

Eine Methode zur Herstellung von ultraglaten SAM-geschützten Goldoberflächen durch „Amphiphilspaltung“**

Pooja Gupta, Katja Loos, Alexander Korniaikov, Chiara Spagnoli, Mary Cowman und Abraham Ulman*

Selbstorganisierte Monolagen (SAMs, self-assembled monolayers)^[1] haben in den letzten Jahren besonderes wissenschaftliches Interesse gefunden und breite Anwendungsgebiete wie die Biosensorik,^[2] Nanomaterialien,^[3] molekulare Schalter^[4] usw. erschlossen. Der Erfolg dieser Anwendungen hängt in den meisten Fällen entscheidend von den Grenzflächeneigenschaften der SAM ab. Diese Eigenschaften, z. B. das Benetzungs- und Adhäsionsverhalten, resultieren direkt aus den Eigenschaften der funktionellen Gruppen an der SAM-Luft-Grenzfläche. Es ist bekannt, dass eine glattere Substratoberfläche in einer besser definierten und dichter gepackten SAM-Oberfläche resultiert.^[5]

Ein signifikanter Nachteil von polykristallinen Metalloberflächen ist, dass gängige Methoden zur Charakterisierung dünner Filme, z. B. Rastertunnel- und Rastersondenmikroskopie, keine interpretierbaren Abbildungen der SAM-Struktur liefern, da die molekulare Struktur der SAMs von der Topographie des Substrats (zumeist Gold) überlagert wird. Atomar glatte Metalloberflächen (insbesondere von Gold und Silber), die sich über eine Fläche von einigen Mikrometern erstrecken, sind daher eine Voraussetzung für den Erfolg dieser Mikroskopiertechniken sowie für den Aufbau von maßgeschneiderten Architekturen.

SAMs sind hervorragend dazu geeignet, Kontaminationen zu eliminieren oder zu kontrollieren, wobei SAMs selbst

bekanntlich nicht stabil sind und Oberflächendefekte verursachen können, die wiederum als potenzielle Verschmutzungskeime wirken. Lee et al. berichteten über den Einfluss der Oberflächentopographie auf die Stabilität von Alkanthiol-SAMs. Sie konnten zeigen, dass SAMs auf Oberflächen mit hoher Korngrenzendichte in Stunden bis Tagen zu den entsprechenden Sulfinaten und Sulfonaten oxidiert wurden, während auf Oberflächen mit geringer Korngrenzendichte selbst nach zwei Wochen keinerlei Oxidation nachzuweisen war.^[6]

Es existiert eine Reihe von Methoden zur Erzeugung von dünnen Goldfilmen, wobei die Qualität der erhaltenen Goldoberfläche unter anderem von den Temperungsbedingungen, der Verdampfungsgeschwindigkeit und dem Substrattyp abhängt.^[7] Zum Beispiel können wohldefinierte ultraflache Gold- und Silberoberflächen, bestehend aus $\langle 111 \rangle$ -orientierten Kristallen, unter Verwendung eines Glimmertemplats erhalten werden. Trotz der Tatsache, dass diese Metalloberflächen aus Domänen mit einer Oberflächenrauigkeit auf atomarer Skala aufgebaut sind, ist der gesamte Film rau, da die einzelnen Domänen klein sind. Eine Methode zur Verringerung der Gesamtoberflächenrauigkeit ist das „template stripping“ (TS). Hierbei wird das Gold-Glimmer-Assoziat mit der Goldoberfläche auf ein Silicium- oder Glassubstrat geklebt und der Glimmer anschließend abgelöst. Der Glimmer fungiert als Templat für das aufgedampfte Gold, wobei die Goldoberfläche durch Entfernen des Glimmers („stripping“) freigelegt wird. Das Gold wird dabei mechanisch, mit oder ohne Verwendung von penetrierenden Lösungsmitteln, von der Glimmeroberfläche abgelöst, sodass die Rückseite des aufgedampften Goldes freigelegt wird. Mit dieser Methode lassen sich große Metalloberflächen mit sehr geringer Oberflächenrauigkeit anfertigen.

Nach den ersten Berichten über TS-gefertigte Oberflächen^[8] wurde die Methode mehrfach verbessert.^[9] Die Bedeutung ultraglatte Oberflächen z. B. für die SAM-Grundlagenforschung,^[10] für die Anbringung von Biomolekülen^[11] oder für die Herstellung maßgeschneiderter Oberflächen wurde rasch erkannt.^[12] Allerdings ist das Ablösen des Glimmers von der Goldunterseite bei der konventionellen TS-Technik mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Unter anderem muss die Kleber-Gold-Grenzfläche besser haften als die Gold-Glimmer-Grenzfläche. Der Ablösevorgang schließt eine unkontrollierte mechanische Trennung von Gold und Glimmer ein, was wiederum eine Kontamination mit Kleber oder dem verwendeten Lösungsmittel wahrscheinlich macht. Des Weiteren verbleiben beim Ablösen Glimmerreste auf der Goldoberfläche, sodass ein Großteil der gefertigten Oberflächen verworfen werden muss.

Hier stellen wir eine neuartige Methode zur Herstellung von SAM-geschützten ultraglaten Metalloberflächen vor, die ohne starke mechanische Beanspruchung der Gold-Glimmer-Grenzfläche auskommt. Die Adhäsion von Gold-Glimmer-Grenzflächen wurde durch direkte Kraftmessung zu $F_p/R = 1800 \text{ mN m}^{-1}$ bestimmt,^[9a] was verdeutlicht, dass hohe Kräfte benötigt werden, um das Gold vom Glimmer abzulösen.

Es ist bekannt, dass Schichtsilicate wie Glimmer kleine Moleküle einlagern können, die die Schichtstruktur aufweiten und so die Adhäsionskräfte zwischen den einzelnen

[*] P. Gupta, Dr. K. Loos,† A. Korniaikov, Dr. C. Spagnoli,†† Prof. M. Cowman, Prof. A. Ulman
Othmer Department of Chemical and Biological Sciences and Engineering
Polytechnic University, Six Metrotech Center
Brooklyn, NY 11201 (USA)
Fax: (+1) 718-260-3125
E-mail: aulman@duke.poly.edu

P. Gupta, Dr. K. Loos,† A. Korniaikov, Prof. A. Ulman
The NSF Garcia MRSEC for Polymers at Engineered Interfaces
Polytechnic University, Brooklyn (USA)

[†] Derzeitige Adresse:
Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen
Polymer Chemistry, Rijksuniversiteit Groningen
Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen (Niederlande)

[††] Derzeitige Adresse:
Hughes Center for Single Molecule Biophysics, Physiology, and Biophysical Sciences
320 Cary Hall, State University of New York at Buffalo
Buffalo, NY 14214 (USA)

[**] Die Autoren danken Professor J. Zlatanova für die Bereitstellung des Rasterkraftmikroskops. K.L. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung. Diese Arbeit wurde von der NSF im Rahmen des MRSEC for Polymers at Engineered Interfaces finanziell unterstützt. SAM = selbstorganisierte Monolage.

Schichten herabsetzen. Diese Tatsache wird in der vorgestellten Methode genutzt, indem Organothiole in Lösung in die Grenzschicht zwischen Glimmer und Gold intercaliert werden und so die Adhäsionskraft zwischen beiden Schichten verringern. Somit wird es sehr einfach, den Glimmer restlos von der Goldoberfläche abzulösen. Bereits 1 h nach Eintauchen des „Glas-Gold-Glimmer-Sandwiches“ kann der Glimmer ohne mechanischen Stress auf die Goldoberfläche abgelöst werden. Weil sich die SAMs in diesem Prozess *in situ* bilden, sind die ultraflachen Goldoberflächen zu keinem Zeitpunkt ungeschützt und können deshalb weder von Kleberresten, vom Lösungsmittel oder beim Herausnehmen aus der Lösung (ein weiteres Problem des konventionellen Verfahrens) kontaminiert werden.

Tabelle 1: Kontaktwinkel und Filmdicken von unterschiedlichen durch Thiolspaltung gefertigten SAMs.

Substrat oder SAM	θ_a ($\pm 0.5^\circ$)	θ_r ($\pm 0.5^\circ$)	$\Delta\theta$ ($\pm 1^\circ$)	Filmdicke [\AA]	Oberflächenrauigkeit [nm] ^[a]
Au(111)	71°	71°	0°	–	0.340
1	109°	108°	1°	8	0.690
2	105°	104°	1°	20	0.377
3	31°	30°	1°	13	0.470
4	85°	81°	4°	13	0.362
5	70°	64°	6°	15	0.298
6	65°	64°	1°	15	0.610

[a] Quadratischer Mittelwert.

Frisch gespaltene Glimmerplättchen wurden in einem Goldverdampfer ca. 15 cm oberhalb der Goldquelle platziert und über Nacht im Vakuum ($\approx 10^{-7}$ Torr) bei 300°C (Halogelampfenheizung) getempert. Anschließend wurde das Gold mit etwa 1 \AA s^{-1} aufgedampft und die erhaltenen Goldsubstrate weitere 18 h im Vakuum ($\approx 10^{-7}$ Torr) bei 300°C getempert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Verdampfungsglocke mit Stickstoff geflutet, und die wurden Substrate entnommen. Auf die Oberseite der Goldoberflächen wurden in der Mikroskopie verwendete Deckgläser geklebt (mit ca. 10 μL Epoxidkleber) und der Kleber anschließend bei ca. 150°C im Ofen ausgehärtet. Der Glimmer wurde nach Eintauchen des „Glimmer-Gold-Glas-Sandwiches“ in eine 200 μm Lösung eines Organothiols in Ethanol nach 1 h abgelöst (mit einer Pinzette). Die Oberflächen wurden mehrmals mit Ethanol gewaschen, unter Stickstoff getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Als Referenz wurden reine Goldoberflächen durch konventionelles „template stripping“ (Ablösen mit Ethanol) hergestellt.

Mit unserer Methode wurden SAMs aus Octanthiol (**1**), Octadecanthiol (**2**) (Aldrich), 4-Hydroxy-4'-sulfanylbiphenyl (**3**), 4-Trifluormethyl-4'-sulfanylbiphenyl (**4**), 4-Methylsulfanyl-4'-sulfanylbiphenyl (**5**) und 4-Carboxyethyl-4'-sulfanylbiphenyl (**6**)^[13] hergestellt. Die Schichtdicke dieser SAMs wurde ellipsometrisch bestimmt. Mindestens drei unterschiedliche Probenpunkte wurden pro Oberfläche vermessen, wobei von einem Brechungsindex des dünnen organischen Films von 1.462 ausgegangen wurde. Die Resultate (Tabelle 1) stimmen sowohl mit theoretischen Vorhersagen als auch mit erhaltenen Werten für perfekte Monolagen überein.^[5,13]

Statische Kontaktwinkel wurden bei Raumtemperatur mit der Methode des liegenden Tropfens (5 μL) gemessen. Benetzungs- (θ_a) und Entnetzungswinkel (θ_r) wurden durch Kippen der Probenplattform ermittelt. Hierfür wurde der Kippwinkel solange vergrößert, bis der Tropfen anfangen sich zu bewegen, woraufhin der Kippwinkel sofort wieder verkleinert wurde, sodass der Tropfen wieder zur Ruhe kam. Die maximalen Benetzungs- und minimalen Entnetzungswinkel wurden für Wasser bei einem Kippwinkel von ca. 40° ermittelt. Die Bilder der Tropfen wurden mit dem Programm NIH Image analysiert. Die Ergebnisse (Tabelle 1) stimmen mit Literaturwerten weitgehend überein.^[1,13]

Aus den Messungen geht hervor, dass die Kontaktwinkelhysterese ($\Delta\theta$) signifikant kleiner ist als bekannte Hysteresen (gewöhnlich ca. 5°). Dies wird durch die stark verringerte Oberflächenrauigkeit hervorgerufen.^[13] Dadurch werden zum ersten Mal systematische Studien des Benetzungs- und Adhäsionsverhaltens von molekular maßgeschneiderten Oberflächen möglich. Weiterhin wird es durch Verwendung gemischter SAMs möglich, den Einfluss der Oberflächenchemie auf diese Eigenschaften zu untersuchen. Einige solcher Effekte sind bereits bei den hier untersuchten Systemen zu beobachten. Zum Beispiel ist im Falle der SAM aus **5** die Oberfläche weit weniger geordnet, was auf die zu

erwartende Verteilung der Diederwinkel zwischen der Methylsulfanylgruppe und der Biphenyleinheit zurückzuführen ist. Das Resultat ist eine relativ große Kontaktwinkelhysterese (Tabelle 1). Durch Anwendung von Mikrokontaktdruckverfahren und Elektronenstrahlolithographie wird es möglich sein, den Effekt von Größe und Form molekularer Domänen auf das Benetzungs- und Adhäsionsverhalten zu untersuchen, ohne dass diese Untersuchungen von Oberflächenrauigkeiten überlagert werden. Diesbezügliche Untersuchungen werden von uns bereits durchgeführt.

Abbildung 1 zeigt das ER(external reflexion)-FT-IR-Spektrum einer mit der vorgestellten Methode erhaltenen Octadecanthiol-SAM auf ultraflachem Gold. Das Spektrum entspricht dem einer hochkristallinen Monolage.^[14] Rasterkraftmikroskopie(SFM)-Bilder wurden im Tapping-Modus aufgenommen (Abbildung 2). Die Siliciumnitrid-Spitze wurde ca. 1 V unterhalb ihres mittleren quadratischen

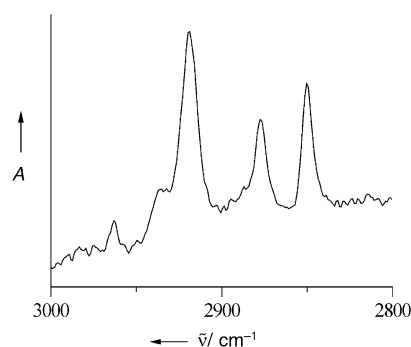


Abbildung 1. ER-FT-IR-Spektrum einer durch Thiolspaltung gefertigten Octadecanthiol-SAM auf ultraflachem Gold.

Amplitudensollwerts angeregt. Die Oberflächenrauigkeiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Oberflächen sind aus kleineren Körnern als bei konventionell gefertigten Substraten zusammengesetzt (Abbildung 2a,b), weshalb sie für Studien der Diffusions- und Monolagenwachstumskinetik, die mikrometergroße Oberflächen mit ein oder zwei Stufen benötigen, nicht geeignet sind. Diese Untersuchungen kommen ohne teure Goldeinkristalloberflächen nicht aus. Dahingegen sind die hier vorgestellten ultraflachen Oberflächen ideal für Anwendungen, die große ebene Flächen erfordern, z.B. bei der Röntgenreflexion, bei Benetzungsprozessen und in der Nanolithographie.

Es konnte gezeigt werden, dass selbstorganisierte Monolagen ohne messbare Kontaktwinkelhysterese aus aliphati-

Experimentelles

Reagentien und Messgeräte: Glimmer „ruby muscovite mica“ (kommerzielles Ofenfenster, Paramount Corporation, New York); Goldverdampfer (Key High Vacuum); Halogenlampenheizer (Ushio Oregon Inc.); Gold (99.999%, Cerac); Epoxidkleber Epo-tek 377 (Epoxy Technology); Ellipsometer Rudolph Research AutoEL (He/Ne-Laser, Einfallswinkel 70°); Kontaktwinkelmessung durch Gonimeter ramé-hart Model 100, ausgestattet mit einer hochauflösenden CCD-IRIS-Videokamera (Sony); Aufnahme der Tropfen mit Apple Video Player (Version 1.3.2), Analyse mit NIH Image (Version 1.57). ER-FT-IR-Spektren einer Octadecanthal-SAM wurden mit einem Nicolet 760 bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} (2048 Scans) mit einem bei 80° fixierten streifenden Winkel (SpectraTech) gemessen: $\tilde{\nu} = 2962.9\text{ [}\nu_s(\text{CH}_3, \text{ip})\text{]}, 2877.2\text{ [}\nu_s(\text{CH}_3, \text{FR})\text{]}, 2919.2\text{ [}\nu_s(\text{CH}_2\text{)]}, 2935.0\text{ [}\nu_s(\text{CH}_3, \text{FR})\text{]}, 2850.0\text{ cm}^{-1}\text{ [}\nu_s(\text{CH}_2\text{)]}$. Rasterkraftmikroskop: Digital Instruments Multimode; Siliciumnitrid-Spitze (Nanoprobe, TESP).

Eingegangen am 27. Juni 2003 [Z52249]

Stichwörter: Gold · Monoschichten · Oberflächenrauigkeit · Selbstorganisation · Thiole

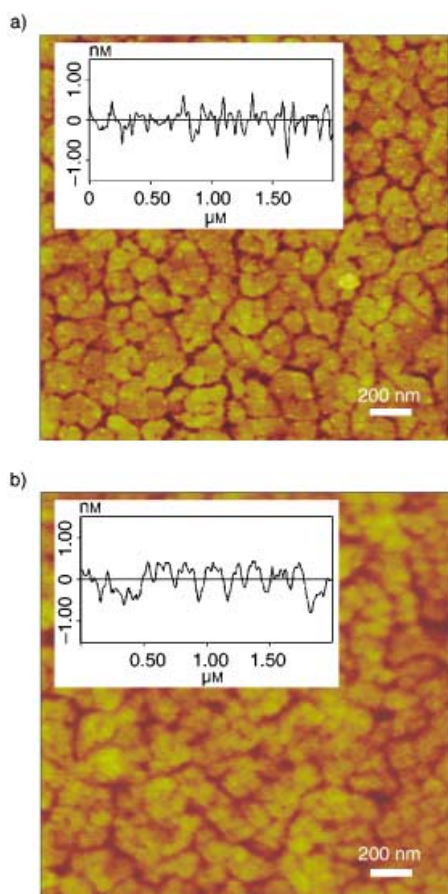


Abbildung 2. SFM-Abbildung (Tapping-Modus) und Rauigkeitsanalyse: a) ultraflache Goldoberfläche, hergestellt durch konventionelles „template stripping“ mit Ethanol (z-Maßstab 3 nm); b) Octadecanthal-SAM auf ultraflachem Gold, hergestellt durch Thiolsplaltung (z-Maßstab 3 nm).

schen und aromatischen Organothiolen hergestellt werden können. Hierfür wurde die konventionelle „Template-Stripping“-Methode abgewandelt, insofern nun Organothiollösungen als aufspaltende Reagentien für das Entfernen des Glimmers eingesetzt werden. Diese neuartigen glatten Oberflächen ermöglichen weiterführende Studien zu Grenzflächeneigenschaften, z.B. zum Benetzungs- und Adhäsionsverhalten.

- [1] a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533; b) A. Ulman, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 855.
- [2] C. Cotton, A. Glidle, G. Beamson, J. M. Cooper, *Langmuir* **1998**, 14, 5139.
- [3] A. Hatzor, P. S. Weiss, *Science* **2001**, 291, 1019.
- [4] F. M. Raymo, S. Giordani, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4651.
- [5] a) Y. L. Chen, C. A. Helm, J. N. Israelachvili, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10736; b) O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir* **1993**, 9, 884; c) L. Guo, J. Facci, G. McLendon, R. Mosher, *Langmuir* **1994**, 10, 4588.
- [6] M.-T. Lee, C.-C. Hsueh, M. S. Freund, G. S. Ferguson, *Langmuir* **1998**, 14, 6419.
- [7] a) R. S. Senett, G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.* **1950**, 40, 203; b) C. Masens, J. Schulte, M. Phillips, S. Dligatch, *Microsc. Microanal.* **2000**, 6, 113.
- [8] a) M. Hegner, P. Wagner, G. Semenza, *Surf. Sci.* **1993**, 291, 39; b) P. Wagner, M. Hegner, H. J. Güntherodt, G. Semenza, *Langmuir* **1995**, 11, 3867.
- [9] a) R. F. Knarr, R. A. Quon, T. K. Vanderlick, *Langmuir* **1998**, 14, 6414; b) J. Diebel, H. Löwe, P. Samorí, J. Rabe, *J. Appl. Phys.* **2001**, 73, 273; c) C. I. Priest, K. Jacobs, J. Palston, *Langmuir* **2002**, 18, 2438.
- [10] a) M. A. Bryant, J. E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8284; b) M. C. Leopold, J. A. Black, E. F. Bowden, *Langmuir* **2002**, 18, 978.
- [11] a) D. Zhou, K. Sinniah, C. Abell, T. Rayment, *Langmuir* **2002**, 18, 8278; b) R. Naumann, S. M. Schiller, F. Giess, B. Grohe, K. B. Hartman, I. Kärcher, I. Köper, J. Lübben, K. Vasilev, W. Knoll, *Langmuir* **2003**, 19, 5435.
- [12] J. Lahann, S. Mitragotri, T.-N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, R. Langer, *Science* **2003**, 299, 371.
- [13] J. F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. Yang, G.-Y. Liu, *Langmuir* **2001**, 17, 95.
- [14] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. D. E. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559.