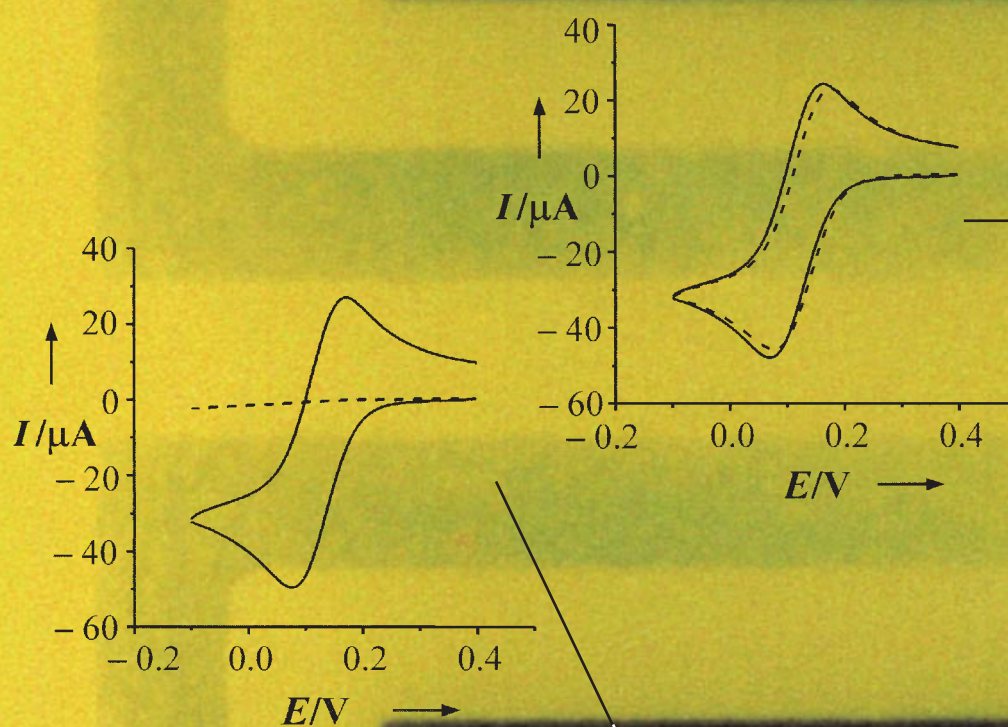


Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines Drei-Spur-Testers, der mit einem dünnen Film einer wässrigen Fluoreszenzfarbstoff-Lösung überzogen ist. Die mit elektrochemisorbiertem Natrium-*n*-dodecylthiosulfat modifizierte Elektrode B ist hydrophob und wird von der Lösung nicht benetzt.

A

B



A

A

B

Die äußeren Elektroden A sind dagegen unmodifiziert und werden benetzt. Die Cyclovoltammogramme zeigen das Verhalten beider Elektroden vor (durchgezogene Linien) und nach (gestrichelte Linien) der Modifizierung. Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

A

Elektrochemisch gesteuerte Selbstorganisation auf Gold**

Chen-Chan Hsueh, Mong-Tung Lee,
Michael S. Freund* und Gregory S. Ferguson*

Eine der attraktivsten Eigenschaften von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) ist die Leichtigkeit, mit der sie hergestellt werden können: Man setzt einfach eine Substratoberfläche einem geeigneten Adsorbat aus.^[1–3] Allerdings verhindert gerade dies die selektive Bildung an bestimmten Oberflächen in Gegenwart von anderen Oberflächen derselben Zusammensetzung. Der Kontaktabzug (contact printing) von SAMs hat sich als erfolgreiche Methode zur Herstellung von Mustern im Mesomaßstab auf verschiedenen Substraten erwiesen.^[4] Jedoch blieb die Bildung von Monoschichten nur auf bestimmten Stellen eines gegebenen Musters – wie der regelmäßigen Anordnung von Elektroden, eines integrierten Stromkreises oder eines mikroelektromechanischen Systems (MEMS) – ein schwieriges Problem. Fortschritte wurden gemacht mit der Oxidation von Alkylthiolaten an Goldelektroden, wodurch die Bildung von SAMs kontrolliert werden konnte,^[5] und die reduktive Desorption^[6, 7] von Monoschichten von einigen zuvor modifizierten Elektroden.^[8] Im Folgenden beschreiben wir eine neue Methode zur Bildung von SAMs durch elektrochemische Oxidation von Alkylthiosulfaten an Goldelektroden und zeigen, dass sie selektiv auf bestimmten, einander dicht benachbarten Mikroelektroden abgeschieden werden können.^[9]

Die chemische^[10–13] oder elektrochemische^[14, 15] Oxidation von Alkylthiosulfaten (Bunte-Salzen) liefert bekanntermaßen Disulfide. Wir erwarteten, dass das vorgeschlagene Zwischenprodukt der elektrochemischen Reaktion, ein Alkylsulfidradikal,^[14] oder das an der Goldelektrode entstehende Disulfid unter Bildung stabiler Gold-Thiolat-Bindung

abgefangen würde.^[16] In ersten Experimenten^[17] hatte diese Synthesestrategie zur erfolgreichen Bildung einer SAM auf einer Goldelektrode in einer galvanischen Zelle geführt, wobei Iod als Oxidans in wässriger Lösung verwendet wurde. Unter ähnlichen Bedingungen mit offenem Schaltkreis bildete sich dagegen keine Monoschicht. Bei Verwendung einer galvanischen Zelle oder unter potentiometrischen Bedingungen zur Förderung der Oxidation der Alkylthiosulfate in wässriger Lösung ist die Reaktion allerdings nicht ausreichend reproduzierbar oder der Elektrochemisorptionsprozess kann nicht hinreichend kontrolliert werden. Dies regte uns dazu an, zur Aufklärung der Redoxchemie nichtwässrige Systeme zu untersuchen.

Abbildung 1a zeigt ein Cyclovoltammogramm von Natrium-*n*-hexadecylthiosulfat in THF an einer Goldelektrode. Im Einschub ist vergrößert der Bereich von -0.80 bis $+0.50$ V des anodischen Scans dargestellt. Deutlich ist der

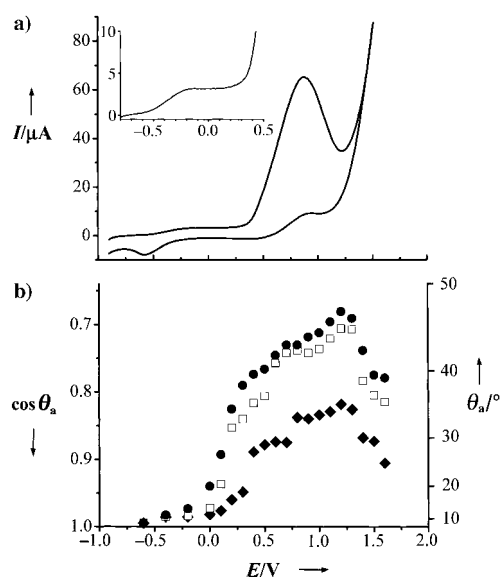


Abbildung 1. a) Cyclovoltammogramm einer 10 mM Lösung von Natrium-hexadecylthiosulfat in THF ($0.1\text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1}) mit einer Gold-Arbeitslektrode und einer Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (3 mM AgNO_3 in CH_3CN). Der Einschub zeigt das Einsetzen des Stromflusses im anodischen Scan. b) Kontaktwinkel von Hexadecan auf SAMs, die durch elektrochemische Oxidation von Hexadecylthiosulfat mit einem (◆), drei (□) und fünf (●) voltammetrischen Pulsen hergestellt worden sind, bei verschiedenen Potentialen.

Beginn des Stromflusses bei ungefähr -0.50 V zu erkennen. In Abbildung 1b sind die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, in denen eine Goldelektrode in die Natrium-*n*-hexadecylthiosulfat-Lösung eingetaucht und ihr Potential von -0.90 V auf einen Wert erhöht wurde, bei dem im Cyclovoltammogramm ein Anodenstrom auftritt. Nach ca. 5 s bei diesem Potential wurde die Spannung wieder auf das Ruhepotential von -0.90 V gesenkt. Dieser Prozess wurde mit jeweils einer neuen Probe für mehrere Potentiale wiederholt. Der Kontaktwinkel von Hexadecan ist ein einfaches Maß für den Grad der Vollständigkeit der gebildeten Monoschicht als Funktion des Potentials und der Zahl der zu ihrer Bildung verwendeten Spannungspulse. In allen Fällen setzte der Anodenstrom bei ungefähr -0.50 V ein, was genau mit dem Auftreten eines endlichen Kontaktwinkels von Hexadecan

[*] Prof. M. S. Freund,^[+] Prof. G. S. Ferguson,^[++] Dr. C.-C. Hsueh, M.-T. Lee
Department of Chemistry
Lehigh University
6 E. Packer Avenue, Bethlehem, PA 18015 (USA)
Fax: (+1) 610-758-6536
E-mail: gff03@lehigh.edu

[+] Derzeitige Adresse:
Beckman Institute, Mail Code 139-74
California Institute of Technology
1200 E. California Boulevard, Pasadena, CA 91125 (USA)
Fax: (+1) 626-564-9672
E-mail: msf@its.caltech.edu

[++] Weitere Adresse:
Department of Materials Science & Engineering
Lehigh University
5 E. Packer Avenue, Bethlehem, PA 18015 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Polymer Interfaces Center, vom durch die National Science Foundation unterstützten Industry/University Cooperative Research Center an der Lehigh University und von der Lehigh University gefördert. Wir danken AT&T Bell Laboratories (jetzt Lucent, Inc.) für die Triple-track-Tester sowie A. C. Miller für seine Hilfe bei den XPS-Messungen und L. Lowe-Krentz für die Möglichkeit zur Nutzung seines Fluoreszenzmikroskops.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

auf der Monoschicht einhergeht. Das Kontaktwinkelmaximum ($45\text{--}47^\circ$) entspricht denen, die für vollständige, gut geordnete SAMs, die durch Selbstorganisation von Hexadecanthiol hergestellt worden waren, beschrieben wurden. Die Abnahme der Lipophobie bei hohem Potential entspricht einem starken Anodenstrom (Abbildung 1a) und ist wahrscheinlich auf die Oxidation der Thiolate, der Goldelektrode oder von THF unter gleichzei-

tiger Störung der Ordnung der Monoschicht zurückzuführen.

Wir verfolgten das Wachsen von bei 1.20 V hergestellten Monoschichten als Funktion der Zahl der potentiometrischen Pulse durch Messung der Dicke und Benetzbarkeit. Mit steigender Zahl der Pulse an einer einzelnen Elektrode wurden sowohl der Kontaktwinkel von Wasser als auch der von Hexadecan größer (Abbildung 2b) und erreichten

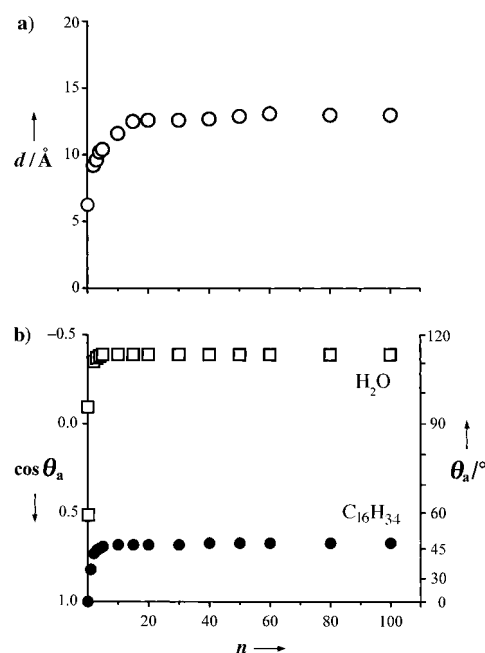


Abbildung 2. a) Ellipsometrische Dicke d sowie b) Kontaktwinkel θ_a von Wasser und Hexadecan auf einer Goldelektrode als Funktion der Zahl n der Spannungspulse (Sprung auf 1.20 V , gegen Ag/AgNO_3) in einer 10 mm Lösung von Natrium- n -hexadecylthiosulfat in THF (0.1 M Bu_4NBF_4).

Grenzwerte, die mit einer gut organisierten Monoschicht vereinbar sind (H_2O : $112\text{--}114^\circ$, Hexadecan: $45\text{--}47^\circ$).^[2] Die ellipsometrische Dicke der Monoschicht nahm ebenfalls mit der Zahl der Pulse bis zu ungefähr 13 Å zu (Abbildung 2a). Eine Monoschicht, die gleichzeitig durch Selbstorganisation von Hexadecanthiol hergestellt worden war, war gleich dick. Das Röntgen-Photoelektronenspektrum einer Monoschicht, die durch Elektrolyse von Hexadecylthiosulfat bei 1.20 V (fünf Pulse) gebildet wurde, und das einer Monoschicht, die durch Adsorption von Hexadecanthiol aus Ethanol erhalten worden war, waren nahezu identisch. Hochauflösungsspektren (Schwefel-2p-Region) zeigten, dass beide Proben nur Thiolat-Schwefel enthielten; es gab keine Anzeichen für Schwefel in höheren Oxidationsstufen, der entweder aus der unvollständigen Reduktion des Thiosulfates oder durch Luft-Oxidation des Thiolates stammen könnte.^[18, 19]

Der Hauptvorteil dieser elektrochemischen Synthese gegenüber der konventionellen Chemisorption von Alkanthio-

len und -disulfiden besteht darin, dass die SAMs *selektiv* nur auf Elektroden mit einem Potential, das hoch genug ist, um die Thiosulfatvorstufen zu oxidieren, platziert werden. Wir haben dies durch selektive Modifizierung einer Elektrode in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer anderen gezeigt: Als Proben verwendeten wir Drei-Spuren-Tester (triple track testers).^[20] Hierbei handelt es sich um ein Aluminiumoxidsubstrat, auf dem serpentinartig drei $70\text{--}80\text{ }\mu\text{m}$ breite und $70\text{--}80\text{ }\mu\text{m}$ voneinander entfernte Goldstreifen aufgebracht wurden. Die beiden äußeren Streifen (Elektrode A) waren an einem Ende miteinander verbunden; der zentrale Streifen (Elektrode B) war elektronisch isoliert. Die Probe wurde in eine 10 mm Lösung von Natrium- n -dodecylthiosulfat (THF, 0.1 M Bu_4NBF_4) eingetaucht und das Potential der Elektrode B in einem Schritt von -0.90 V (gegen Ag/AgNO_3) auf $+0.90\text{ V}$ erhöht. Nach 200 ms bei diesem Potential wurde wieder das Ruhepotential von -0.90 V eingestellt. Dieser Prozess wurde wiederholt, bis 150 Spannungspulse erreicht waren, zwischen den Pulsen lagen jeweils 6 s ; die Elektrode A war während des gesamten Prozesses elektronisch isoliert. Die Unterschiede zwischen diesem Vorgehen und dem, das bei der Herstellung von Hexadecylthiosulfat-SAMs verwendet wurde (Abbildung 1 und 2), bestanden in der Verminderung einer wechselseitigen Verunreinigung der benachbarten Elektroden und in der Kettenlänge (C_{12} statt C_{16}) der Vorstufen.

Durch diesen Prozess wurden die beiden Elektroden stark differenziert, sowohl hinsichtlich der Oberflächenenergie als auch der elektrochemischen Aktivität. Abbildung 3 zeigt eine fluoreszenzmikroskopische Aufnahme (100-fache Vergrößerung) der Probe, die mit einer dünnen Schicht einer 1.06 mm wässrigen Lösung des Fluoreszenzfarbstoffs Rhodamin-6G überzogen war. Die modifizierte Elektrode B stößt die Lösung ab und erscheint infolge der Abwesenheit des Farbstoffes schwarz. Die unmodifizierte Elektrode A ist mit der Farbstofflösung überzogen und erscheint deshalb grünlich-gelb. Unter der mikroskopischen Aufnahme in Abbildung 3 sind die Cyclovoltammogramme für einen zweiten Drei-Spuren-Tester, überzogen mit einer wässrigen Ferricyanidlösung, vor und nach der Modifizierung gezeigt. Die modifizierte Elektrode B zeigt vor der Modifizierung das übliche Verhalten, war aber elektrochemisch inaktiv, nachdem sie mit einer Dodecanthiolat-Monoschicht überzogen worden war. Dagegen war das Verhalten der unmodifizierten Elektrode A bei dieser Scan-Geschwindigkeit vor und nach der Behandlung der Elektrode B nahezu gleich.

Im Unterschied zu diesen elektrochemisch gesteuerten Adsorptionsprozessen führte die Behandlung von Goldelektroden mit einer THF-Lösung von Hexadecylthiosulfat ohne (5 min) oder mit Bu_4NBF_4 (90 h) zur spontanen, nichtselektiven Adsorption einer SAM.^[9] Diese kinetische Hemmung einer spontanen Adsorption wurde nicht beobachtet, wenn statt Bu_4NBF_4 Bu_4NPF_6 verwendet wurde. Die Geschwindigkeit der spontanen Adsorption ist demzufolge in Gegenwart von Tetrafluoroborat langsam genug, um die hier beschriebene selektive Elektrochemisorption zu ermöglichen.

Wir haben eine elektrochemische Methode zur selektiven Herstellung von selbstorganisierten Monoschichten auf einer bestimmten Goldelektrode in der Nähe von einer anderen

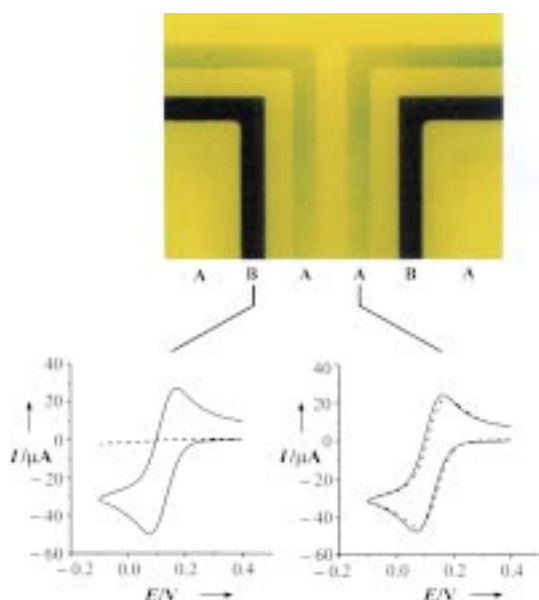


Abbildung 3. Oben: Eine fluoreszenzmikroskopische Aufnahme (100fache Vergrößerung; Nikon-Microflex-UFX-II-Mikroskop; Nikon-FX35a-Kamera) von einem Drei-Spur-Tester, der mit einem dünnen Film aus einer wässrigen Lösung des Fluoreszenzfarbstoffs Rhodamin-6G (1.06 mm) überzogen ist. Die mit elektrochemisorbiertem Natrium-*n*-dodecylthiosulfat modifizierte, mittlere Elektrode B ist hydrophob und wird von der Farbstofflösung nicht benetzt. Die äußere Elektrode A (beide äußeren Leitungen) ist unmodifiziert und wird von der Farbstofflösung benetzt. Die Breite der Goldleitungen und die Abstände zwischen ihnen betragen 70–80 µm. Unten: Cyclovoltammogramme (1.0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$, 0.1 M KCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹; Silber-Quasi-Referenzelektrode, AgQRE), die das Verhalten beider Elektroden vor (durchgezogene Linien) und nach (gestrichelte Linien) der Modifizierung der inneren Elektrode B zeigen.

Elektrode entwickelt. Diese Monoschichten sind sehr ähnlich in Dicke, Benetzbarkeit, Blockierung von heterogenem Elektronentransfer und Elementarzusammensetzung im Vergleich mit anderen SAMs, die durch Chemisorption von Alkanthiolen gebildet werden. Die Selektivität dieser Synthesemethode sollte die Herstellung von Mikroelektroden-Arrays mit verschiedenen Oberflächeneigenschaften ermöglichen, ein Ziel, das für die Herstellung von hochentwickelten Sensor-Arrays von großer Bedeutung ist.^[5–7, 21, 22] Andere attraktive Eigenschaften dieser Elektrosynthese von SAMs sind: a) die Kontrolle über das Ausmaß der Beschichtung; b) die kurze Zeit, die zur Herstellung der SAMs benötigt wird (weniger als eine Minute); c) die Möglichkeit, SAMs auch auf Goldoberflächen leicht herzustellen, die nicht frisch aufgedampft worden sind; d) die Verwendung von Vorstufen, deren Alkylgruppen mehr als ca. zehn Kohlenstoffatome aufweisen und die somit keinen unangenehmen Geruch haben. Möglicherweise können SAMs durch elektrochemische Oxidation von Alkylthiosulfaten auch auf anderen Metallen abgeschieden werden, vorausgesetzt, bei den für die Oxidation der Bunte-Salze notwendigen Potentialen kommt es nicht zur anodischen Auflösung des Metalls. Wie erste Versuche ergaben, können SAMs auch aus wässrigen Lösungen durch Reduktion von Alkylthiosulfaten, einem bekannten Prozess zur Bildung von Thiolen, gebildet werden.

Eingegangen am 22. September 1999 [Z14044]

- [1] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- [2] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
- [3] Übersicht: A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [4] Frühe Beispiele: a) A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002; b) A. Kumar, H. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1498.
- [5] a) D. E. Weisshaar, B. D. Lamp, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5860; b) L. M. Tender, R. L. Worley, H. Fan, G. P. Lopez, *Langmuir* **1996**, *12*, 5515; c) M. Riepl, V. M. Mirsky, O. S. Wolfbeis, *Mikrochim. Acta* **1999**, *131*, 29, zit. Lit.
- [6] a) C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *310*, 335; b) M. M. Walczak, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, M. D. Porter, *Langmuir* **1991**, *7*, 2687; c) M. M. Walczak, C. A. Alves, B. D. Lamp, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 103; d) C.-J. Zhong, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11 616, zit. Lit.
- [7] a) L. M. Tender, K. A. Opperman, P. D. Hampton, G. P. Lopez, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 73, zit. Lit.; b) D. Hobara, M. Ota, S.-i. Imabayashi, K. Niki, T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 113; c) M. Nishizawa, T. Sunagawa, H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *436*, 213.
- [8] Andere neuere Veröffentlichungen über den Einfluss des Potentials auf die Bildung von SAMs: a) H. Ron, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13444; b) M. Rohwerder, K. de Weldige, M. Stratmann, *J. Solid State Electrochem.* **1998**, *2*, 88.
- [9] Kürzlich wurde die spontane, nichtselektive Chemisorption von Alkylthiosulfaten auf Gold beschrieben: J. Lukkari, M. Meretoja, I. Kartio, K. Laajalehto, M. Rajamäki, M. Lindström, J. Kankare, *Langmuir* **1999**, *15*, 3529.
- [10] H. Distler, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 544.
- [11] a) H. E. Westlake, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 149; b) J. G. Affleck, G. L. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 865; c) B. L. Milligan, L. M. Swan, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2172; d) A. Orzeszko, *J. Polym. Mater.* **1994**, *11*, 69.
- [12] Chemische Methoden: a) H. Bunte, *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 646; b) U. Weiss, S. Sokol, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1687; c) J. L. Kice, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 957.
- [13] a) T. S. Price, D. F. Twiss, *J. Chem. Soc.* **1908**, 1395; b) T. S. Price, D. F. Twiss, *J. Chem. Soc.* **1908**, 1401; c) M. E. Alonso, H. Aragona, *Org. Synth.* **1978**, *58*, 147.
- [14] A. Czerwinski, A. Orzeszko, Z. Kazimierzczuk, R. Marassi, S. Zamponi, *Anal. Lett.* **1997**, *30*, 2391.
- [15] a) T. S. Price, D. F. Twiss, *J. Chem. Soc.* **1907**, 2021; b) A. Orzeszko, A. Czerwinski, Z. Kazimierzczuk, *J. Polym. Mater.* **1997**, *14*, 21.
- [16] Auch das saure Nebenprodukt dieser Reaktion könnte die Umwandlung von Thiosulfat zum Thiol katalysieren, das dann unter Bildung der SAM abgefangen würde.^[9, 12]
- [17] P. Farrall, G. S. Ferguson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Die Röntgen-Photoelektronenspektren sowie die experimentellen Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [19] Neuere Beispiele zur Oxidation von SAMs: a) J. R. Scott, L. S. Baker, W. R. Everett, C. L. Wilkins, I. Fritsch, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2636; b) Y. Zhang, R. H. Terrill, T. A. Tanzer, P. W. Born, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2654; c) K. L. Norrod, K. L. Rowlen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2656; d) M. H. Schoenfish, J. E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4502; e) M.-T. Lee, C.-C. Hsueh, M. S. Freund, G. S. Ferguson, *Langmuir* **1998**, *22*, 6419.
- [20] a) R. G. Mancke, *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.* **1981**, *CHMT-4*, 492; b) W. Fabianowski, R. Jaccodine, R. Kodnani, R. Pearson, P. Smektala, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1995**, *5*, 199.
- [21] a) M. S. Freund, N. S. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 2652; b) C.-C. Hsueh, Y. Liu, M. Henry, M. S. Freund, *Anal. Chim. Acta* **1999**, *397*, 135.
- [22] a) R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 21; b) A. J. Ricco, R. M. Crooks, G. Osbourn, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 289.