

Hierarchische selbstorganisierende Strukturen als Template für organisch-anorganische Nano- und Mikrostrukturen

Joachim P. Spatz*

Die Miniaturisierung elektronischer Schaltkreise durch Verbesserung von etablierten „Top-down“-Verfahren ist inzwischen so weit fortgeschritten, dass fundamentale physikalische Grenzen eine weitere rasche Steigerung der Geschwindigkeit der elektronischen Datenverarbeitung einschränken. In Biophysik, Biotechnologie und Diagnostik werden mikro- und nanostrukturierte Systeme als wertvolle Werkzeuge für die Lokalisierung individueller Liganden oder Rezeptoren oder für die gezielte Wechselwirkung mit Zellen zur Konstruktion von hierarchisch aufgebauten, intrazellulären Mikro- und Nanoarchitekturen eingesetzt.^[1] Drei wichtige Bedingungen müssen für diese Anwendungen erfüllt sein: a) Anordnung und Verknüpfung von Objekten im Nanometerbereich mit Abständen von Nano- bis Mikrometern, b) ein einheitliches Muster auf großen Oberflächenbereichen oder in großen Volumina und c) geometrische Kontrolle der Strukturbildung, inklusive des Aufbaus asymmetrischer Strukturen.

Prinzipiell sind mit Top-down-Ansätzen Dimensionen von 50 nm (Elektronenstrahlolithographie) und größer (Photolithographie) zugänglich. Mit der Elektronenstrahlolithographie sind auch Dimensionen bis herunter zu 10 nm möglich. Der dafür notwendige Aufwand ist allerdings hoch, da nur kleine Flächen bearbeitet werden können und die Durchsatzgeschwindigkeit gering ist. Seit einigen Jahren bieten nasschemische Ansätze interessante Alternativen zu teuren lithographischen Techniken, für die ein Reinraum erforderlich ist. Kleinste Objekte, z. B. Punkte oder Linien mit einer Größe von wenigen Nanometern, können mittels niedermolekularer Tenside reproduzierbar hergestellt werden. Diese Objekte ordnen sich während der Filmbildung durch elektrostatische, magnetische oder sterische Wechselwirkungen und durch das Wirken von Kapillarkräften selbstständig zu zwei- oder dreidimensionalen Strukturen an.^[2,3] Schwierigkeiten bereiten dabei oft die Verknüpfung der Nanoobjekte mit der makroskopischen Welt, die nur in Grenzen variablen Abstände zwischen den Nanoobjekten und die Bildung aperi-

odischer Strukturen. Der Bereich zwischen einigen wenigen und 200 Nanometern reflektiert die Lücke zwischen den mit Top-down-Verfahren erhaltenen Strukturen und denen, die durch Selbstorganisation von nieder- und makromolekularen Systemen gebildet werden. Als Strategie zur Abdeckung dieses wissenschaftlich und ökonomisch wichtigen Größenbereichs bietet sich die Selbstanordnung von kolloidalen,^[4] makromolekularen^[5] oder supramolekularen^[6] Einheiten an. Hier werden neueste Anwendungen selbstorganisierender Makromoleküle und Kolloide zur Strukturierung von Oberflächen und dreidimensionalen Strukturen im Bereich von 5–200 nm zusammenfassend vorgestellt. Dabei konnten Einschränkungen bezüglich der Symmetrie der Selbstanordnung sowie Restriktionen bei der Wahl der Substrate reduziert werden, und die Verfahren ermöglichen teilweise das Nutzen organisch-anorganischer Strukturen als Template für den Aufbau rein anorganischer Nanostrukturen („anorganisches Abformen“). Für detaillierte Informationen sei auf die zitierten Veröffentlichungen verwiesen.

Jaeger et al. von der University of Chicago demonstrierten eine Methode zur Strukturierung von nanokristallinen Metallmonoschichten auf einem festen Substrat.^[7] Dazu synthetisierten sie Gold-Nanokristalle mit Dodecanthiol-Liganden und brachten diese als dicht gepackten Film auf einem Substrat auf. Der Abstand zwischen den Kristallen wird durch sterische Wechselwirkungen zwischen den Dodecylresten gesteuert. Das gewünschte Muster wurde mit dem Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops direkt auf die Monoschichten übertragen, wobei die organischen Liganden vermutlich durch Brechen von C-H- und C-C-Bindungen entfernt wurden, sodass nur noch der Metallkern des Nanokristalls auf dem Substrat physisorbiert blieb. Die nicht dem Elektronenstrahl ausgesetzten Nanokristalle konnten zum Schluss mit einem Lösungsmittel entfernt werden, während die ohne Liganden fest an das Substrat banden und auch durch intensives Behandeln mit Lösungsmitteln nicht von der Oberfläche gewaschen werden konnten. Die Auflösung dieser Technik ist von der Breite des Elektronenstrahls abhängig, die bei den beschriebenen Versuchen ca. 50 nm betrug. Aus der Tatsache, dass der Elektronenstrahl die räumliche Anordnung der Nanokristalle nicht signifikant beeinflusste, lässt sich folgern, dass für diese vor allem die Selbstorganisationseigenschaften der Teilchen vor der Musterbildung entscheidend sind, sodass sich das Verfahren auch für andere selbstorgani-

[*] Prof. Dr. J. P. Spatz
Universität Heidelberg
Institut für Physikalische Chemie
Biophysikalische Chemie
INF 253, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-5449-50
E-mail: joachim.spatz@ur.z.uni-heidelberg.de

sierende organisch-anorganische Hybridmaterialien eignen dürfte.

Die Muster, die mithilfe der konventionellen Elektronenstrahlolithographie in einen Elektronenstrahllack eingeprägt werden, sind normalerweise größer als der Durchmesser des Elektronenstrahls: Streuung von Sekundärelektronen vergrößert das dem Strahl ausgesetzte Volumen, und auch die Größe der Lackküle limitiert die laterale Ortsauflösung. Eine neue Klasse von Materialien für eine ultrahohe Auflösungselektronenstrahlstrukturierung sind selbstorganisierende Monoschichten (SAMs), die funktionelle Gruppen an einer Grenzfläche anordnen können. SAMs zeigen spezifische Empfindlichkeiten bezüglich der Bestrahlung mit Elektronen. Nach Götzhäuser, Grunze et al. werden die Nitrogruppen in SAMs aus 4'-Nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol auf Gold durch Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen in Aminogruppen umgewandelt und zugleich die darunter liegende aromatische Schicht dehydriert und quervernetzt (Abbildung 1).^[8] Die Behandlung mit einem Elektronenstrahl und die anschließende Kupplung elektrophiler Moleküle an die Amino-terminierten Regionen erlaubt die Bildung chemisch unterschiedlicher Einheiten an einer Festkörpergrenzfläche mit molekularer Auflösung (Abbildung 1).

Metallnanostrukturen lassen sich auf Oberflächen mithilfe von Zweiblockcopolymeren als Templaten aufbauen, deren Domänen sich in den Adhäsionseigenschaften für das Metall unterscheiden. Jaeger und Lopes entwickelten ein Verfahren, bei dem eine Stufe der Selbstanordnung die nächste bestimmt (Abbildung 2).^[9] Im ersten Schritt bilden ultradünne Filme aus asymmetrischen Polystyrol(PS)-*block*-polymethylmethacrylat(PMMA)-Copolymeren ein reguläres Gerüst aus hochanisotropen, streifenförmigen Domänen. In einem zweiten Selbstorganisationsschritt wird infolge differenzieller Benetzung der chemisch unterschiedlichen Polymerdomänen durch das aufgedampfte Metall dieses entlang der Polymerdomänen angeordnet. Für eine große Auswahl an Metallen und bei geringer Filmdicke (ca. 0.6 nm) ist diese bevorzugte Anordnung auf einer der beiden Domänen bereits direkt nach der Abscheidung zu beobachten. Au und Ag bevorzugen die PS-Domäne, In, Pb, Sn und Bi die PMMA-Domäne. Eine Selektivität von nahezu 100% wird durch das Erhitzen des Systems in einer Inertgas-Atmosphäre auf eine Temperatur über der Glasübergangstemperatur des Zweiblockcopolymeren erzielt. Zugleich tritt jedoch innerhalb der bevorzugten Domäne eine Koagulation der Partikel zu Clustern und eine Metaldiffusion senkrecht zur Filmebene auf. Ersteres führt dazu, dass sowohl die Größe als auch der gegenseitige Abstand der Nanopartikel zunehmen. Außer bei Ag gelingt es nicht, durch Abscheiden einer größeren Menge Metall eine Domänenart gezielt durchgehend mit Metall zu belegen. Das Metall ignoriert vielmehr das organische Templat und überbrückt die nicht zu benetzenden Domänen. Durch anschließendes Tempern resultieren kugelförmigere Teilchen, die Selektivität wird jedoch nicht wiederhergestellt. Die Metaldichte konnte durch wiederholtes Ablagern von kleinen Metallmengen und kurzzeitiges Tempern erhöht werden. Dieser Ansatz produziert dicht gepackte Ketten aus Nanoclustern mit enger Teilchengrößenverteilung. Eine Ausnahme ist Ag. Hier ist die Adhäsion an eine Polymerdomänenart so hoch,

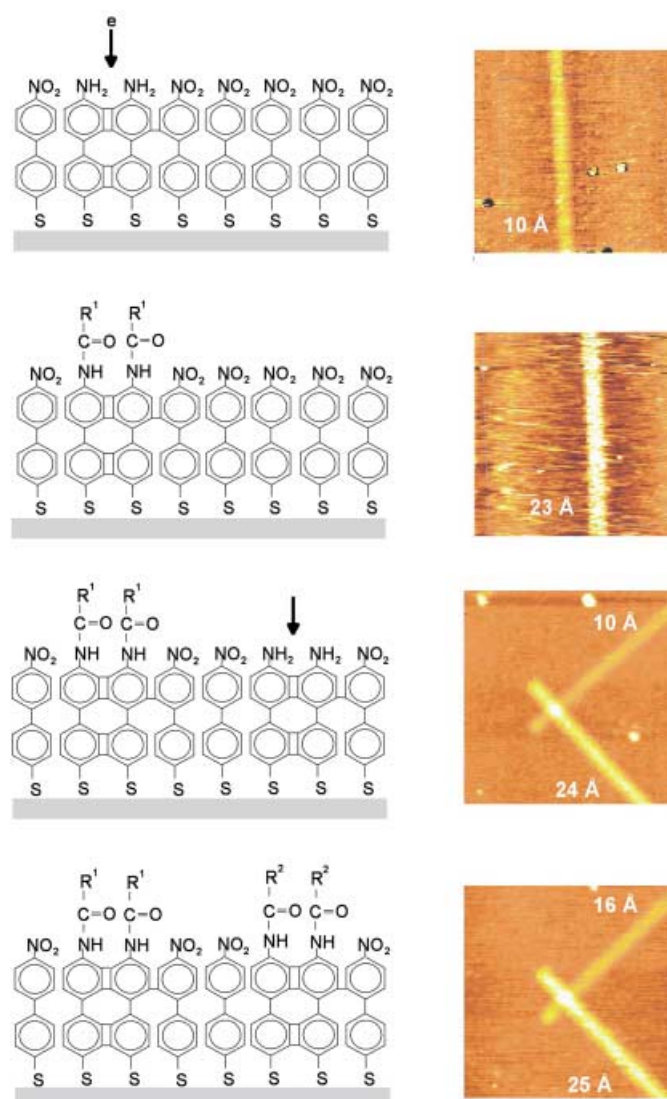


Abbildung 1. Elektronenstrahl-induzierte chemische Lithographie, die eine selbstorganisierende Monoschicht als Templat zur Generierung von Mustern im Nanometerbereich nutzt. Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen zeigen die selektive Anbindung von Essigsäureanhydrid ($R^1 = \text{CH}_3$) und Perfluorbuttersäure ($R^2 = \text{C}_3\text{F}_7$) auf einer SAM-Oberfläche.

dass sich entlang dieser Domänenart Nanodrähte bilden, die dem 25 nm breiten Polymergerüst über Distanzen von mehreren Mikrometern kontinuierlich folgen können, ohne dass es zur Bildung sphärischer Ag-Cluster innerhalb der zeitlich begrenzten Ausheilprozesse kommt.

Für viele Anwendungen der mithilfe von Zweiblockcopolymeren und Mischungen aus Homopolymeren erhaltenen nanostrukturierten Systeme ist es notwendig, die Orientierung der Polymerdomänen und die Bildung aperiodischer Muster zu steuern. Hier sind die Arbeiten T. P. Russel et al. von der University of Massachusetts in Amherst von Interesse, denen es unter Verwendung von elektrischen Feldern gelang, Zweiblockcopolymerdomänen mit verschiedenen chemischen und damit dielektrischen Eigenschaften anzuordnen. Sie zeigten, dass neben Zweiblockcopolymeren auch Mischungen aus Homopolymeren auf elektrische Felder

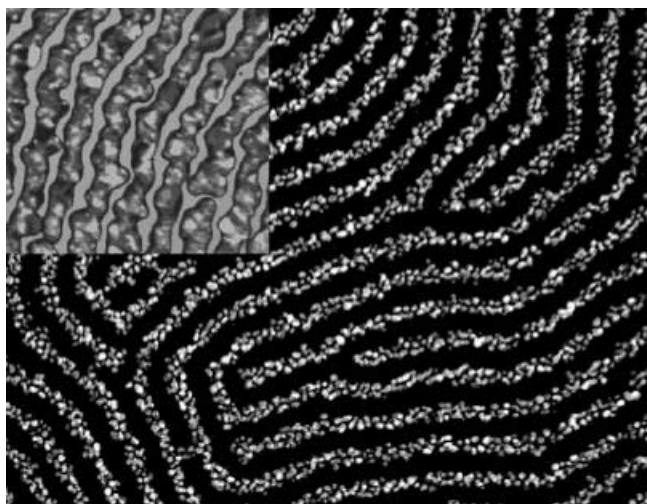


Abbildung 2. Hierarchische, selbstorganisierende Metall-Polymer-Strukturen. Durch Variation der Materialparameter können sowohl dichte Ketten aus getrennten Nanopartikeln als auch kontinuierliche Nanodrähte erhalten werden. Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme zeigt Ketten aus Gold-Nanopartikeln (hell) auf einem dünnen PS-*block*-PMMA-Copolymerfilm (dunkler Hintergrund). Im Einschub sind Silber-Nanodrähte (dunkelgrau) auf derselben Oberfläche (hellgrauer Hintergrund) zu sehen. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten benachbarter Ketten oder Drähte beträgt 50 nm, der typische Au-Partikel-Durchmesser 5–8 nm. Wegen der hohen Anisotropie und des sehr hohen dielektrischen Kontrasts sollten sich diese Strukturen als Nanogitter, als elektrische Verbindungen und für Sensoranwendungen eignen. Damit eröffnen sich neue Möglichkeiten zur kontrollierten, großflächigen Anordnung von Hybrid-Nanomaterialien und Beschichtungen.

reagieren, die mit parallel angeordneten Elektrodenplatten oder mit topographisch strukturierten Elektroden erzeugt wurden.^[10] Auf diese Art konnte die Struktursymmetrie gebrochen werden, denn das Polymer folgte den durch Elektronenstrahl oder Photolithographie erzeugten topographischen Strukturen der Elektroden. Die Methode basiert auf der Tatsache, dass ein dielektrisches Medium wie Polystyrol eine Kraft in einem elektrischen Feldgradienten erfährt. Große Feldgradienten produzieren Kräfte, welche die Oberflächenspannung in flüssigen Filmen übertreffen. Dadurch wird eine Instabilität induziert, die eine charakteristische hexagonale Ordnung aufweist. Lateral variierende elektrische Felder bewirken die Ausrichtung der Filmunstabilität in Richtung des größten elektrischen Feldes. Dieser Prozess zeigt somit, wie konventionelle lithographische Techniken mit selbstorganisierenden Systemen kombiniert werden können. Die Autoren berichten von Mustern mit lateralen Dimensionen von 140 nm, aber auch Strukturen mit Größen unter 100 nm sollten mit dieser Technik realisierbar sein.

Die Ausrichtung von Zweiblockcopolymerdomänen ermöglicht die Bildung von Bereichen ultradicht gepackter Nanodrähte. Die Bausteine von PS-*block*-PMAA unterscheiden sich in ihren dielektrischen Eigenschaften. Daher orientieren sich die Polymerdomänen parallel zu den elektrischen Feldlinien eines äußeren Feldes. Russel et al. schieden einen ca. 1 μm dicken Zweiblockcopolymerfilm auf einem leitfähigen Substrat ab.^[11] Die Oberseite des Films wurde mit einem aluminieren Kaptonfilm (Kapton ist ein Polyimid von Goodfellow) bedeckt. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes entlang der Dicke des Zweiblockcopolymerfilms

ordneten sich die zylindrischen Domänen bei Temperaturen oberhalb der Glastemperaturen beider Polymerkomponenten perfekt senkrecht zu den Elektroden an. Ein wichtiger Schritt war die Verwendung der ausgerichteten Domänenstrukturen als Template für die Abscheidung anorganischer Komponenten. Bestrahlen des Films mit UV-Licht führte zu einem Abbau der PMAA-Domänen und zur Quervernetzung der PS-Domänen. Das abgebaute PMAA wurde mit Essigsäure herausgelöst. Der resultierende, nanoporöse Film war optisch transparent und enthielt Poren mit einem Durchmesser von ca. 14 nm durch die gesamte Filmdicke. Durch elektrochemische Abscheidung konnte jede Pore mit einem Co- oder Cu-Nanodraht beladen werden.

Periodische und aperiodische Nanostrukturen mit Mikrometer-Abständen wurden zugänglich, indem der Top-down-Ansatz (Elektronenstrahlolithographie) mit der Selbstorganisation von Zweiblockcopolymer-Micellen kombiniert wurde, die mit anorganischen Teilchen beladen waren.^[12] Die Elektronenstrahlolithographie lieferte die Vorstrukturierung mit einer charakteristischen Breite von ca. 200 nm. Innerhalb dieser Strukturen ordneten sich die zylindrischen Zweiblockcopolymer-Micellen aus metallorganischen Polydimethylsiloxan-*block*-polyferrocen-Zweiblockcopolymeren mittels während des Verdampfens des Lösungsmittels wirkender Kapillarkräfte selbstständig an. Die Kombination aus Kapillareffekten und sterischer Hinderung führte dazu, dass die Zylindermicellen innerhalb der vorstrukturierten Kanäle und an den Ecken der vorstrukturierten Linien zentriert wurden. Das nachfolgende Abheben des Lackes ermöglichte das Entfernen aller Micellen, mit Ausnahme derer, die in direktem Kontakt mit dem Substrat standen. Anschließend wurde das Zweiblockcopolymer durch Gasplasma-Ätzen entfernt, wobei Fe/Si-Linien in periodischen und aperiodischen Strukturen als anorganische Nanostrukturen zurückblieben. Die Linien hatten einen Durchmesser von ca. 5 nm und eine Länge von mehreren Mikrometern (Abbildung 3).

Die Struktur ultradünner Polymerfilme auf Oberflächen wird normalerweise durch die Wechselwirkung der Polymersegmente mit der Grenzfläche bestimmt. Sohn et al. zeigten, dass ein monomerceller Blockcopolymerfilm von einem Glimmersubstrat auf jedes beliebige andere feste Substrat überführt werden kann, indem der Film mit Wasser von der Glimmroberfläche abgelöst und auf das gewünschte Substrat abgeschwommen wird.^[13]

Ein anderer Größenbereich kann bei selbstorganisierenden Strukturen mithilfe geladener Kolloide erreicht werden. Geladene Kolloide in Medien mit geringer Ionenstärke ordnen sich wegen abstoßender elektrostatischer Wechselwirkungen zu flüssigen, glasartigen oder kristallinen Strukturen an. Die Distanz zwischen den Teilchen und der Ordnungsgrad sind eine Funktion der Ionenstärke und der Dichte der Kolloide in der Suspension. Die Größe der kristallinen Muster beträgt mehrere 100 nm. Daher können kolloidale Systeme beispielsweise zur Herstellung von photonischen Kristallen verwendet werden, da die Dimensionen genau einstellbar sind und im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen. Allerdings können eine geringfügige Änderung der Ionenstärke oder beliebige mechanische Vibrationen die kolloidalen Strukturen und damit die optischen Eigenschaften

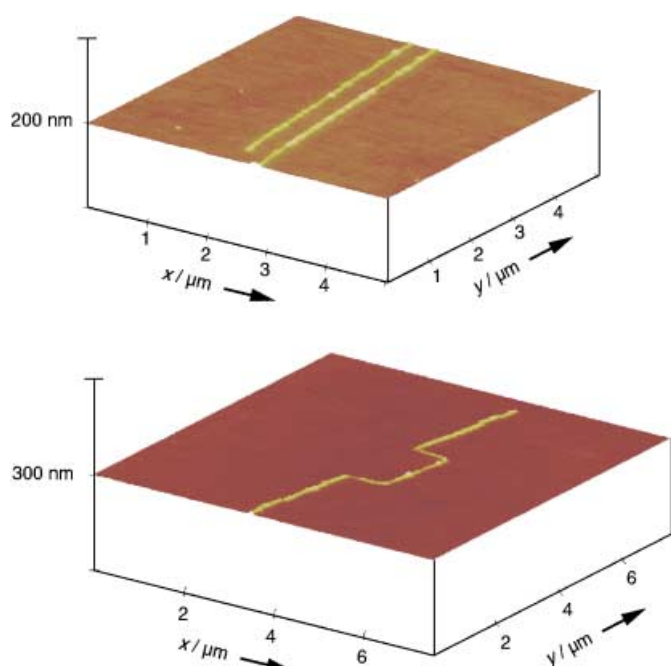


Abbildung 3. Kraftmikroskopische Aufnahme von Fe/Si-Linien mit einem Durchmesser von 5 nm und mehreren Mikrometern Länge. Die zylindrischen metallorganischen Zweiblockcopolymer-Micellen wurden in einem 200 nm breiten Lackkanal durch eine Kombination aus Kapillareffekten und sterischer Hinderung organisiert.

ten zerstören. Hempelmann et al. zeigten, dass eine kolloidale, kristalline Struktur nicht verändert wird, wenn sie in ein Polyacrylamid-Hydrogel einpolymerisiert wird.^[14] Der kolloidale Kristall wird also einfach in das hochgradig quervernetzte polymere Hydrogel eingeschlossen. In einem weiteren Experiment wurde der Raum zwischen den Kolloiden durch elektrochemische Abscheidung mit Silber gefüllt. Dazu wurde das kolloidale Hydrogel auf einer Stahlelektrode polymerisiert, und Silber wurde aus einer AgNO_3 -Lösung elektrochemisch in das Hydrogel abgeschieden. Im letzten Schritt konnte das resultierende Ag/Polymer/Kolloid-Hybrid-system einfach von der Elektrodenoberfläche entfernt werden (Abbildung 4). Das Material hatte eine Periodizität von ca. 160 nm, womit es ein wertvoller Ausgangsstoff für photonische Kristalle oder als Matrix für katalytische Systeme sein sollte.

Dieses Highlight kann nur einen kleinen Teil des sehr dynamischen Wissenschaftsfeldes der hierarchischen Selbstorganisation von Objekten im Bereich von Nano- bis Mikrometern zusammenfassen. Kolloide, nieder- und hochmolekulare Moleküle ordnen sich selbstständig zu einheitlich gemusterten Strukturen auf Oberflächen und in drei Dimensionen an. Die Mustergröße reicht vom Sub-Nanometer- bis zum Sub-Mikrometerbereich. Noch weit vielversprechender erscheint die Tatsache, dass die Kombination von konventionellen lithographischen Techniken im Sub-Mikrometerbereich mit selbstorganisierenden Strukturen im Nanometerbereich und elektrischen Feldern zu einer kontrollierten und gezielten, auch aperiodischen Anordnung von Sub-Nanometer-Strukturen führen kann. Letzteres bedeutet, dass die

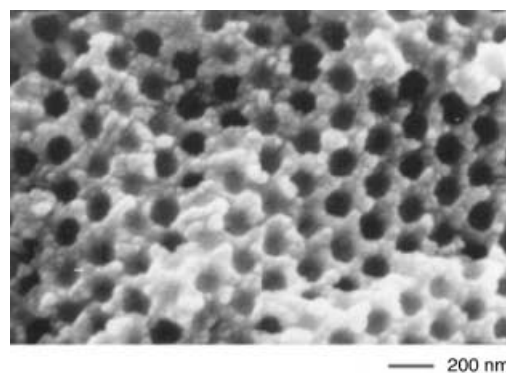


Abbildung 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines meso-strukturierten, dreidimensionalen Ag/Polymer/Kolloid-Hybrids, das durch anorganisches Abformen eines dreidimensionalen, elektrostatisch organisierten Polymer-Kolloid-Kristalls erhalten wurde.

Symmetrie, die in der Selbstanordnung von Molekülen intrinsisch involviert ist, überwunden werden kann. Die Kombination von Elektronenstrahl- oder Photolithographie mit den erwähnten molekularen Eigenschaften führt zu Mustern im Nanometerbereich, die vielfältig genutzt werden können. Die hier vorgestellten Systeme können auch ohne hohe Investitionen in Reinraumeinrichtungen realisiert werden, da sie auf nasschemischen Techniken in Kombination mit existierenden konventionellen lithographischen Methoden basieren. Das anorganische Abformen der selbstorganisierenden Strukturen ermöglicht in Zukunft das Ausarbeiten der molekularen und kolloidalen Lithographie zu einer höchst attraktiven Strategie auf dem Gebiet der Elektrotechnik, Nano-Biotechnologie und Diagnostik.

- [1] A. P. Alivisatos, *Sci. Am.* **2001**, 285(3), 66–73.
- [2] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, 291, 2115–2117.
- [3] P. Braunstein, H. P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid, *Eur. J. Chem.* **2000**, 6, 4637–4646.
- [4] J. Boneberg, F. Burmeister, C. Schäfle, P. Leiderer, D. Reim, A. Fery, S. Herminghaus, *Langmuir* **1997**, 13, 7080–7084.
- [5] S. S. Sheiko, S. A. Prokhorova, K. L. Beers, K. Matyjaszewski, I. I. Potemkin, A. R. Khokhlov, M. Möller, *Macromolecules* **2001**, 34, 8354–8360.
- [6] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2701–2705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2547–2550.
- [7] X. M. Lin, R. Parthasarathy, H. M. Jaeger, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1915–1917.
- [8] A. Götzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, T. Weimann, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 806–809.
- [9] W. A. Lopes, H. M. Jaeger, *Nature* **2001**, 414, 735–738.
- [10] E. Schäfer, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, U. Steiner, *Nature* **2000**, 403, 874–877.
- [11] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krustin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **2000**, 290, 2126–2129.
- [12] J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, V. Z.-H. Chan, J. M. Ostermann, R. Enchelmaier, J. P. Spatz, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3147–3148.
- [13] B.-H. Sohn, S.-I. Yoo, B.-W. Seo, S.-H. Yun, S.-M. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12734–12735.
- [14] C. Lellig, W. Härtl, J. Wagner, R. Hempelmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 108–110; *Angew. Chem.* **2002**, 41, 102–104.