

Biomimetische Materialien durch CVD

Exakte Replikation biologischer Strukturen durch chemische Gasphasenabscheidung**

Gary Cook, Peter L. Timms und Christine Göltner-Spickermann*

Zum Zweck der Anpassung und der Arterhaltung produzieren biologische Spezies vielfältige Strukturen und Formen. Der evolutionäre Erfolg dieser Formen ist oft weniger materialbedingt, sondern eher eine Folge der Strukturierung auf Längenskalen vom Nanometer aufwärts.^[1,2] Die Eigenschaften biologisch hergestellter anorganischer Materialien können gewöhnlich nicht mit synthetischen Analoga erreicht werden, was zur Folge hat, dass der biomimetische oder bioinspirierte Ansatz zur Herstellung neuer Funktionsmaterialien derzeit großes Interesse erfährt.^[3,4] Die Bildungsmechanismen der meisten biologischen Strukturen sind oft extrem kompliziert, und daher ist die genaue Imitation biologischer Formgebungsprozesse in einem chemischen Laboratorium schwierig. Die synthetische Replikation solch biologischer Strukturen durch ein einfaches Abdruckverfahren lässt jedoch hoffen, dass einige der herausragenden Materialeigenschaften biologischer Formen im synthetischen Produkt erhalten bleiben. Nasschemische Verfahren, wie sie bei einem Abdruck von Polymergelen^[5] oder Mikrofasern^[6] zur Anwendung kommen, können die Struktur der biologischen Vorlage irreparabel schädigen, weshalb die Methode der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) vielversprechender scheint. In dieser Zuschrift wird gezeigt, dass die kontrollierte CVD-Oxidation von Silanen auf der Oberfläche biologischer Strukturen zu einer exakten, anorganischen Replika der natürlichen Form führt.

Unter Drücken zwischen 1 und 5 hPa reagiert Silan bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an dampfförmigem Wasserstoffperoxid auf nahezu beliebigen Oberflächen zu einer Silicatschicht. Es handelt sich hierbei um einen Oberflächen-induzierten Prozess.^[7-9] Diese Reaktion wurde ursprünglich für die Herstellung von glatten dielektrischen Silicatschichten auf Siliziumwafern entwickelt, aber wie die vorliegenden Experimente zeigen, eignet sie sich auch hervorragend zum Beschichten biologischer Proben. Herkömmliche CVD-Prozesse erfolgen in der Gasphase unter Bildung eines Partikelstroms, der wegen Schattierungseffekten zur Beschichtung dreidimensionaler Objekte ungeeignet ist. An-

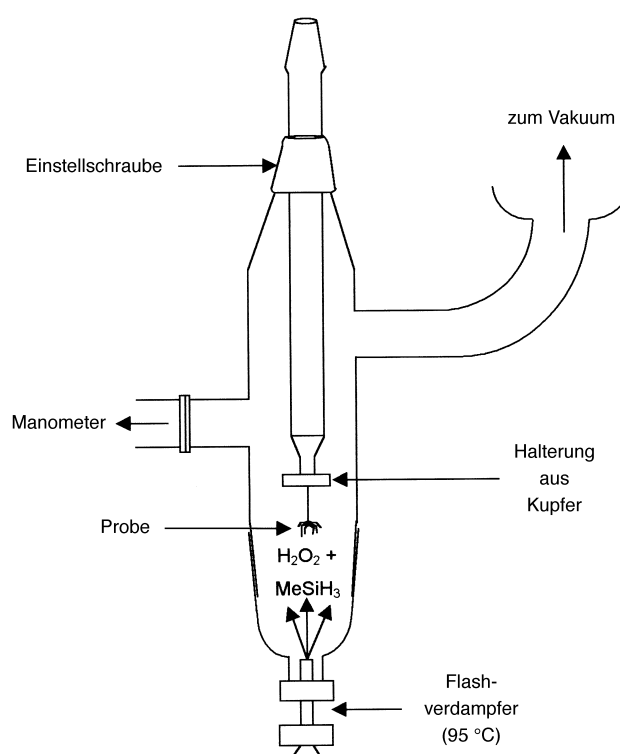


Abbildung 1. Apparatur zur chemischen Gasphasenabscheidung von SiO_2 .

dere Verfahren wiederum benötigen Temperaturen, die einer empfindlichen biologischen Probe schaden. Die Apparatur, in der Reaktion zwischen Peroxid und Silan durchgeführt wird, ist in Abbildung 1 skizziert. In dem hier verwendeten CVD-Prozess werden Primärcluster aus Siliziumdioxid gebildet, die außerordentliche Fließeigenschaften haben. Die zunächst gebildeten Cluster können in kleinste Lücken und Nischen auf der Substratoberfläche „kriechen“,^[9] was dieses Verfahren zu einer erfolgsversprechenden Methode zur Replikation filigraner Objekte macht. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden biologische Spezies gewählt, deren Funktionen (z.B. optische Eigenschaften, mechanische Stabilität oder Oberflächenenergie) auf ihre Struktur zurückzuführen sind.

In allen Fällen sind die Proben nach der Beschichtung mit Silicat deutlich härter als zuvor und scheinen nach dem Entfernen der darunter liegenden biologischen Struktur durch Calcinieren (Verbrennen der organischen Materie bei 500°C in Luft) spröde und brüchig. Dennoch lassen sich sowohl die beschichteten als auch die calcinierten, ausschließlich anorganischen Produkte leicht mit einer Pinzette handhaben. Der Silicatfilm ist je nach Dicke unsichtbar, durchsichtig oder weiß. Die Qualität des Replikationsprozesses zeigt sich anhand von rasterelektronenmikroskopischen (SEM-) Aufnahmen. Diese zeigen, dass sich z.B. das irisierende, zweidimensionale photonische Halbleitermaterial^[10] eines Schmetterlingsflügels (Abbildung 2a), von der Natur wegen seiner aerodynamischen Eigenschaften, des geringen Gewichts, zum Schutz und zur Partnersuche (Farbe!) erdacht, durch CVD-Beschichtung mit Siliciumdioxid exakt repliziert

[*] C. Göltner-Spickermann, G. Cook, P. L. Timms
School of Chemistry
University of Bristol
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)
Fax: (+44) 117-9251295
E-mail: goeltner@supanet.com

[**] Die Autoren danken der Stratford Butterfly Farm und den Alan Stealey von Bristol Gardens für die großzügige Bereitstellung von Schmetterlingen, die eines natürlichen Todes starben, bzw. lebenden Pflanzen. Dank auch an Fritz Vollrath für das Überlassen der Spinnenseide. G.C. dankt dem Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) für finanzielle Unterstützung.

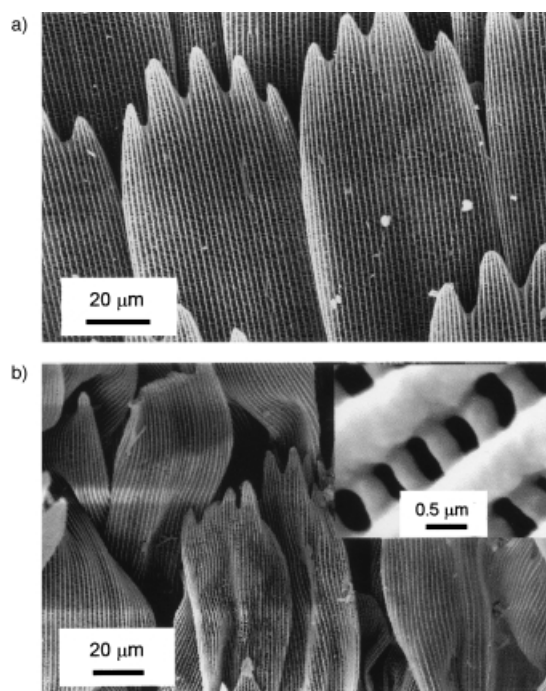


Abbildung 2. a) Rasterelektronenmikroskopische (SEM-) Aufnahme der Details eines Pfauenaugenflügels. b) Die calcinierte Silicatreplika zeigt eine leichte Schrumpfung als Folge der thermischen Behandlung. Bildausschnitt: stärkere Vergrößerung.

ren lässt. Abbildung 2b zeigt die hohle Silicatreplika, die durch das Beschichten eines Pfauenaugenflügels erhalten wurde (eine stärkere Vergrößerung ist im Bildausschnitt gezeigt). Die Größe der Originalstruktur ist durch das Calcinieren um 25 % geschrumpft. Das Calcinieren hat ferner eine leichte Verformung des Flügels zur Folge, aber die eigentlichen Strukturdetails sind in der 100–150 nm dicken Replika deutlich erhalten (Abbildung 2b, Ausschnitt). Taucht man den gleichen Schmetterlingsflügel in die Lösung eines Silicatsols, so führt die offensichtlich mangelhafte Kompatibilität zwischen Flügel und anorganischer Schicht zur Entzettelung auf der Flügeloberfläche und zu katastrophaler Rissbildung im anorganischen Material durch Schrumpfung (hier nicht gezeigt).

Der Prozess der CVD-Beschichtung mit Silicat lässt sich auch zur Replikation hierarchischer Strukturen wie der haarigen Oberfläche eines Stubenfliegenflügels heranziehen. Hier verfolgt die Natur mit ihrem Strukturdesign das Ziel der Selbstreinigung, indem Staubpartikel vom Fliegenflügel abgewiesen werden. Die Probe besteht aus einer glatten Oberfläche, auf der sowohl 2 µm weite Einbuchtungen als auch nahezu 2 µm dicke, hervorstehende Haare periodisch im Abstand von ca 20 µm zu finden sind (Abbildung 3a). Auch diese Struktur lässt sich präzise als Silicathohlstruktur replizieren (Abbildung 3b), und wiederum wird eine leichte Schrumpfung durch die thermische Behandlung (Calcinieren) beobachtet. Allein wegen der Struktur dieses Replikats ist die Erhaltung der Funktion solcher Oberflächen (optische Eigenschaften, Staubabweisung) wahrscheinlich. In der Tat weist die aus reinem Silicat bestehende Nachbildung des Fliegenflügels die gleiche Irideszenz auf wie das biologische Ori-

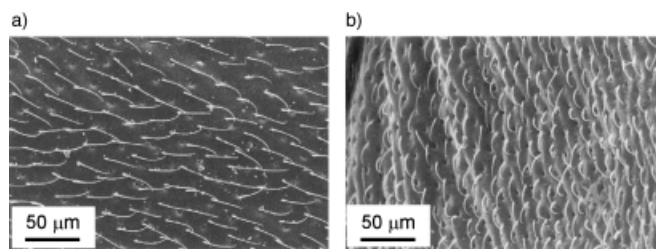


Abbildung 3. Die haarige Oberfläche eines Stubenfliegenflügels wird präzise durch CVD von Silicat repliziert. a) Originalprobe; b) die hohle Silicatreplika zeigt nicht nur Strukturtreue, sondern auch makroskopische Irideszenz.

nalmaterial. Die Verwandlung des biologischen Materials in eine anorganische Replika könnte darüber hinaus zu einer Feinabstimmung dieser Eigenschaften beitragen, z.B. durch Wahl eines bestimmten Brechungsindex oder eines spezifischen Sorptionsverhaltens.

Die Replikation ultrahydrophober, selbst reinigender Pflanzenblätter (*colocasia esculenta*, Abbildung 4a und Teichlinsen, Abbildung 4b) ist gleichermaßen erfolgreich und liefert exakte Abdrücke der Blattstrukturen.^[11] Ein Vergleich des Kontaktwinkels von Wasser auf diesen Silicatstrukturen mit dem von Wasser auf glattem Siliciumdioxid sollte es ermöglichen, den Strukturbeitrag zur Ultrahydrophobizität rauher Oberflächen (Lotuseffekt) zu quantifizieren. Die CVD von Silicat durch die Oxidation von Silan ist eine einfache Methode zur strukturtreuen Nachbildung filigraner natürlicher Formen, bei der keine Artefakte beobachtet werden. Die universelle Durchführbarkeit des Verfahrens lässt sich zum einen durch die Reaktionsbedingungen erklären, da im Vakuum in der CVD-Apparatur keine nanoskopisch kleine Luftblasen vorhanden sind, die mit dem ultrahydrophoben Charakter vieler Oberflächen in Zusammenhang gebracht werden.^[12] Zum anderen wird Wasserstoffperoxid sehr unterschiedlich an Oberflächen gebunden, wobei stets Stellen gebildet werden, an denen die Oxidation des Silans glatt verläuft.

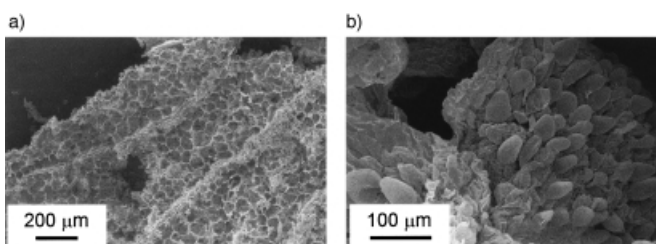


Abbildung 4. a) SEM-Aufnahme eines Silicatabdrucks der Blattoberfläche von *colocasia esculenta*, einer sich selbst reinigenden Pflanze (ultrahydrophobe Oberfläche). b) SEM-Aufnahme der Silicatreplika einer Teichlinse, die auch eine ultrahydrophobe Oberfläche hat.

Mit dieser Methode lassen sich organische Fasern verschiedenster Art erfolgreich in dünne Silicatschichten hüllen. Das Calcinieren liefert anschließend die Replikate von z.B. 200 nm dicken Nylonfasern, 2 µm dicker Spinnenseide oder aus Saccharose bestehender Zuckerwatte mit einem Durch-

messer von 5–10 µm in Form von Silicathohlfasern. Sogar weitaus kompliziertere, dreidimensionale Strukturen wie das Chitingerüst des Sepiaknochens^[13] lassen sich problemlos nachbilden.

Die Dicke der Beschichtung wird über die Silanmenge gesteuert, die der Abscheidungskammer zugeführt wird. Typische Schichtdicken liegen zwischen 100 nm und 2 µm. Das Ausmaß der durch das Calcinieren hervorgerufenen Schrumpfung liegt je nach Größe der zugrunde liegenden Struktur und Schichtdicke zwischen 5 und 40 %, was wenig ist bezogen auf ähnlich dimensionierte, durch Sol-Gel-Verfahren hergestellte Silicate. Zudem entstehen durch das Entfernen des biologischen Materials von der Silicatschicht durch die thermische Behandlung keine Risse in der anorganischen Schicht, was bei Sol-Gel-Beschichtungen ein weit verbreitetes Problem ist.

Die hier vorgestellte Replikationsmethode ist chemisch flexibel. Das Mischen des Silans mit variablen Mengen an Diboran, Phosphan oder German liefert Borosilicate, Phosphosilicate oder Germanosilicate mit jeweils maximalen molaren Si/B-, Si/P- oder Si/Ge-Verhältnissen von 3:1, 3:4 oder 1:4.

Die CVD-Methode ist somit eine neuartige Methode zur Herstellung von hierarchischen und filigranen Strukturen in verschiedenen Größenordnungen. Da die Substrate makroskopisch ihre Form nicht ändern, schlagen wir die Beschichtung biologischer Strukturen mit einem unsichtbaren, anorganischen Silicatifilm als Konservierungsmethode für empfindliche biologische Proben (Fixierung) vor. Die Natur versorgt uns mit unzähligen Formen, die wir mit diesem einfachen und preiswerten Verfahren nicht nur chemisch modifizieren, sondern auch strukturell erhalten können.

Experimentelles

Eine wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (60 %) wird durch einen dünnen Teflonschlauch in den auf 90 °C erhitzten Flashverdampfer gesaugt (3 mmol H₂O₂ min⁻¹). Der Peroxiddampf wird einige Zentimeter unterhalb der in der Pyrex-Reaktionskammer eingespannten Probe (Substrat) mit gasförmigem Silan (0.1–0.3 mmol min⁻¹) gemischt. Die Probe und alle inneren Oberflächen der Reaktionskammer werden hierbei mit einer Geschwindigkeit von 50–200 nm min⁻¹ mit Silicat beschichtet. Die Schichtdicke wird durch das Silanvolumen sowie die Reaktionszeit bestimmt. Durch das Evakuieren der Reaktionskammer (0.01 hPa) werden Nebenprodukte entfernt und ein hochkondensierter Silicatniederschlag gebildet. Das organische Material wird durch Calcinieren bei 500 °C in einem Luftstrom entfernt. Wie aus vorausgegangenen Experimenten bekannt, lässt sich Silan problemlos durch das weniger pyrophore Methylsilan ersetzen. Dabei wird ein Silicat mit einem sehr geringen Anteil organischer Oberflächengruppen gebildet.^[6]

Eingegangen am 26. April 2002,
veränderte Fassung am 23. September 2002 [Z19180]

- [1] *Biomining: Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams), VCH, Weinheim, 1989.
- [2] S. Mann, *Biomining, Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2001.

- [3] S. Mann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3392.
- [4] *Biomimetic Materials Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH, Weinheim, 1996.
- [5] R. A. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1577.
- [6] R. A. Caruso, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3272.
- [7] M. P. Taylor, P. L. Timms, G. C. Allen, S. R. Church, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1769.
- [8] D. L. Moore, P. L. Timms, G. C. Allen, S. R. Church, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *16*, 2673.
- [9] M. P. Taylor, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *6*, 1049.
- [10] H. Tada, S. E. Mann, I. N. Miaoulis, P. Y. Wong, *Opt. Express* **1999**, *5*, 87.
- [11] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, *202*, 1.
- [12] P. Attard, J. W. G. Tyrell, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 176104.
- [13] W. Ogasawara, W. Shenton, S. A. Davis, S. Mann, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2835.

Strukturierte Polymerbürsten

Oberflächeninitiierte Polymerisation auf selbstorganisierten Monoschichten: strukturierte Polymerbürsten auf der Mikrometer- und Nanometerskala**

Ursula Schmelmer, Rainer Jordan,* Wolfgang Geyer, Wolfgang Eck, Armin Götzhäuser,* Michael Grunze und Abraham Ulman

Die Verwendung selbstorganisierter Monoschichten (SAMs) als Initiatorsysteme für die oberflächeninitiierte Polymerisation ermöglicht die Herstellung von einheitlichen und wohldefinierten Polymerbürsten mit hoher Pfropfdichte. Die

[*] Dr. R. Jordan, U. Schmelmer
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13562
E-mail: rainer.jordan@ch.tum.de

Dr. A. Götzhäuser, Dr. W. Geyer, Dr. W. Eck, Prof. Dr. M. Grunze
Angewandte Physikalische Chemie
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-546-199
E-mail: goelzhaeuser@uni-hd.de

Dr. R. Jordan, Prof. Dr. A. Ulman
Department of Chemistry, Chemical Engineering
and Materials Science
Polytechnic University
Six Metrotech Center, Brooklyn, NY 11201 (USA)

[**] Wir danken K. Edinger (Univ. of Maryland) für die Herstellung der Lochmasken. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. R.J. dankt der Dr.-Hermann-Schnell-Stiftung (GDCh) für ein Stipendium.