihren Lösungen in Wasser, *N*-Methyl-2-pyrrolidon bzw. Ethanol hergestellt wurden. Die Kristallisation der Polymerkügelchen trat spontan ein. Die Strukturen des Polyanilins wurden aus der Polyanilin-Emeraldin-Base erzeugt und anschließend in die leitende Form des Emeraldinsalzes durch Behandeln mit wässriger HCl überführt. Das Zirconium-oxido wurde aus einem Polymervorläufer gebildet, der zur Struktur E gegossen worden war. Der Polymervorläufer von der Firma Chemat Technology (ZO9303) wurde durch 10 h Erhitzen auf ca. 600 °C in ZrO<sub>2</sub> überführt. Die Enden der Linien lösten sich während der thermischen Umwandlung leicht vom Träger ab.

Strukturen aus Polymerkügelchen (Abb. 28 A, B) oder Keramiken (Abb. 28 E, F) durch photolithographische Techniken herzustellen. Die Fähigkeit, solche gemusterten Mikrostrukturen herzustellen, bietet neue Möglichkeiten für die Anwendung dieser Materialien. Die dicht gepackten mehrschichtigen Strukturen aus Polymerkügelchen sind beispielsweise für Anwendungen in der Chromatographie und der Beugungsoptik von Interesse.<sup>[192]</sup> Die Möglichkeit, gemusterte Mikrostrukturen aus leitenden Polymeren zu erzeugen, bietet einen potentiellen Zugang zu flexiblen, vollständig aus Plastik bestehenden, elektronischen und optoelektronischen Geräten.<sup>[193]</sup>

#### 4.3.4. Herstellung von funktionalen mikroelektronischen Bauteilen

Nuzzo und Mitarbeiter haben unter Verwendung von μCP und selektiver CVD ferroelektrische Kondensatoren hergestellt, die aus dünnen Pt/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/Pt-Schichten bestehen.<sup>[194]</sup> Vor kurzem wurde MIMIC von Hu, Jeon et al. zur Herstellung einfacher, elektrisch funktionaler Einheiten verwendet.<sup>[195–197]</sup> Sie berichteten über die Herstellung von Schottky-Dioden,<sup>[195]</sup> GaAs/AlGaAs-Heterostruktur-Feldeffekttransistoren (FETs)<sup>[196]</sup> und Si-Metalloxid-Halbleiter-FETs (MOSFETs).<sup>[197]</sup> Der Herstellungsprozeß, der für beide Transistorarten verwendet wurde, benötigte mindestens drei MIMIC-Schritte und zwei Ausrichtungsschritte. In Abbildung 29 ist die Herstellung des GaAs/AlGaAs-Heterostruktur-FETs wiedergegeben.<sup>[196]</sup> Abbildung 30a zeigt eine perspektive Ansicht einer solchen Transistor-Einheit. Der Emitter und der Kollektor sind Ohmsche Kontakte aus NiGeAu, der Kanal ist durch einen Mesa-Graben wiedergegeben, und das Gate besteht aus einem Cr/Au-Schottky-Kontakt. In jedem Schritt wurde das Muster durch eine PU-Mikrostruktur vorgegeben und durch MIMIC übertragen (siehe Abb. 29). Für das Ätzen und Bedampfen wurden die PU-Strukturen als Masken verwendet. Abbildung 30B zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines FETs, Abbildung 30C die Leistungsmerkmale eines repräsentativen GaAs/AlGaAs-FETs, der mit der beschriebenen Methode hergestellt wurde. Die Leistungsmerkmale ähneln denen von konventionellen, durch Photolithographie hergestellten GaAs/AlGaAs-FETs. Die Herstellung des Si-MOSFET erfolgte nach einer ähnlichen Vorschrift mit den PU-Mikrostrukturen als Masken während der Implantation von Silicium.<sup>[197]</sup> Auch wenn die Strukturmerkmale mit 16–26 μm ca. einhundertmal größer sind als in derzeit kommerziell erhältlichen Transistoren (ca. 250 nm), belegen diese Ergebnisse, daß die Softlithographie auch für die Multischichtherstellung, die bislang ein Monopol der Photolithographie war, geeignet ist. Damit ist auch eine Meßlatte für alle künftigen Entwicklungen in diesem Gebiet gesetzt.

#### 4.4. Lösungsmittelunterstütztes Mikroformen

Lösungsmittelunterstütztes Mikroformen (solvent-assisted micromolding, SAMIM) ist eine Technik, mit der gemusterte, Quasi-3D-Mikrostrukturen auf polymeren Trägeroberflächen hergestellt werden können<sup>[38]</sup> und die auch zur Modifizierung

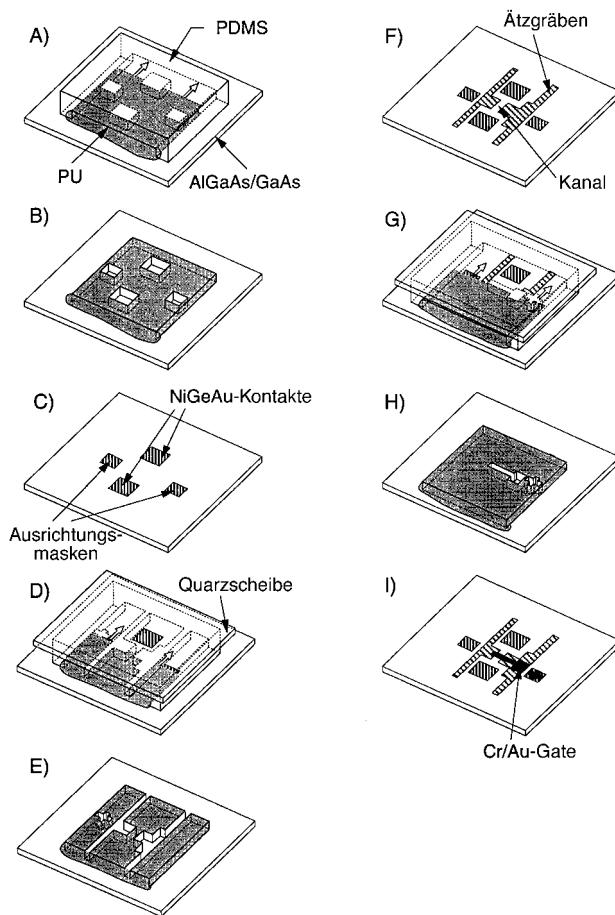


Abb. 29. Schematische Wiedergabe der Arbeitsvorschrift für die Herstellung von GaAs/AlGaAs-FETs.<sup>[196]</sup> A) Festlegen der Ohmschen Kontakte und der Ausrichtungsmarken mit MIMIC. B) Aushärten des PU, Ablösen aus der PDMS-Gußform und Entfernen des dünnen PU-Films, der die Mikrostruktur umgibt. C) Aufdampfen von NiGeAu, Abheben des PU und Ausglühen zur Erzeugung der Ohmschen Kontakte zwischen Emitter und Kollektor. D) Ausrichten und Festlegen der Ätzgräben durch MIMIC mit einer weiteren PDMS-Gußform. E) Wie bei B. F) Ätzen mit Zitronensäure und Wasserstoffperoxid in Wasser, um das 2D-Elektronengas in den Ätzgräben zu entfernen. G) Ausrichten und MIMIC mit einer dritten PDMS-Gußform, um das Gate zu definieren. H) Wie bei B. I) Aufdampfen von Cr/Au und Abheben des PU zur Fertigstellung des Gates.

der Oberflächenmorphologie eines Polymers verwendet werden kann. Das Vorgehen vereint Charakteristika des Replikatormens und des Prägens (siehe Abb. 17D). Eine elastomere PDMS-Gußform wird mit einem Lösungsmittel benetzt, in dem sich das gewünschte Polymer gut löst und anschließend in Kontakt mit einem deratigen Polymer gebracht. Das Lösungsmittel löst (oder schwelt) eine dünne Schicht des Polymers, und die resultierende (möglicherweise Gel-artige) fluide Phase aus Polymer und Lösungsmittel nimmt die Oberflächenstruktur der Gußform an. Während die Gußform in engem Kontakt mit dem Substrat ist, härtet das Polymer als Folge der Abnahme des Lösungsmittelgehalts (möglicherweise durch Diffusion durch die PDMS-Gußform) aus, und es bleibt eine Reliefstruktur mit einem zur Oberfläche der Gußform komplementären Muster zurück.

SAMIM ist eine experimentell einfach durchzuführende Methode. Die Schlüsselschritte dieses Prozesses sind: Benetzen der PDMS-Gußform mit einem für das zu formende

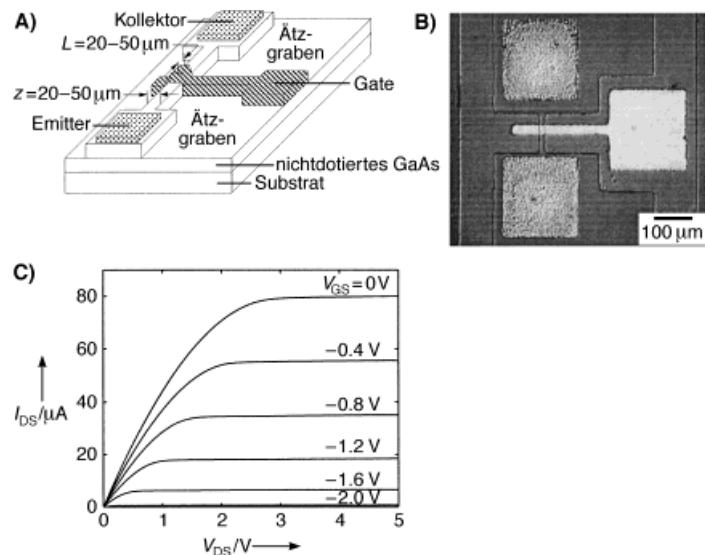


Abb. 30. A) Schematische Darstellung eines GaAs/AlGaAs-FETs. B) Lichtmikroskopische Aufnahme eines GaAs/AlGaAs-FETs (Gate-Länge  $L=26\mu\text{m}$ , Gate-Breite  $Z=16\mu\text{m}$ ), der durch MIMIC hergestellt wurde.<sup>[196]</sup> C) Leistungsmerkmale eines repräsentativen GaAs/AlGaAs-FETs, der nach dieser Arbeitsvorschrift hergestellt wurde.<sup>[196]</sup>  $I_{DS}$  = Kollektor-Emitter-Strom,  $V_{GS}$  = Gate-Emitter-Spannung.

Polymer geeigneten Lösungsmittel und der enge Kontakt zwischen der mit dem Lösungsmittel benetzten elastomeren Gußform und dem Substrat. Die Effizienz und der Erfolg von SAMIM hängen in erster Linie von der Wahl des Lösungsmittels für das Polymer ab. Es sollte die Polymeroberfläche schnell anlösen oder schwelen und dabei nicht die PDMS-Gußform angreifen und/oder den engen Kontakt zwischen Polymer und Gußform aufheben.<sup>[126]</sup> Daher sollte das Lösungsmittel einen relativ hohen Dampfdruck und eine nicht zu große Oberflächenspannung haben (z. B. Methanol, Ethanol und Aceton). Farbstoffe und anorganische Salze können dem Lösungsmittel zugesetzt werden; sie werden dann in die erzeugte Mikrostruktur eingebaut. Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck (z. B. Ethylenglycol und Dimethylsulfoxid) sind für das SAMIM nicht besonders geeignet, und bei Lösungsmitteln mit großer Oberflächenspannung kann es nötig sein, die Oberfläche der PDMS-Gußform vorab zu verändern,<sup>[122]</sup> damit sie nicht nur teilweise benetzt wird. Einige unpolare Lösungsmittel (z. B. Toluol und Dichlormethan) können nicht für das SAMIM verwendet werden, da sie die PDMS-Gußform schwelen lassen.

Die Vervielfältigung von Mustern mit komplexen Topologien kann mit der SAMIM-Technik in einem einzigen Schritt durchgeführt werden, und sie eignet sich zur Herstellung von gemusterten Relief-Mikrostrukturen über große Bereiche sowie für zahlreiche Polymere, wenn die entsprechenden Lösungsmittel gewählt werden, z. B. Ethanol oder 2-Propanol für Microposit-Photoresiste (ein Phenol-Formaldehyd-Harz) sowie Aceton für Polystyrol, Poly(methylmethacrylat), Celluloseacetat und Poly(acrylnitril-butadien-styrol). Abbildung 31 A zeigt das SEM-Bild gemusterter Reliefstrukturen, die auf einem Polystyrolfilm mit Aceton als Lösungsmittel hergestellt wurden.<sup>[38]</sup> Diese Quasi-3D-Strukturen sind exakt definiert und gut aufgelöst. Ein gemeinsames Merkmal der

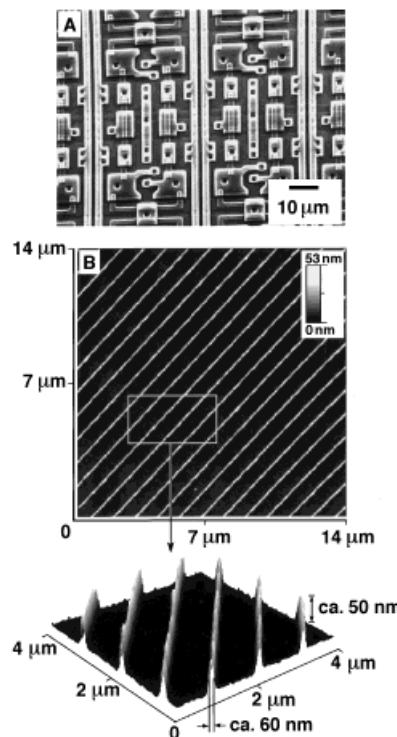


Abb. 31. A) SEM- und B) AFM-Aufnahmen von polymeren Mikrostrukturen, die durch SAMIM hergestellt wurden.<sup>[38]</sup> Die verwendeten Polymere waren dünne Filme (ca. 1.6 (A) bzw. 0.4  $\mu\text{m}$  dick (B)) aus einem Photoresist (Mikroposit 1805, Shipley), die auf einen Si-Wafer aufgeschleudert wurden; das Lösungsmittel war Ethanol.

mit der SAMIM-Technik hergestellten gemusterten Mikrostrukturen ist ein dünner Polymerfilm um die Strukturen. Dieser Film kann in einigen Fällen durch Reaktiv-Ionen-Ätzen mit  $\text{O}_2$  entfernt werden, wobei alle Strukturelemente gleichmäßig dünner werden. Abbildung 31 B zeigt ein AFM-Bild der kleinsten Struktureinheit, die wir auf einem dünnen Photoresistfilm durch SAMIM mit Ethanol als Lösungsmittel erzeugt haben: 60 nm breite, parallele Linien mit einer Höhe von ca. 50 nm.<sup>[38]</sup>

SAMIM erzeugt Quasi-3D-Strukturen oder -Morphologien auf Polymeroberflächen, wenn selektive Lösungsmittel, die nur das Polymer und nicht die PDMS-Gußform aufweichen, verwendet werden. SAMIM unterscheidet sich daher von existierenden Techniken (z.B. Prägen mit einer rigiden Vorlage<sup>[18]</sup> oder MIMIC) in einigen Punkten: Erstens verwendet es eine elastomere statt einer starren Gußform. Zweitens wird ein Lösungsmittel anstelle höherer Temperatur zum „Aufweichen“ der Polymeroberfläche verwendet. Der Prozeß ist einfach, schnell und bedarf keiner Spezialausrüstung oder Vorrichtungen, die die Gußform auf das Substrat pressen. Drittens leidet SAMIM nicht unter dem Hauptnachteil von MIMIC, dem langsamem Befüllen der Kapillaren, das die Musterausdehnung begrenzt; es werden auch keine hydraulisch verbundenen Strukturen benötigt. Viertens kann für SAMIM eine Vielzahl an Polymeren und Polymervorläufern verwendet werden; die einzige Voraussetzung scheint zu sein, daß ein Lösungsmittel existiert, in dem das Polymer gut löslich ist und das die PDMS-Gußform vollständig benetzt, ohne sie anzugreifen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die zunehmende Bedeutung der kommerziellen Herstellung von Mikrostrukturen in vielen Bereichen – von der Mikroelektronik über Optik, Mikroanalytik, kombinatorische Synthese, Bildschirme und mikroelektromechanische Systeme bis zur Zellbiologie – führt zu einem verstärkten Einsatz neuer Methoden zur Muster- und Strukturerzeugung. Die softlithographischen Techniken – Selbstorganisation, Kontaktdrucken, Mikroformen sowie Kontakt-Phasenverschiebungslithographie<sup>[115]</sup> – illustrieren das Anwendungspotential der nahezu unerforschten nichtphotolithographischen Verfahren für die Mikro- und Nanofabrikation.

Die Softlithographie bietet eine Reihe von Vorteilen bei Anwendungen (Tabelle 8), in denen die Photolithographie

Tabelle 8. Vor- und Nachteile der Softlithographie.

### Vorteile

Das Verfahren ist einfach, billig und für Chemiker, Biologen und Materialwissenschaftler leicht zugänglich. Die Selbstorganisation als Grundlage führt dazu, daß bestimmte Defekttypen minimiert werden. Viele softlithographische Prozesse sind additive Prozesse, was zu einer Minimierung der Abfallmengen beiträgt. Sie läßt sich leicht für die schnelle Prototypenherstellung mit Strukturmerkmalen  $> 20 \mu\text{m}$  anpassen. Durch isotrope mechanische Deformation der PDMS-Gußform oder des PDMS-Stempels werden komplexe Muster zugänglich. Die Größe der Strukturen ist nicht durch ein Beugungslimit begrenzt; Strukturmerkmale bis 30 nm wurden bereits hergestellt. Nichtebeine Oberflächen (Linsen, optische Fasern und Kapillaren) können als Substrate verwendet werden. Die Erzeugung und Vervielfältigung von 3D-Topologien und -Strukturen ist möglich.

Die optische Transparenz der Maske ermöglicht die Ausrichtung und Bearbeitung der Strukturen durch die Maske hindurch. Der Ablauf läßt sich gut über die Methoden der Oberflächenchemie steuern, was sehr nützlich für das Bearbeiten von Grenzschichten ist. Eine große Bandbreite an Materialien kann verwendet werden: funktionale Polymere, Sol-Gel-Materialien, kolloidale Materialien, Suspensions, Salzlösungen und Vorläufer für Kohlenstoffmaterialien, Gläser und Keramiken.

Das Verfahren eignet sich für die industrielle Anwendung, da mit ihm originalgetreue Kopien kostengünstig produziert werden können. Mit ihm können Muster auf großen Flächen erzeugt werden.

### Nachteile und Probleme

Das Muster auf dem Stempel oder in der Gußform kann durch Deformation verzerrt sein, z.B. durch Paarbildung, Durchhängen, Schwellen oder Schrumpfen des verwendeten Elastomers. Mit Elastomeren ist es schwierig, eine präzise Ausrichtung im Bereich  $< 1 \mu\text{m}$  zu erreichen. Die Kompatibilität mit den üblichen Prozessen und Materialien für integrierte Schaltkreise muß noch gezeigt werden. Die Defekthäufigkeit ist noch größer als bei der Photolithographie.  $\mu\text{CP}$  funktioniert nur auf bestimmten Oberflächen gut; MIMIC ist langsam; REM,  $\mu\text{TM}$  und SAMIM lassen einen dünnen Polymerfilm auf der Oberfläche zurück.

nicht geeignet ist oder ganz versagt, z.B. bei der Herstellung im Größenbereich unter 100 nm, dem Bedrucken von nichtebenen Oberflächen, der Erzeugung von 3D-Strukturen, dem Bedrucken von funktionalen Materialien (anderen als nur Photoresisten) und der Modifikation von Oberflächen. In Abbildung 32 sind der gegenwärtige Entwicklungsstand der

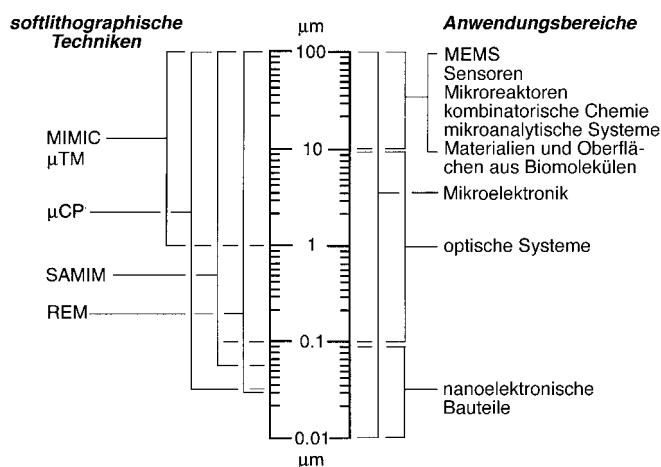


Abb. 32. Überblick über den gegenwärtigen Stand bei den softlithographischen Techniken und über die Gebiete, in denen sie Anwendung finden.

Softlithographie und Gebiete, in denen das Anwendungspotential schon erforscht ist, zusammengefaßt. Die meisten Arbeiten zur Softlithographie befassen sich mit einstufigen Prozessen; unsere jüngsten Erfolge im Bereich der Mehrschicht-Fabrikation (wenn auch nur für Strukturmerkmale von ca. 20 µm), für die eine Ausrichtung der einzelnen Schichten erforderlich ist, belegen jedoch bereits ein gewisses Potential der Technik auch für die Erzeugung von Mehrschichtstrukturen und funktionalen mikroelektronischen Bauteilen.<sup>[194-197]</sup> Diese Beispiele ebnen den Weg für einen Einsatz softlithographischer Verfahren in der Mikroelektronik, jedoch wird vor einem ernsthaften großtechnischen Einsatz der Softlithographie sicherlich noch eine deutliche Weiterentwicklung erforderlich sein.

Die Photolithographie wird in absehbarer Zukunft unbestritten die Mikrofabrikation hochentwickelter Halbleitersysteme dominieren. Daneben gibt es aber zahlreiche bestehende und sich abzeichnende Anwendungen, für die die Merkmale der Softlithographie von Vorteil oder unbedingt erforderlich sind. Softlithographische Verfahren bieten experimentelle Einfachheit und Flexibilität in der Erzeugung von bestimmten Mustertypen. Die Herstellung von relativ großen Strukturmerkmalen (>1 µm) kann in der normalen Laborumgebung durchgeführt werden, was sich als besonders nützlich erweist, wenn die üblicherweise benötigten Einrichtungen zur Mikrofabrikation nicht routinemäßig genutzt werden können oder die Anschaffung einer solchen Ausrüstung finanzielle Probleme bereitet. Im gegenwärtigen Entwicklungsstand können softlithographische Verfahren die herkömmlichen photolithographischen Techniken bei vielen Problemstellungen der Mikrofabrikation einfach ersetzen. Dies gilt vor allem, wenn Präzision bei der Ausrichtung, Kontinuität, Isolierung und Einheitlichkeit der Muster keine so große Rolle spielen, z.B. bei der Produktion von Einschicht-Systemen für Mikroelektrodenanordnungen, Sensoren, Biosensoren und mikroanalytische Systeme. Auch einfache Anzeigensysteme, optische Komponenten und elementare mikroelektronische Bauteile sollten sinnvoll zugänglich sein. Diese ersten Erfolge der Softlithographie lassen es außerdem geraten scheinen, andere relativ unentwickelte Drucktechniken (siehe Tabelle 2) in Bezug auf ihre potentielle An-

wendbarkeit in neuartigen Techniken und Hochauflösungsdrucktechniken neu zu bewerten.

Es bleibt eine Reihe von Fragen, die vor dem Einzug der Softlithographie in die Hauptanwendung der Photolithographie, die Mikroelektronik, noch beantwortet werden müssen. Zuerst muß die hochauflösende Ausrichtung ( $\leq 20$  nm) von elastomeren Materialien gelingen. Dabei müssen insbesondere die Verzerrung und die Deformation, die bei elastomeren Materialien auftreten, vermieden werden, so daß der Mustertransfer exakt reproduzierbar wird. Zweitens muß die Qualität der Muster und Strukturen verbessert werden. Die Ansprüche an deren Qualität zur Mikrofabrikation komplexer elektronischer Bauteile werden derzeit – insbesondere bei dünnen Linienmustern – noch nicht erfüllt. Die Bildung und Verteilung von Defekten in SAMs und ihr Einfluß auf die Qualität der gebildeten Muster, wenn sie als ätzresistente Schichten verwendet werden, bedürfen weiterer Aufklärung und Verbesserung. Drittens muß die Kompatibilität dieser softlithographischen Drucktechniken für alle in der Herstellung mikroelektronischer Schaltkreise verwendeten Prozesse geprüft werden. Es müssen Systeme gefunden werden, die SAMs direkt auf Halbleitern bilden und mit allen bestehenden Prozessen (insbesondere dem Ätzen mit reaktiven Ionen) und den verwendeten Materialien kompatibel sind.

Im Bereich der Mikrostrukturherstellung tätige Forscher und Hersteller stellen drei Ansprüche an jede mikrolithographische Technik: Flexibilität ist die primäre Notwendigkeit während des Entwicklungsprozesses; Reproduzierbarkeit, Verlässlichkeit und Einfachheit sind die obersten Anforderungen während der Herstellung; für den kommerziellen Erfolg ist einzig die Kosteneffizienz entscheidend. Beurteilt man die Softlithographie mit diesen Maßstäben, dann wird sie sicherlich ein wichtiger Bestandteil im Bereich der Mikro- und Nanofabrikation werden, obwohl sie immer noch am Anfang ihrer technischen Entwicklung steht.

Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research und von der Defence Advanced Research Projects Agency unterstützt. Dabei wurden auch MRSEC (Material Research Science and Engineering Center)-geteilte Einrichtungen genutzt, die von der National Science Foundation unter der Fördernummer DMR-9400396 gefördert wurden. Wir bedanken uns bei unseren Kollegen und Mitarbeitern für ihre entscheidenden Beiträge zu den hier beschriebenen Studien: Colin Bain, Paul Laibinis, John Folkers, Hans Biebuyck, Ralph Nuzzo, Mark Wrighton und Mara Prentiss (SAMs), Amit Kumar, Hans Biebuyck, Nicholas Abbott, James Wilbur, John Rogers, Rebecca Jackman, Gabriel López und Ralph Nuzzo ( $\mu$ CP), Enoch Kim und Xiao-Mei Zhao (Gußformen und verwandte Techniken), Dong Qin (schnelle Prototypenherstellung), John Rogers, Kateri Paul und Joanna Aizenberg (Kontakt-Phasenshift-Photolithographie) sowie Junmin Hu, Noo-Li Jeon, Ralph Nuzzo und Robert Westervelt (Fabrikation mikroelektronischer Bauteile). Wir danken Dr. Hans Biebuyck auch für die STM-Bilder (Abb. 9) und der IBM-Gruppe in Zürich für das Bereitstellen von Daten vor der Veröffentlichung.

Eingegangen am 4. Juli 1997 [A239]  
Übersetzt von Carola Gosch, Hamburg, und  
Dr. Rainer Haag, Cambridge, Massachusetts

- [1] Allgemeine Übersichten zu Nanowissenschaft und Nanotechnologie: a) *Science* **1991**, 254, 1300–1342; b) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1991**, 4, 612–649; c) G. Stix, *Sci. Am.* **1995**, 272(2), 90–96.
- [2] Allgemeine Berichte über die Entwicklung der Mikroelektronik: a) R. W. Keyes, *Phys. Today* **1992**, 45(8), 42–48; b) C. R. Barrett, *MRS Bull.* **1993**, 28(7), 3–10; c) R. F. Service, *Science* **1996**, 273, 1834–1836; d) G. Moore, *Electrochem. Soc. Interf.* **1997**, 18–23.
- [3] Allgemeine Übersichten zu QSE: a) M. Sundaram, S. A. Chalmers, P. F. Hopkins, A. C. Gossard, *Science* **1991**, 254, 1326–1335; b) M. A. Kastner, *Phys. Today* **1993**, 46(1), 24–31; c) M. A. Reed, *Sci. Am.* **1993**, 270(1), 118–123; d) H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 41–53.
- [4] Allgemeine Übersichten zu SET: a) K. K. Likharev, *IBM J. Res. Dev.* **1988**, 32, 144–158; b) M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Nature* **1992**, 360, 547–553; c) K. K. Likharev, T. Claeson, *Sci. Am.* **1992**, 269(6), 80–85.
- [5] Allgemeine Übersichten zu mikroelektromechanischen Systemen (MEMS): a) K. D. Wise, K. Najafi, *Science* **1991**, 254, 1335–1342; b) J. Bryzek, K. Peterson, W. McCulley, *IEEE Spectrum* **1994**, 31(5), 20–31; c) N. C. MacDonald, *Microelectron. Eng.* **1996**, 32, 49–73; d) G. T. A. Kovacs, K. Petersen, M. Albin, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 407A–412A.
- [6] Allgemeine Übersichten und Kurznotizen zu mikroanalytischen Systemen: a) R. E. Service, *Science* **1995**, 268, 26–27; b) A. Manz, *Chimia* **1996**, 59, 140–145; c) D. Craston, S. Cowen, *Chem. Brain.* **1996**(10), 31–33; d) P. Day, *ibid.* **1996**(7), 29–31; e) A. Goffeau, *Nature* **1997**, 385, 202–203.
- [7] Neuere Berichte über Mikrooptik: a) Y. A. Carts, *Laser Focus World* **1994**, 30, 67–71; b) S. S. Lee, L. Y. Lin, M. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2135–2137; c) M. C. Wu, L. Y. Lin, S. S. Lee, C. R. King, *Laser Focus World* **1996**, 32, 64–68.
- [8] Allgemeine Übersichten zu Mikrosensoren: a) H.-J. Galla, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 47–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 45–47; b) P. Kleinschmidt, W. Hanrieder, *Sens. Actuators A* **1992**, 33, 5–17; c) M. J. Vellekoop, G. W. Lubking, P. M. Sarro, A. Venema, *ibid.* **1994**, 44, 249–263; d) G. Fuhr, T. Müller, T. Schnelle, R. Hagedorn, A. Voigt, S. Fiedler, W. A. Arnold, U. Zimmermann, B. Wagner, A. Heuberger, *Naturwissenschaften* **1994**, 81, 528–535; e) J. Bryzek, *Sensors* **1996**(7), 4–38.
- [9] Neuere Berichte über kombinatorische Synthesen: *Chem. Rev.* **1997**, 97, 347–509.
- [10] Allgemeine Übersichten zur Photolithographie: a) S. Okazaki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 2829–2833; b) H. J. Jeong, D. A. Markle, G. Owen, F. Pease, A. Grenville, R. von Bünau, *Solid State Technol.* **1994**, 37, 39–47; c) M. D. Levenson, *ibid.* **1995**, 38, 57–66; d) L. Geppert, *IEEE Spectrum* **1996**, 33(4), 33–38.
- [11] Allgemeine Übersichten zu mikrolithographischen Techniken: a) W. M. Moreau, *Semiconductor Lithography: Principles and Materials*, Plenum, New York, **1988**; b) D. Brambley, B. Martin, P. D. Prewett, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1994**, 4, 55–74; c) *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, Vol. 1 (Hrsg.: P. Rai-Choudhury), SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, **1997**.
- [12] Allgemeine Übersichten zur Nanolithographie: a) R. F. W. Pease, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1992**, 10, 278–285; b) F. Cerrina, C. Marrian, *MRS Bull.* **1996**, 31(12), 56–62; c) *Microelectron. Eng.* **1996**, 32, 1–418.
- [13] Siehe z. B.: a) W. D. Deninger, C. E. Garner, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, 6, 337–340; b) R. G. Vadimsky, *ibid.* **1988**, 6, 2221–2223.
- [14] Allgemeine Übersichten zu Photoresisten: a) E. Reichmanis, L. F. Thompson, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1273–1289; b) R. D. Miller, G. M. Wallraff, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1994**, 4, 95–127; c) A. Reiser, H.-Y. Shih, T.-F. Yeh, J.-P. Huang, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2609–2620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2428–2440.
- [15] Injektionsformen im  $\mu\text{m}$ -Maßstab: a) P. E. J. Legierse, J. H. T. Pasman in *Polymers in Information Storage Technology*, Plenum, New York, **1989**, S. 155; b) W. Michaeli, R. Bielzer, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 260–262; c) T. E. Huber, L. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2502–2504.
- [16] Injektionsformen im nm-Maßstab: a) P. Hoyer, N. Baba, H. Masuda, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 2700–2702; b) H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, 268, 1466–1468; c) P. Hoyer, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 857–859.
- [17] Prägen im  $\mu\text{m}$ -Maßstab: a) J. S. Winslow, *IEEE Trans. Consumer Electron.* **1976**, 318–326; b) H. W. Lehmann, R. Widmer, M. Ebnoether, A. Wokaun, M. Meier, S. K. Miller, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1983**, 1, 1207–1210; c) C. M. Rodia, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1985**, 529, 69–75; d) K.-H. Schlereth, H. Böttcher, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1992**, 10, 114–117; e) M. Emmelius, G. Pawłowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1475–1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1445–1471; f) F. P. Shvartsman in *Diffraction and Miniaturized Optics* (Hrsg.: S.-H. Lee), SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, **1993**, S. 165–186.
- [18] Prägen im nm-Maßstab: a) S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3114–3116; b) *Science* **1996**, 272, 85–87; c) M. T. Gale in *Micro-Optics: Elements, Systems and Applications* (Hrsg.: H. P. Herzig), Taylor & Francis, London, **1997**, S. 153–179.
- [19] Abdruckformen im  $\mu\text{m}$ -Maßstab: a) H. C. Haverkorn van Rijsewijk, P. E. J. Legierse, G. E. Thomas, *Philips Tech. Rev.* **1982**, 40, 287–297; b) J. G. Kloosterboer, G. J. M. Lippits, H. C. Meinders, *ibid.* **1982**, 40, 198–309.
- [20] Abdruckformen im nm-Maßstab: B. D. Terris, H. J. Mamin, M. E. Best, J. A. Logan, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4262–4264.
- [21] Laserablation im  $\mu\text{m}$ -Maßstab: a) U. Reblan, H. Endert, G. Zaal, *Laser Focus World* **1994**, 30, 91–96; b) S. A. Weiss, *Photonics Spectra* **1995**, 29(10), 108–114; c) M. A. Roberts, J. S. Rossier, P. Bercier, H. Giault, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 2035–2042.
- [22] Laserablation im nm-Maßstab: a) D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 1166–1168; b) M. Müllenborn, H. Dirac, J. W. Peterson, *ibid.* **1995**, 66, 3001–3003; c) N. Kramer, M. Niesten, C. Schönenberger, *ibid.* **1995**, 67, 2989–2991.
- [23] N. L. Abbott, A. Kumar, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 596–602.
- [24] a) T. J. Hirsch, R. F. Miracky, C. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1357–1359; b) V. Malba, A. F. Bernhardt, *ibid.* **1992**, 60, 909–911; c) A. Miehr, R. A. Fisher, O. Lehmann, M. Stuke, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1996**, 6, 27–32.
- [25] M. Datta, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 3801–3806.
- [26] a) H. Tabei, S. Nara, K. Matsuyama, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, 121, 67–69; b) A. Rose, P. K. Weimer, *Phys. Today* **1989**, 42(9), 24–32; c) M. R. V. Sahyun, *CHEMTECH* **1992**, 22(7), 418–424.
- [27] S. Leppävuori, J. Väänänen, M. Lothi, J. Remes, A. Uusimäki, *Sens. Actuators A* **1994**, 41/42, 593–596.
- [28] H. Moilanen, J. Lappalainen, S. Leppävuori, *Sens. Actuators A* **1994**, 43, 357–365.
- [29] Allgemeine Übersichten und Kurznotizen zum Tintenstrahldrucken: a) M. Döring, *Philips Tech. Rev.* **1982**, 40, 192–198; b) E. Anzurowski, J. Oliver, R. H. Marchessault, *CHEMTECH* **1986**, 16(5), 304–310; c) C. Wu, *Sci. News* **1997**, 151, 205.
- [30] Anwendung des Tintenstrahldruckens in der kombinatorischen Synthese: a) A. P. Blanchard, R. J. Kaiser, L. E. Hood, *Biosens. Bioelectron.* **1996**, 11, 687–690; b) A. V. Lemmo, J. T. Fisher, H. M. Geysen, D. J. Rose, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 543–551.
- [31] a) M. Stolka, *CHEMTECH* **1989**, 19(8), 487–495; b) Q. M. Pai, B. E. Springett, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 163–211.
- [32] a) D. C. Neckers, *CHEMTECH* **1990**, 20(10), 616–619; b) T. M. Bloomstein, D. J. Ehrlich, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61, 708–781; c) F. T. Wallenberger, *Science* **1995**, 267, 1274–1275; d) O. Lehmann, M. Stuke, *ibid.* **1995**, 270, 1644–1646.
- [33] Kurze Übersichten zur Softlithographie: a) Y. Xia, Dissertation, Harvard University, USA, **1996**; b) X.-M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1069–1074; c) D. Qin, Y. Xia, J. A. Rogers, R. J. Jackman, X.-M. Zhao, G. M. Whitesides, *Top. Curr. Chem.*, Vol 194 (Hrsg.: A. Manz, H. Becker), Springer, Berlin, **1998**, S. 1–20; d) G. M. Whitesides, Y. Xia, *Proc. Am. Chem. Soc.: PMSE* **1997**, 77, 596–598.
- [34] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 2002–2004.
- [35] Y. Xia, E. Kim, X.-M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Science* **1996**, 273, 347–349.
- [36] X.-M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 837–840.
- [37] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Nature* **1995**, 376, 581–584.

- [38] E. Kim, Y. Xia, X.-M. Zhao, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 651–654.
- [39] Allgemeine Übersichten zu SAMs: a) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 522–528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 506–512; b) G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Langmuir* **1990**, *6*, 87–96; c) A. Ulman, *Introduction to Thin Organic Films: From Langmuir–Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, **1991**; d) J. D. Swalen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1991**, *21*, 373–408; e) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437–463.
- [40] Allgemeine Übersichten zur Selbstorganisation: a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; c) G. M. Whitesides, *Sci. Am.* **1995**, *273*, 146–149.
- [41] a) T. E. Creighton, *Proteins: Structures and Molecular Properties*, Freeman, New York, **1983**; b) W. Sanger, *Principles of Nucleic Acid Structures*, Springer, New York, **1986**; c) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158.
- [42] Selbstorganisation auf molekularer Ebene: a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; b) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180; c) E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37–44; d) V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tornazos, M. Kawosumi, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1031–1070.
- [43] Selbstorganisation im nm-Maßstab: a) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607–609; b) A. P. Alivisator, K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, Jr., P. G. Schurtz, *Nature* **1996**, *382*, 609–611.
- [44] Selbstorganisation im μm-Maßstab: a) A. S. Dimitov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 1303–1311; b) M. Trau, S. Sankaran, D. A. Saville, I. A. Aksay, *Nature* **1995**, *374*, 437–439; c) S.-R. Yeh, M. Seul, B. I. Shraiman, *ibid.* **1997**, *386*, 57–59; d) A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *ibid.* **1997**, *385*, 321–324.
- [45] Selbstorganisation im mm-Maßstab: a) A. Terfort, N. Bowden, G. M. Whitesides, *Nature* **1997**, *386*, 162–164; b) N. Bowden, A. Terfort, J. Carbeck, G. M. Whitesides, *Science* **1997**, *276*, 233–235.
- [46] Neuere Übersichten zu SAMs: a) J. Xu, H.-L. Li, *J. Coll. Interf. Sci.* **1995**, *176*, 138–149; b) A. Ulman, *MRS Bull.* **1995**, *30*(6), 46–51; c) A. R. Bishop, R. G. Nuzzo, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *1*, 127–136; d) E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 719–729.
- [47] Siehe z.B.: a) P. Fenter, A. Eberhardt, P. Eisenberger, *Science* **1994**, *266*, 1216–1218; b) E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber, *Langmuir* **1994**, *10*, 4103–4108; c) S. V. Atre, B. Liedberg, D. L. Allara, *ibid.* **1995**, *11*, 3882–3893; d) P. Wagner, M. Hegner, H.-J. Güntherodt, G. Sernenza, *ibid.* **1995**, *11*, 3867–3875.
- [48] Siehe z.B.: a) H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825–1831; b) H. Schönherr, H. Ringsdorf, *ibid.* **1996**, *12*, 3891–3897.
- [49] E. B. Throughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *Langmuir* **1988**, *4*, 365–385.
- [50] J. E. Chadwick, D. C. Myles, R. L. Garrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10364–10365.
- [51] K. Uvdal, I. Persson, B. Liedberg, *Langmuir* **1995**, *11*, 1252–1256.
- [52] Siehe z.B.: a) P. Fenter, P. Eisenberger, J. Li, N. Camillone III, S. Bernasek, G. Scoles, T. A. Ramnanarayanan, K. S. Liang, *Langmuir* **1991**, *7*, 2013–2016; b) A. Dhirani, M. A. Hines, A. J. Fisher, O. Ismail, P. Guyot-Sionnest, *ibid.* **1995**, *11*, 2609–2614.
- [53] Siehe z.B.: a) H. Keller, P. Sirkak, W. Schrepp, J. Dembowksi, *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 799–805; b) M. Itoh, K. Nishihara, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3696–3704; c) J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528–12536.
- [54] T. R. Lee, P. E. Laibinis, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 821–828.
- [55] J. J. Hickman, P. E. Laibinis, D. I. Auerbach, C. Zou, T. J. Gardner, G. M. Whitesides, M. S. Wrighton, *Langmuir* **1992**, *8*, 357–359.
- [56] Siehe z.B.: a) C. W. Sheen, J.-X. Shi, J. Martensson, A. N. Parikh, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1514–1515; b) C. D. Bain, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 591–594; c) J. F. Dorsten, J. E. Maslar, P. W. Bohn, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1755–1757.
- [57] Y. Gu, Z. Lin, R. A. Butera, V. S. Smentkowski, D. H. Waldeck, *Langmuir* **1995**, *11*, 1849–1851.
- [58] Siehe z.B.: a) M. J. Wirth, R. W. P. Fairbank, H. O. Fatunmbi, *Science* **1997**, *275*, 44–47; b) J. B. Brzoska, I. B. Azouz, F. Rondelez, *Langmuir* **1994**, *10*, 4367–4373; c) D. L. Allara, A. N. Parikh, F. Rondelez, *ibid.* **1995**, *11*, 2357–2360.
- [59] M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631–12632.
- [60] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155.
- [61] A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, S. I. Yi, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7225–7226.
- [62] Siehe z.B.: a) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1985**, *1*, 54–71; b) P. E. Laibinis, J. J. Hickman, M. S. Wrighton, G. M. Whitesides, *Science* **1989**, *245*, 845–847; c) Y.-T. Tao, M.-T. Lee, S.-C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9547–9555.
- [63] J. P. Folkers, C. B. Gorman, P. E. Laibinis, S. Buchholz, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1995**, *11*, 813–824.
- [64] Übersichten: a) G. Cao, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420–427; b) M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1168–1175; c) H. E. Katz, *ibid.* **1994**, *6*, 2227–2232.
- [65] T. J. Gardner, C. D. Frisbie, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6927–6933.
- [66] Eine neuere Übersicht zu STM-Studien: G. E. Polner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117–1127.
- [67] Neuere AFM-Studien: a) C. A. Alves, E. L. Smith, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1222–1227; b) G.-Y. Liu, M. B. Salmeron, *Langmuir* **1994**, *10*, 367–370.
- [68] Siehe z.B.: M. R. Anderson, M. N. Esvaniak, M. Zhang, *Langmuir* **1996**, *12*, 294–300.
- [69] Siehe z.B.: N. Camillone III, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, G. Scoles, *Langmuir* **1996**, *12*, 2737–2746.
- [70] Siehe z.B.: W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6071–6082.
- [71] Siehe z.B.: L. Strong, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1988**, *4*, 546–558.
- [72] M. A. Bryant, J. E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3629–3637.
- [73] Siehe z.B.: a) Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, *Science* **1994**, *264*, 826–828; b) C. D. Bain, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1281–1296.
- [74] Siehe z.B.: J. P. Folkers, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1992**, *8*, 1330–1341.
- [75] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 570–579.
- [76] Siehe z.B.: a) Y. Li, J. Huang, R. T. McIver, Jr., J. C. Hemminger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2428–2432; b) M. J. Tarlov, J. G. Newman, *Langmuir* **1992**, *8*, 1398–1405; c) T. D. McCarley, R. L. McCarley, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 130–136.
- [77] Siehe z.B.: a) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3665–3666; b) D. J. Olbris, A. Ulman, Y. Shnidman, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6885–6873.
- [78] Siehe z.B.: C. D. Bain, E. B. Throughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- [79] Siehe z.B.: a) D. A. Buttry, M. D. Ward, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1355–1379; b) T. W. Schneider, D. A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12391–12397; c) D. S. Karpovich, G. J. Blanchard, *Langmuir* **1994**, *10*, 3315–3322; d) C. Fruböss, K. Doblhofer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1949–1953.
- [80] M. D. Ward, D. A. Buttry, *Science* **1990**, *249*, 1000–1007.
- [81] Siehe z.B.: a) S. Li, R. M. Crooks, *Langmuir* **1993**, *9*, 1951–1954; b) A. Badia, R. Back, R. B. Lennox, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2429–2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2332–2335; c) F. P. Zamborini, R. M. Crooks, *Langmuir* **1997**, *13*, 122–126.
- [82] X.-M. Zhao, J. L. Wilbur, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, *12*, 3257–3264.
- [83] Allgemeine Übersichten zu Wechselwirkungen zwischen SAMs und Proteinen/Zellen: a) M. Mrksich, G. M. Whitesides, *TIBTECH* **1995**, *13*, 228–235; b) *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1996**, *25*, 55–78.
- [84] Frühere Übersichten zum Mikrokontakt-Drucken: a) J. L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 600–604; b) A. Kurnar, N. L. Abbott, E. Kim, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 219–226; c) G. M. Whitesides,

- C. B. Gorman in *Handbook of Surface Imaging and Visualization* (Hrsg.: A. T. Hubbard), CRC Press, Boca Raton, FL, **1995**, S. 713–733; d) J. L. Wilbur, A. Kumar, H. A. Biebuyck, E. Kim, G. M. Whitesides, *Nanotechnology* **1996**, 7, 452–457; e) Y. Xia, X.-M. Zhao, G. M. Whitesides, *Microelectron. Eng.* **1996**, 32, 255–268; f) H. A. Biebuyck, N. B. Larsen, E. Delamarche, B. Michel, *IBM J. Res. Dev.* **1997**, 41, 159–170.
- [85]  $\mu$ CP mit Alkanthiolen auf Gold: A. Kumar, H. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, 10, 1498–1511.
- [86]  $\mu$ CP mit Alkanthiolen auf Silber: a) Y. Xia, E. Kim, G. M. Whitesides, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 1070–1079; b) X. M. Yang, A. A. Tryk, K. Hasimoto, A. Fujishima, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4020–4022.
- [87]  $\mu$ CP mit Alkanthiolen auf Kupfer: a) T. P. Moffat, H. Yang, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, L220–L222; b) Y. Xia, E. Kim, M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 601–603.
- [88]  $\mu$ CP mit Alkanthiolen auf Palladium: L. Goetting, N.-L. Jeon, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [89]  $\mu$ CP mit  $\text{RPO}_3\text{H}_2$  auf  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : L. Goetting, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [90]  $\mu$ CP mit Siloxanen auf  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ : a) Y. Xia, M. Mrksich, E. Kim, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9576–9577; b) P. M. St. John, H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 1022–1024; c) D. Wang, S. G. Thomas, K. L. Wang, Y. Xia, G. M. Whitesides, *ibid.* **1997**, 70, 1593–1595.
- [91] Photooxidation von Alkanthiolat-SAMs auf Gold: a) J. Huang, J. C. Hemminger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3342–3343; b) M. J. Tarlov, D. R. F. Burgess, Jr., G. Gillen, *ibid.* **1993**, 115, 5305–5306; c) J. Huang, D. A. Dahlgren, J. C. Hemminger, *Langmuir* **1994**, 10, 626–628; d) S.-W. Tam-Chang, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, N. Jeon, R. G. Nuzzo, *ibid.* **1995**, 11, 4371–4382; e) D. A. Hutt, E. Cooper, L. Parker, G. J. Leggett, T. L. Parker, *ibid.* **1996**, 12, 5494–5497.
- [92] Photoquervernetzen von Alkanthiolat-SAMs auf Gold: a) K. C. Chan, T. Kim, J. K. Schoer, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5875–5876; b) T. Kim, K. C. Chan, R. M. Crooks, *ibid.* **1997**, 119, 189–193.
- [93] Photoaktivierung von Alkanthiol-SAMs auf Gold: a) E. W. Wollman, C. D. Frisbie, M. S. Wrighton, *Langmuir* **1993**, 9, 1517–1520; b) D. J. Pritchard, H. Morgan, J. M. Cooper, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 84–86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 91–93.
- [94] Siehe z.B.: A. C. Pease, D. Solas, E. J. Sullivan, M. T. Cronin, C. P. Holmes, S. P. A. Fodor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 5022–5026.
- [95] Neuere Übersichten: a) W. J. Dressick, J. M. Calvert, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 5829–5839; b) J. M. Calvert, *Thin Films* **1995**, 20, 109–141.
- [96] J. A. M. Sondag-Huethorst, H. R. J. van Helleputte, L. G. Fokkink, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 285–287.
- [97] M. Lercel, R. C. Tiberio, P. F. Chapman, H. G. Craighead, C. W. Sheen, A. N. Parikh, D. L. Allara, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1993**, 11, 2823–2828.
- [98] M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh, K. Seshadri, A. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 1504–1506.
- [99] G. Gillen, S. Wight, J. Bennett, M. J. Tarlov, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 534–536.
- [100] a) K. K. Berggren, A. Bard, J. L. Wilbur, J. D. Gillaspy, A. G. Heig, J. J. McClelland, S. L. Rolston, W. D. Phillips, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Science* **1995**, 269, 1255–1257; b) K. K. Berggren, R. Younkin, E. Cheung, M. Prentiss, A. J. Black, G. M. Whitesides, D. C. Ralph, O. T. Black, M. Tinkham, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 52–55.
- [101] K. S. Johnson, K. K. Berggren, A. J. Black, A. P. Chu, N. H. Dekker, D. C. Ralph, J. H. Thywissen, R. Younkin, M. Prentiss, M. Tinkham, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2773–2775.
- [102] Siehe z.B.: a) C. B. Ross, L. Sun, R. M. Crooks, *Langmuir* **1993**, 9, 632–636; b) E. Delamarche, A. C. F. Hoole, B. Michel, S. Wilkes, M. Despont, M. E. Weiland, H. Biebuyck, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9263–9269.
- [103] a) N. L. Abbott, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, 257, 1380–1382; b) N. L. Abbott, D. R. Rolison, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, 8, 267.
- [104] A. Kumar, H. Biebuyck, N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9188–9189.
- [105] A. Voet, *Ink and Paper in the Printing Process*, Interscience, New York, **1952**.
- [106] P. O. Hidber, W. Helbig, E. Kim, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, 12, 1375–1380.
- [107] Siehe z.B.: a) M. C. Hutley, *Diffraction Gratings*, Academic Press, New York, **1982**; b) B. L. Ramos, S. J. Choquette, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1245–1249.
- [108] M. Nakano, N. Nishida, *Appl. Opt.* **1979**, 18, 3073–3074.
- [109] D. A. Kiewit, *Rev. Sci. Instrum.* **1973**, 44, 1741–1742.
- [110] Das Kopieren von Strukturen im Sub-Mikrometermaßstab wurde in der Mikroskopie zum Sichtbarmachen empfindlicher Strukturen eingesetzt: *Electron Microscopy Preparation Technology Accessories and Consumable*, Bal-TEC Products, Middlebury, CT, **1992**, Katalog-Nr. 5B.
- [111] S. L. Goodman, P. A. Sims, R. M. Albrecht, *Biomaterials* **1996**, 17, 2087–2095.
- [112] a) F. L. Dickert, S. Thierer, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 987–990; b) L. Schweitz, L. I. Anderson, S. Nilsson, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1179–1183; c) D. Kriz, O. Ramström, K. Mosbach, *ibid.* **1997**, 69, 345A–349A; d) C. Pinel, P. Loisil, P. Gallezot, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 582–585.
- [113] a) *Siloxane Polymers* (Hrsg.: S. J. Clarson, J. A. Semlyen), Prentice-Hall, Englewood, NJ, **1993**; b) J. F. Künzler, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 52–59.
- [114] Y. Xia, N. Venkateswaran, D. Qin, J. Tien, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1997**, eingereicht.
- [115] Ein ca. 1 mm dicker PDMS-Block hat eine Durchlässigkeit von etwa 90% bei 325 nm.
- [116] Elastomere Spiegel und Beugungsgitter: J. L. Wilbur, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, E. L. Cheung, L. K. Lee, M. G. Prentiss, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1380–1385.
- [117] Elastomere optische Modulatoren: a) J. A. Rogers, D. Qin, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 3310–3319; b) J. A. Rogers, O. J. A. Schueller, C. Marzolin, G. M. Whitesides, *Appl. Opt.* **1997**, 36, 5792–5795.
- [118] Elastomere Ventile für Licht: D. Qin, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 407–409.
- [119] Elastomere photothermische Detektoren: J. A. Rogers, R. J. Jackman, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Appl. Opt.* **1996**, 35, 6641–6647.
- [120] D. Qin, Y. Xia, A. J. Black, G. M. Whitesides, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, im Druck.
- [121] J. A. Rogers, K. E. Paul, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2658–2660.
- [122] Siehe z.B.: a) G. S. Ferguson, M. K. Chaudhury, G. B. Sigal, G. M. Whitesides, *Science* **1991**, 253, 776–778; b) M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *ibid.* **1992**, 255, 1230–1232; c) G. S. Ferguson, M. K. Chaudhury, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Macromolecules* **1993**, 26, 5870–5875; d) M. K. Chaudhury, *Biosens. Bioelectron.* **1995**, 10, 785–788.
- [123] Siehe z.B.: T. Tanaka, M. Morigami, N. Atoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 6059–6061.
- [124] E. Delamarche, H. Schmid, H. A. Biebuyck, B. Michel, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 741–746.
- [125] Technische Berichte über thermisch härtende PDMS Resins, Dow Corning, Midland, MI, **1986**.
- [126] L. C. DeBolt, J. E. Mark, *Macromolecules* **1987**, 20, 2369–2374.
- [127] J. A. Rogers, K. Paul, G. M. Whitesides, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, im Druck.
- [128] Y. Xia, A. Zhuk, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [129] Y. Xia, J. Tien, D. Qin, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, 12, 4033–4038.
- [130] D. Qin, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 917–919.
- [131] Zur wirtschaftlichen Produktion von Masken mit Desktop-Systemen siehe: M. Parameswaren, <http://www.fas.sfu.ca/ensc/research/groups/micromachining/file2.html>.
- [132] H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, 10, 4581–4587.
- [133] N. B. Larsen, H. Biebuyck, E. Delamarche, B. Michel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3017–3026.
- [134] Siehe z.B.: a) G. P. López, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1993**, 9, 1513–1516; b) G. B. López, H. A. Biebuyck, R. Härter, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10774–10781.
- [135] Siehe z.B.: a) C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, O. M. Lieber, *Science* **1994**, 263, 2071–2073; b) J. L. Wilbur, H. A. Biebuyck, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1995**, 11,

- 825–831; c) G. Bar, S. Rubin, A. N. Parikh, B. I. Swanson, T. A. Zawodzinski, Jr., M.-H. Whangbo, *ibid.* **1997**, *13*, 373–377.
- [136] a) G. P. López, H. A. Biebuyck, C. D. Frisbie, G. M. Whitesides, *Science* **1993**, *260*, 647–649.
- [137] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327–1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1268–1288.
- [138] J. C. C. Tsai in *VLSI Technology* (Hrsg.: S. M. Sze), McGraw-Hill, New York, **1988**, S. 272–326.
- [139] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6. Auflage, Wiley, New York, **1986**, S. 110.
- [140] a) N. L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1997**, *13*, 3382–3391; b) A. N. Parikh, M. A. Schivley, E. Koo, K. Seshadri, D. Aurentz, K. Mueller, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3135–3143.
- [141] Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2332–2337.
- [142] Selektives Benetzen: a) A. Kumar, G. M. Whitesides, *Science* **1994**, *263*, 60–62; b) H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 2790–2793; c) S. Palacin, P. C. Hidber, J.-P. Bourgoin, C. Miramond, C. Fermon, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1316–1325; d) C. B. Gorman, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *ibid.* **1995**, *7*, 252–254; e) E. Kim, G. M. Whitesides, *ibid.* **1995**, *7*, 1257–1264; f) E. Kim, G. M. Whitesides, L. K. Lee, S. P. Smith, M. Prentiss, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 139–142.
- [143] Selektive Zell-Anlagerung: a) R. Singhvi, A. Kumar, G. P. Lopez, G. P. Stephanopoulos, D. I. C. Wang, G. M. Whitesides, D. E. Ingber, *Science* **1994**, *264*, 696–698; b) M. Mrksich, C. S. Chen, Y. Xia, L. E. Dike, D. E. Ingber, G. M. Whitesides, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 10775–10778; c) C. S. Chen, M. Mrksich, S. Huang, G. M. Whitesides, D. E. Ingber, *Science* **1997**, *276*, 1245–1248; d) M. Mrksich, L. E. Dike, J. Tien, D. E. Ingber, G. M. Whitesides, *Exp. Cell Res.* **1997**, *235*, 305–313.
- [144] Selektives Abscheiden von Polymeren: a) C. B. Gorman, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 526–529; b) P. Hammond, G. M. Whitesides, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7569–7571; c) C. N. Sayre, D. M. Collard, *Langmuir* **1997**, *13*, 714–722; d) *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 909–912; e) Z. Huang, P.-C. Wang, A. G. MacDiarmid, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1997**, *13*, 6480–6484.
- [145] Selektive CVD von Kupfer und dielektrischen Oxiden: a) N. L. Jeon, R. G. Nuzzo, Y. Xia, M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1995**, *11*, 3024–3026; b) N. L. Jeon, P. G. Clem, R. G. Nuzzo, D. A. Payne, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 2996–2999; c) N. L. Jeon, P. G. Clem, D. A. Payne, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1996**, *12*, 5350–5355; d) H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 811–814.
- [146] V. K. Gupta, N. L. Abbott, *Science* **1997**, *276*, 1533–1536.
- [147] Y. Xia, D. Qin, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1015–1017.
- [148] a) Y. Xia, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3274–3275; b) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 471–473; C) J. L. Wilbur, E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *ibid.* **1995**, *7*, 649–652; d) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1997**, *13*, 2059–2067.
- [149] R. J. Jackman, J. L. Wilbur, G. M. Whitesides, *Science* **1995**, *269*, 664–666.
- [150] S. J. Moss in *The Chemistry of the Semiconductor Industry* (Hrsg.: S. J. Moss, A. Ledwith), Chapman and Hall, New York, **1987**, S. 390–413.
- [151] W. Kern, C. A. Deckert in *Thin Film Processes* (Hrsg.: J. L. Vossen, E. Kern), Academic Press, New York, **1978**.
- [152] a) E. Kim, A. Kumar, G. M. Whitesides, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 628–633; b) E. Kim, G. M. Whitesides, M. B. Freiler, M. Levy, J. L. Lin, R. M. Osgood, Jr., *Nanotechnology* **1996**, *7*, 266–269; c) T. K. Whidden, D. K. Ferry, M. N. Kozicki, E. Kim, A. Kumar, J. L. Wilbur, G. M. Whitesides, *ibid.* **1996**, *7*, 447–451.
- [153] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 765–768.
- [154] K. E. Petersen, *Proc. IEEE* **1982**, *70*, 420–457.
- [155] Y. Xia, X.-M. Zhao, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [156] A. Wang, J. Zhao, M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 602–604.
- [157] N. Rajkumar, J. N. McMullin, *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 2556–2559.
- [158] A. E. Kaloyeros, M. A. Fury, *MRS Bull.* **1993**, *28*(6), 22–28.
- [159] J. Li, T. E. Seidel, J. W. Mayer, *MRS Bull.* **1994**, *29*(8), 15–18.
- [160] R. J. Jackman, J. A. Rogers, G. M. Whitesides, *IEEE Trans. Magn.* **1997**, *33*, 2501–2503.
- [161] J. A. Rogers, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, *J. Microelec. Sys.* **1997**, *6*, 184–192.
- [162] J. A. Rogers, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, J. L. Wagener, A. M. Vengsarkar, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 7–9.
- [163] J. A. Rogers, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, D. L. Olson, J. V. Sweedler, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2464–2466.
- [164] J. A. Rogers, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 475–477.
- [165] a) Y. Xia, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse; b) C. Marzolin, A. Terfort, J. Tien, G. M. Whitesides, *Thin Solid Films* **1998**, im Druck.
- [166] P. C. Hidber, P. F. Nealey, W. Helbig, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, *12*, 5209–5215.
- [167] Übersichten zu Säure-empfindlichen Photoresisten: a) E. Reichmann, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1994**, *4*, 83–93; b) S. A. MacDonald, C. Willson, J. M. J. Frechet, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 151–158.
- [168] G. M. Whitesides, Y. Xia, *Photonics Spectra* **1997**, *31*(1), 90–91.
- [169] Y. Xia, J. J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X.-M. Zho, L. L. Sohn, R. J. Celotta, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 147–149.
- [170] J. J. McClelland, R. E. Scholten, E. C. Palm, R. J. Celotta, *Science* **1993**, *262*, 877–879.
- [171] „Technical reports on UV-curable adhesives“: Norland Products Inc., New Brunswick, NJ, USA.
- [172] A. Suzuki, K. Tada, *Thin Solid Films* **1980**, *72*, 419–426.
- [173] L. R. Dalton, A. W. Harper, B. Wu, R. Ghosn, J. Laquindanum, Z. Liang, A. Hubbel, C. Xu, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 519–540.
- [174] Siehe z.B.: a) E. Ozbay, E. Michel, G. Tuttle, R. Biswas, M. Sigalas, K. M. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2059–2061; b) J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature* **1997**, *386*, 143–149.
- [175] N. A. Peppas, R. Langer, *Science* **1994**, *263*, 1715–1720.
- [176] X.-M. Zhao, S. P. Smith, S. J. Waldman, G. M. Whitesides, M. Prentiss, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1017–1019.
- [177] a) O. J. A. Schueller, S. T. Brittain, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 477–480; b) O. J. A. Schueller, S. T. Brittain, C. Marzolin, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1399–1406.
- [178] C. Marzolin, S. P. Smith, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1997**, eingereicht.
- [179] Y. Xia, E. Kim, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1558–1567.
- [180] Y. Xia, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [181] X.-M. Zhao, A. Stoddart, S. P. Smith, E. Kim, Y. Xia, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 420–424.
- [182] Y. Xia, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [183] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 245–247.
- [184] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5722–5731.
- [185] a) M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, I. A. Aksay, *Nature* **1997**, eingereicht; b) M. J. Lochhead, P. Yager, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *444*, 105–110.
- [186] E. Delamarche, A. Bernard, H. Schmid, B. Michel, H. Biebuyck, *Science* **1997**, *276*, 779–781.
- [187] Füllen von Kohlenstoff-Nanoröhren: a) P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **1993**, *361*, 333–334; b) E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science* **1994**, *265*, 1850–1852.
- [188] Füllen von nm-großen Poren in Membranen: C. R. Martin, *Science* **1994**, *266*, 1961–1966.
- [189] E. Kim, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 855–863.
- [190] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, VCH, New York, **1991**, S. 87–109.
- [191] a) P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827–863; b) M. Dong, F. A. Dullien, I. Chatzis, *J. Coll. Interf. Sci.* **1995**, *172*, 21–31; c) M. Dong, I. Chatzis, *ibid.* **1995**, *172*, 278–288.
- [192] Siehe z.B.: a) I. Peterson, *Sci. News* **1995**, *148*, 296–297; b) J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science* **1996**, *274*, 959–960.
- [193] Siehe z.B.: a) F. Gamier, R. Hajlaoui, A. Yassar, F. Srivastava, *Science* **1994**, *265*, 1684–1686; b) Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1299–1301.
- [194] N. L. Jeon, P. G. Clem, D. Y. Jung, W. B. Lin, G. S. Girolami, D. A. Payne, R. G. Nuzzo, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 891–895.
- [195] J. Hu, T. Deng, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [196] J. Hu, R. G. Beck, T. Deng, R. M. Westervelt, K. D. Maranowski, A. C. Gossard, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2020–2022.
- [197] N.-L. Jeon, J. Hu, M. K. Erhardt, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, unveröffentlichte Ergebnisse.