

Nanolithographie

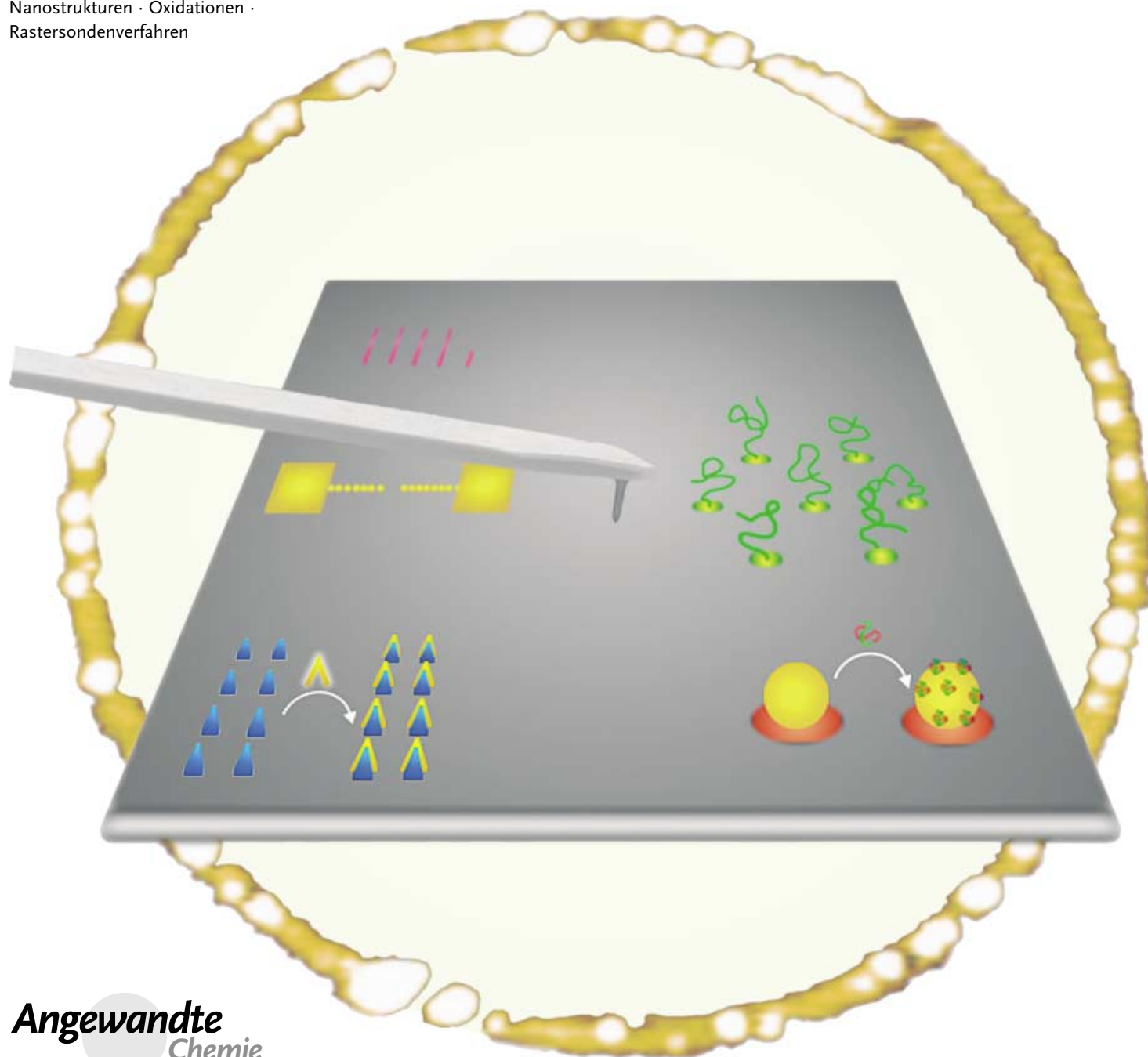
# Nanolithographie und Nanochemie: Sondentechniken zur Strukturierung und chemischen Modifizierung von Nanobauelementen

Daan Wouters und Ulrich S. Schubert\*

**Stichwörter:**

Kraftfeldmikroskopie · Lithographie · Nanostrukturen · Oxidationen · Rastersondenverfahren

Professor Dieter Schubert zum  
65. Geburtstag gewidmet



Angewandte  
Chemie

**D**a photolithographisch nicht beliebig kleine Bauelemente hergestellt werden können, werden andere Strukturierungstechniken intensiv untersucht. Insbesondere Rastersondenlithographie-Techniken gelten als vielversprechend für die Erzeugung solcher Strukturen, und da ihre Anwendung relativ einfach ist, sind diese Methoden inzwischen weit verbreitet. Beispiele sind die Dip-Pen-Lithographie und die kraft-induzierte lokale Strukturierung ebenso wie die lokale Oxidation mit Sonden. Diese Techniken sind besonders interessant, da so Nanostrukturen erhalten werden, die chemisch und physikalisch modifiziert und funktionalisiert werden können. Somit ist nicht nur die Produktion von elektronischen Bauelementen möglich, sondern auch die Erzeugung von Strukturen für die molekulare Erkennung oder die Sensorik. Wir zeigen hier die Fortschritte bei der Entwicklung von automatisierten Multispitzen-Rastersondensystemen und ihre Anwendung bei der lokalen Oxidation. Außerdem erläutern wir den Stand der Technik und die Perspektiven von Nanobauelementen.

## 1. Einleitung

Die Nanotechnologie steht gegenwärtig im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Dieses Forschungsgebiet wird durch industrielle und öffentliche Programme unterstützt, und in Europa, Japan und USA wurden kürzlich große Fördermaßnahmen zur Nanotechnologie gestartet.<sup>[1,2]</sup> Diese Entwicklung zeigt eine Interessenverschiebung in akademischen und industriellen Forschungszentren. Viele Ziele der Nanotechnologie haben großen Einfluss auf die Gesellschaft: Dazu zählen „intelligente“ Medikamente, DNA/Protein-Sensoren, nanostrukturierte elektronische Bauelemente für Datenspeicher, optische Computer, Solarzellen, Energiespeicher sowie Materialien mit neuartigen Eigenschaften, z. B. selbstreinigende oder farbändernde Oberflächen.<sup>[3–6]</sup>

Es muss hervorgehoben werden, dass viele dieser spektakulären Verbesserungen durch Veränderung von Oberflächeneigenschaften zustande kommen. Dies zeigt deutlich den Bedarf an definierten, kontrollierbaren, verlässlichen und erschwinglichen Methoden zur Modifizierung und Charakterisierung von Oberflächen.

Generell unterscheidet man zwei Ansätze zur Erzeugung von Nanostrukturen: Beim „Top-Down“-Ansatz versuchen Physiker und Ingenieure, mithilfe etablierter Techniken immer kleinere Strukturen zu erschaffen. Die bekanntesten Ergebnisse sind dabei Verkleinerungen von Halbleiterstrukturen mittels lithographischer Techniken.

Die Alternative, der „Bottom-Up“-Ansatz, wurde von (Bio)Chemikern entwickelt. Natürliche Selbstorganisationsprozesse dienen als Vorbilder für die Erzeugung vergleichbarer Strukturen unter Zuhilfenahme von nichtkovalenten Wechselwirkungen wie  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und/oder Metall-Ligand-Komplexierung.<sup>[7–11]</sup> Obwohl der „Bottom-Up“-Ansatz sicherlich sehr interessant ist und zu neuen, einzigartigen Strukturen führen kann, hat er doch einige klare Nachteile: Das Erzeugen von Mustern alleine ist noch nicht ausreichend für die Entwicklung hochentwickelter Nanobau-

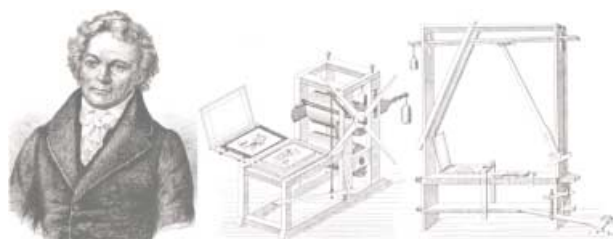
## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2535
2. Physikalische Sondenlithographietechniken	2537
3. Oxidationen mit Sondenlithographietechniken	2541
4. Zusammenfassung und Ausblick	2547

elemente: Außer der Größe und Form sind auch die Kontrolle der Richtung und der Position entscheidend. Darüber hinaus kommt dem Ansprechen der Strukturen und dem Aufbringen solcher Einheiten auf große Flächen

zentrale Bedeutung zu.

Innerhalb des „Top-Down“-Ansatzes spielt die Lithographie bei der Strukturierung von Oberflächen eine wichtige Rolle. Die Lithographie wurde 1798 von Alois Senefelder als Drucktechnik eingeführt: Er entdeckte, dass Tinte auf Bildern haftete, die mit einer fettigen Flüssigkeit auf Lehmstein gezeichnet wurden (lithographische Steine, Abbil-



**Abbildung 1.** Lithographische Steine wurden von Alois Senefelder eingeführt.<sup>[12]</sup>

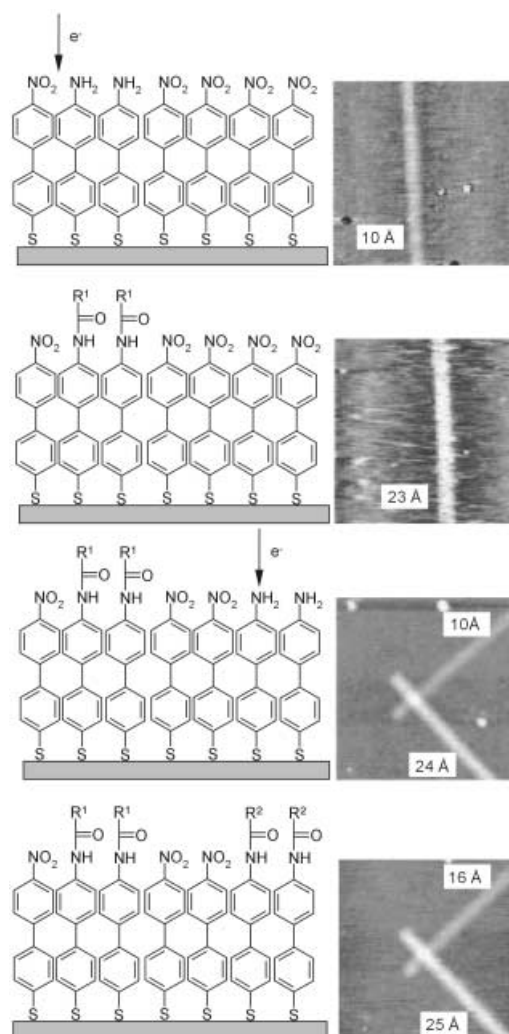
dung 1). Durch Pressen eines Papierbogens auf diese Steine konnten die Muster übertragen werden.<sup>[12–15]</sup> Seither hat sich diese Technik weiterentwickelt, und heutzutage wird sie nicht nur zum Drucken verwendet, sondern auch beim Mikrokontaktdruck, der (chemischen) Veränderung von Trägermaterialien im Submikrometerbereich.<sup>[16–18]</sup> Die wichtigste

[\*] D. Wouters, Prof. Dr. U. S. Schubert  
Laboratory of Macromolecular Chemistry and Nanoscience  
Eindhoven University of Technology and  
Dutch Polymer Institute (DPI)  
P.O. Box 513, 5600 MB, Eindhoven (Niederlande)  
Fax: (+31) 40-247-4186  
E-mail: u.s.schubert@tue.nl  
Prof. Dr. U. S. Schubert  
Center for NanoScience  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Geschwister-Scholl-Platz 1, 80333 München (Deutschland)

Anwendung der Lithographie ist die so genannte UV-Maskenlithographie, die verbreiteten Einsatz in der Halbleiterindustrie gefunden hat. Die Entwicklung von Computerchips mit immer komplizierterem Aufbau verlangt nach Techniken zur Herstellung immer kleinerer Strukturen. Aus diesem Grund wurden in der industriellen und akademischen Forschung Lithographietechniken für den UV-Bereich und kurzwelligen UV-Bereich entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass man so bis zu 80 nm kleine Strukturen herstellen kann.<sup>[19]</sup> Mit Ionenteilchenlithographie- und Elektronenstrahlolithographie-Techniken können Substrate mit Strukturen von 50 nm hergestellt werden. Kleinere Dimensionen sind ebenfalls zugänglich, aber die Produktionskosten steigen enorm, und es können nur sehr kleine Substratflächen strukturiert werden.

Sowohl die UV- als auch die Teilchen- und Elektronenstrahlolithographie sind in vielen neueren Publikationen gut beschrieben.<sup>[20–26]</sup> Besonders hervorzuheben ist eine Publikation von Grunze et al., in der die chemische Lithographie mithilfe eines Elektronenstrahls vorgenommen wird. In selbstorganisierten Monolagen (SAMs) reduzieren gebündelte Elektronen endständige Nitrogruppen zu Aminofunktionen, die anschließend mit Carbonsäureanhydriden funktionalisiert werden können (Abbildung 2).<sup>[27,28]</sup> Bemerkenswert ist auch die Erzeugung von geordneten Strukturen aus Metallnanopartikeln oder Metallstäbchen: Die Selbstorganisation von metallhaltigen Blockcopolymer-Micellen auf mithilfe eines Elektronenstrahls strukturierten Trägermaterialien zeigt eine wirksame Kombination von „Bottom-Up“- und „Top-Down“-Ansatz.<sup>[29,30]</sup>

Die ständige Verkleinerung der Strukturen hat die Anforderungen an die mikroskopischen Techniken angetrieben. Seit ihrer Erfindung 1982<sup>[31]</sup> haben sich die Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) und die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) als effiziente Charakterisierungsmethoden für Oberflächenstrukturen und Adsorbate mit atomarer Auflösung bewährt. Die Identifizierung von Polymerphasentrennungen und supramolekularen Anordnungen mit diesen Methoden zeigte, dass die Anwendung von AFM und STM nicht auf anorganische Halbleiter als Trägermaterialien begrenzt ist.<sup>[32–34]</sup> In der Biochemie wurden diese Techniken zur Bestimmung von Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Rezeptoren eingesetzt.<sup>[35–38]</sup> Bald nach der Entdeckung



**Abbildung 2.** Selbstorganisierte Monolagen (SAMs) als Substrate für die Strukturierung durch elektroneninduzierte chemische Lithographie. Die AFM-Bilder zeigen die selektive Bindung von Essigsäureanhydrid ( $R^1 = \text{CH}_3$ ) und Perfluorbuttersäure ( $R^2 = \text{C}_3\text{F}_7$ ) auf eine SAM.<sup>[27]</sup>

der Rasterkraftmikroskopie und der Erkennung ihrer Fähigkeiten zur Trägermaterialmodifizierung wurde die Rastersondenlithographie (scanning probe-based lithography, SPL) entwickelt.<sup>[39]</sup> Eine Vielzahl von Sondentechniken zur Modi-



Daan Wouters studierte von 1995 bis 2000 Chemieingenieurwissenschaften an der Eindhoven University of Technology (Niederlande). Während eines viermonatigen Internships bei DSM Desotech (Elgin, IL, USA) arbeitete er an UV-härtbaren Beschichtungen. Unter der Anleitung von P. C. Thüne (Gruppe Prof. J. W. Niemantsverdriet) entwarf er in seiner Diplomarbeit (2000) ein Oberflächenmodell des Philips-Katalysators. Er befasste sich seit 2001 als Doktorand in der Gruppe von Prof. U. S. Schubert in Eindhoven mit Rasterkraftlithographie und nanostrukturierten Oberflächen.



Ulrich S. Schubert wurde 1969 in Tübingen geboren. Er studierte Chemie und Biochemie in Frankfurt, Bayreuth und Richmond (USA) und promovierte 1995 unter der Anleitung von Prof. G. R. Newkome (Tampa) und Prof. C. D. Eisenbach (Bayreuth). Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. J.-M. Lehn an der Universität Strasbourg (Frankreich), der Habilitation bei Prof. O. Nuyken an der TU München (1999) und einem Jahr als Vertretungsprofessor am Center of Nanoscience (LMU München) wurde er 2000 Professor an der Eindhoven University of Technology (Chair for Macromolecular Chemistry and Nanoscience).

fizierung von Substraten sind inzwischen weit verbreitet. Die Methoden reichen vom vorsichtigen Bewegen von Atomen (mittels STM)<sup>[40]</sup> über lokales Verformen von weichen Trägern durch Kontakt-AFM mit großer Kontaktkraft (siehe Abschnitt 2.1) bis zum Schreiben mit „Tinten“ (Dip-Pen-Lithographie, DPN) und zur lokalen Oxidation von geeigneten Substraten (siehe Abschnitt 2.2 und 2.3). Mithilfe von Sondentechniken können Ort und Ausrichtung kontrolliert werden. Darüber hinaus bieten die kürzlich entwickelten Multisondensysteme (siehe Abschnitt 2.3) und automatisierte AFM-Instrumente<sup>[41]</sup> die Möglichkeit, auch größere Flächen zu bearbeiten. So sind schließlich nicht nur Muster auf Trägermaterialien herstellbar, sondern durch chemische Reaktionen an geeigneten Substraten gelingt auch die Kombination von „Top-Down“- und „Bottom-Up“-Ansatz. Deshalb sind sondenlithographische Techniken die Methoden der Wahl für Anwendungen in der Nanotechnologie.<sup>[42]</sup>

Dieser Aufsatz liefert einen Überblick über die aktuellen sondenlithographischen Techniken und die anschließenden (chemischen) Modifizierungsprozesse, die zur Erzeugung neuer funktioneller Strukturen führen. Die Sondenlithographie kann in zwei Hauptgebiete unterteilt werden: die chemische und die physikalische Oberflächenmodifizierung. Zu letzterer zählt die Musterbildung durch das physikalische Bewegen von Adsorbaten auf einem Substrat, beispielsweise durch eine große Kontaktkraft oder durch lokales Erwärmen. Darüber hinaus wird in diesem Zusammenhang das Entfernen oder Aufbringen von Atomen oder Molekülen mithilfe einer Spitze beschrieben. Bei der Dip-Pen-Lithographie werden Teilchen, die an einer Spitze adsorbiert sind, kontrolliert auf das Substrat aufgebracht, ohne dass chemische Bindungen gebildet oder gebrochen werden. Zur ersten Kategorie (chemische Modifizierung) gehören beispielsweise lokale Oxidationen. Diese Prozesse wurden zuerst bei STM-Versuchen beobachtet und sind mittlerweile auf AFM-Experimente übertragen worden. Sie können sowohl auf leitende (metallische) Substrate als auch auf dünne organische (nichtleitende) Schichten angewendet werden.

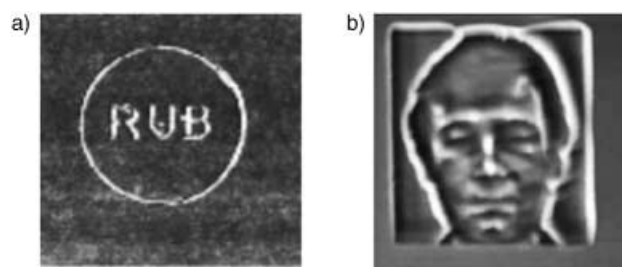
Für alle Klassen physikalischer Modifizierungen sind viele Veröffentlichungen und erste Anwendungen bekannt. Da bereits einige gute Übersichtsartikel erhältlich sind, geben wir im folgenden Abschnitt nur eine kurze Beschreibung. Anstelle eines umfassenden Überblicks beschränken wir uns auf einige typische Beispiele und Anwendungen. Der zweite Teil beschäftigt sich mit Modifizierungen an Substraten und organischen Schichten mithilfe von STM- und AFM-Techniken. Da STM-Techniken bereits ausgiebig beschrieben worden sind, liegt der Schwerpunkt auf der Anwendung von leitenden AFM-Spitzen bei der Erzeugung funktioneller nanostrukturierter Oberflächen.

## 2. Physikalische Sondenlithographietechniken

### 2.1. Mechanische Oberflächenstrukturierung

Seit ihrer Erfindung war es das vorrangige Ziel der Rasterkraftmikroskopie, Oberflächen abzubilden, ohne sie zu beschädigen. Besonders das Abbilden von weichen (organi-

schen) Materialien im Kontaktmodus mit relativ harten Spitzen und starren Federarmen (cantilevers) erwies sich als derart schwierig, dass solche Proben noch heute meist im Nichtkontaktmodus untersucht werden, um sie nicht zu verletzen. Diese Oberflächenbeschädigungen durch Spitzen können andererseits bei der kontrollierten mechanischen Deformierung von Substraten durch AFM-Spitzen zur Modifizierung nahezu jedes Substrats genutzt werden. Auch kontrollierte (weiche) Spitzenbrüche in der Rastertunnelmikroskopie führen zu strukturierten Substraten. Der einschränkende Faktor bei der Reproduzierbarkeit ist die Stabilität der Spitze, die empfindlich auf Verformung und Verschmutzung reagiert. Um starke Verformungen auszuschließen, haben einige Gruppen Diamantspitzen oder Spitzen mit Diamantüberzug verwendet. Mechanisches Strukturieren (Kraftlithographie) wurde für Substrate und Filme aus weichen Metallen wie Kupfer, Gold, Nickel und Silber erfolgreich angewendet.<sup>[43–47]</sup> Die erzeugten Strukturen enthalten dünne Linien und Löcher. Abbildung 3a zeigt ein

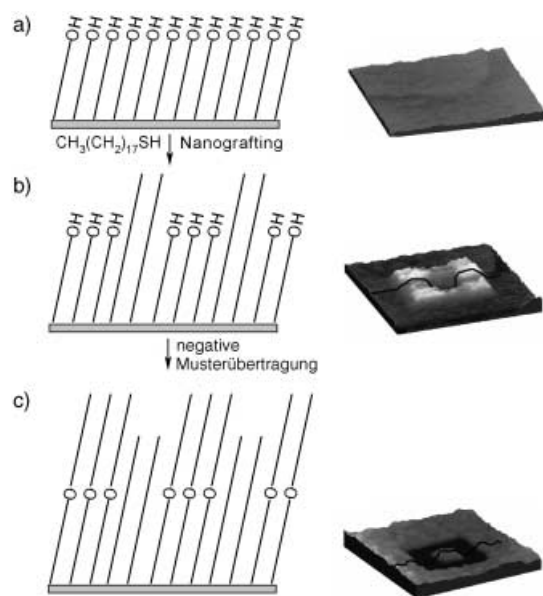


**Abbildung 3.** a) AFM-Bild ( $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ , z-Bereich 10 nm) einer organischen Schicht (Shipley SP25), die durch Nichtkontakt-SPM im Vektormodus strukturiert wurde. Die dunklen Linien stellen Furchen dar, die hellen Linien zeigen Wälle, die durch das Ablösen der Lackschicht aufgeworfen werden.<sup>[46]</sup> b) AFM-Bild ( $2.5 \times 2.6 \mu\text{m}^2$ ) eines Resonanz-SPM-modifizierten Polycarbonatfilms auf Silicium. Dabei wurde die Strukturierungskraft so eingestellt, dass ein Grauskala-Bitmapbild entsteht.<sup>[48]</sup>

Beispiel für das kraftinduzierte Strukturieren eines lichtundurchlässigen Films: Die Muster wurden durch Nichtkontakt-Rastersondenmikroskopie (scanning probe microscopy, SPM) mit großer Kraft (high force intermittent contact SPM) eingeschrieben. Sowohl im Kontakt- als auch Nichtkontakt-AFM mit großer Kraft wurden auch Strukturen auf Polymersubstraten und Polycarbonatfilmen (Abbildung 3b) eingeschrieben.<sup>[46–48]</sup>

Außer der mechanisch herbeigeführten Verformung von Substraten und Filmen können Rastersondentechniken auch beim vorsichtigen Bewegen von Metall-<sup>[49–51]</sup> oder Latexnanopartikeln angewendet werden.<sup>[52]</sup> Als Resultat werden Dimere oder Trimere, aber auch lineare Strukturen und Buchstaben erhalten. Die gleiche Methode wurde zum lokalen Entfernen von SAMs und Langmuir-Blodgett (LB)-Filmen verwendet.<sup>[53]</sup> Werden diese Versuche in einer Lösung von konkurrierenden Molekülen oder Nanoteilchen durchgeführt, so füllt sich die Schneise, die von der Spitze

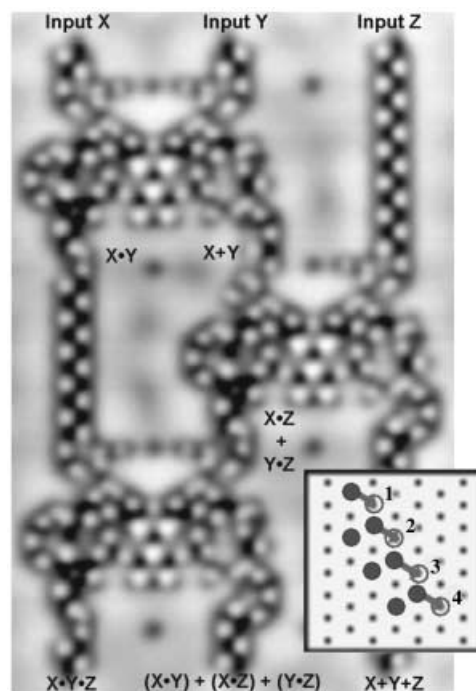
geschlagen wird, in situ wieder auf. Deshalb können so stabile gemischte Monolagen und spezielle Nanopartikelanordnungen gebildet werden. Liu et al. beschrieben ein Beispiel für diese Technik, in dem Monolagen aus 1-Octadecanthiol und 11-Sulfanyl-1-undecanol auf Goldsubstraten verwendet wurden und Octadecyltrichlorsilan (OTS) als Reagens für die anschließende positive und negative Musterübertragung diente (Abbildung 4). In einer weiteren Veröffentlichung



**Abbildung 4.** Schematische Darstellungen und AFM-Bilder ( $600 \times 600 \text{ nm}^2$ ) verschiedener Stufen beim Aufbau von dreidimensionalen Nanostrukturen. Muster von 1-Octadecanthiol (b) wurden in eine 11-Sulfanyl-1-undecanol/Au(111)-SAM (a) eingeschrieben. Die Hydroxy-Endgruppen reagieren mit Octadecyltrichlorsilan. So ergeben sich Nanostrukturen durch negative Musterübertragung (c).<sup>[53]</sup>

demonstrierten Liu et al., dass in Löcher, die sie in SAMs aus langkettigen Alkylthiolen auf Goldoberflächen erzeugt hatten, Goldnanopartikel mit einer Thiolhülle eingebracht werden können.<sup>[54]</sup>

Unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten ist die atomare Modifizierung wahrscheinlich am interessantesten: Eigler und Mitarbeiter stellten 1990 ein Verfahren zur Bildung von künstlichen Strukturen bei niedrigen Temperaturen im Ultrahochvakuum vor, bei dem adsorbierte Atome auf Metalloberflächen bewegt werden.<sup>[55]</sup> Ein bemerkenswertes Beispiel für ein funktionsfähiges logisches Bauelement, bestehend aus molekularen Kaskaden, wurde vor kurzem ebenfalls von Eigler et al. bei IBM entwickelt:<sup>[56]</sup> Beim Anordnen von adsorbierten CO-Molekülen auf einem Cu(111)-Substrat wurde die Instabilität von gebogenen Trimer-Adsorbaten ausgenutzt. So wurden logische Schaltkreise (AND und OR) zu einem „Sortierer“ mit zwei Schnittstellen kombiniert, der aus einer Anordnung von 198 Molekülen auf einer  $9 \times 9 \text{ nm}^2$ -Fläche besteht (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** STM-Bild von adsorbierten CO-Molekülen auf einem Cu(111)-Kristall ( $12 \times 17 \text{ nm}^2$ ,  $T = 5 \text{ K}$ ). Die Anordnung entspricht einem „Sortierer“ mit drei Schnittstellen (three input sorter). Bringt man ein CO-Molekül mithilfe einer STM-Spitze (an einem oder mehreren Eingabepunkten) in eine nicht stabile Trimerenkonfiguration, so setzt eine Molekülkaskade ein (siehe Einschub), die zum Ausgangspunkt hinwandert. Dort kann das Ergebnis durch STM abgelesen werden.<sup>[56]</sup>

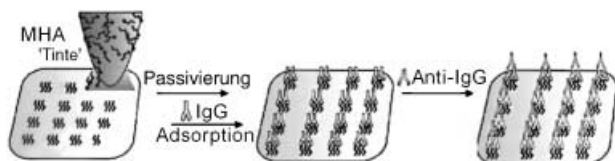
## 2.2. Dip-Pen-Lithographie

Die Gruppe von Mirkin hat eine Strukturierungsmethode entwickelt, bei der Substanzen von einer AFM-Spitze auf eine Oberfläche übertragen werden: Die Dip-Pen-Nanolithographie (dip-pen nanolithography, DPN). Die „Tinte“ stammt dabei im einfachsten Fall von der Spitze selbst, z. B. wird Gold infolge Kraft- oder Ladungsänderung abgegeben. Aber auch an der Spitze physisorbiertes Material kann durch Kapillarkräfte auf das Substrat übertragen werden.

Mithilfe von DPN haben Dravid et al.<sup>[57]</sup> Si-Substrate mit verschiedenen Farbstoffen beschrieben; Rayment et al.<sup>[58]</sup> haben Dendrimere mit bis zu fünf Generationen (G5 DAB, mit Amino-Endgruppen funktionalisiert) auf Si(100)-Substrate aufgebracht, und so Linien mit mehreren Mikrometern Länge und bis zu 100 nm Breite erzeugt. Die Linienbreite hängt stark von der Schreibgeschwindigkeit und der Temperatur ab.<sup>[59]</sup> Obwohl Studien annehmen lassen, dass der Materialtransport auf einem Wassermeniskus zwischen Spitze und Substrat beruht,<sup>[60–66]</sup> deuten Schreibexperimente unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit auf Oberflächendiffusion als einen weiteren Transportfaktor hin.<sup>[59,67]</sup>

Die Gruppe von Mirkin hat die DPN verstärkt genutzt, um Proteine auf Oberflächen aufzubringen. Kürzlich berichteten sie über die Bildung eines Protein-Nanoarrays auf einem Goldsubstrat.<sup>[68]</sup> In dieser Untersuchung wurden Proteine (IgG und Lysozym) als Nanoarrays in ungefähr 200 nm

großen Inseln aufgetragen und anschließend mit Antikörpern gekuppelt (Anti-IgG, Abbildung 6). Von derselben Gruppe wurden auch Oligonucleotide, Polystyrol-Latexpartikel (mit 190 nm und 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser),<sup>[66,69]</sup> magnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -



**Abbildung 6.** Aufbau einer Protein-Nanoanordnung: Im ersten Schritt wurden durch Dip-Pen-Lithographie 16-Sulfanylhexadecansäure (MHA)-Inseln auf Goldsubstraten angebracht (links). Auf diesen Inseln wurden Kaninchen-IgG-Proteine adsorbiert (mitte). Im nächsten Schritt folgte die Kuppelung mit Anti-IgG (rechts). Der Prozess konnte anhand der Höhenprofile von AFM-Bildern nach jedem Schritt verfolgt werden.<sup>[68]</sup>

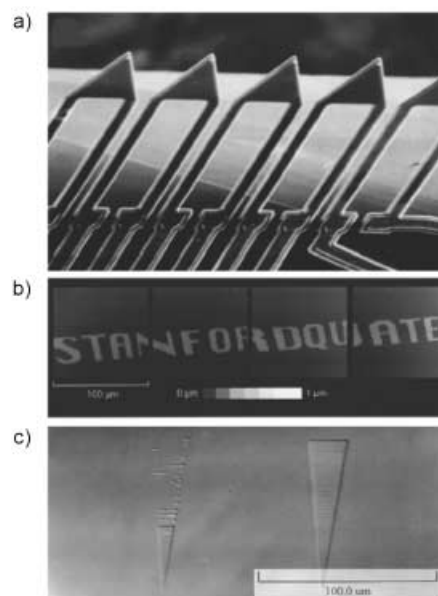
Nanopartikel<sup>[70]</sup> und auf Metallvorstufen basierende Tinten benutzt, um Strukturen bis hinab zu einer Größe von 45 nm zu erzeugen. Nanostrukturen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  wurden erfolgreich mithilfe von DPN hergestellt: Nach dem Auftragen der jeweiligen  $\text{MCl}_n$ -Salzlösungen ergab die Hydrolyse die entsprechenden Oxide.<sup>[71]</sup> Bei der Dip-Pen-Lithographie können auch Muster mit mehr als einer Tinte geschrieben werden: Durch das Umschalten zwischen mehreren Spitzen werden auf die Fläche nahe dem erzeugten Muster verschiedene Tinten aufgebracht.<sup>[72]</sup> Ein Aufsatz von Mirkin et al. gibt einen umfassenden Überblick über diese Methode.<sup>[73]</sup>

### 2.3. Thermisches Strukturieren mit Multispitzensystemen

Mamin und Rugar entwickelten bei IBM (Almaden) thermomechanisch hergestellte Strukturen für die Verwendung als Datenspeicher.<sup>[74]</sup> Durch Berührung mit einer Spitze, die mithilfe einer Laserdiode auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von PMMA erwärmt wurde, können in einem PMMA-Film Vertiefungen erzeugt werden. Hierbei können Speicherdichten bis zu 30 Gbit  $\text{cm}^{-2}$  erreicht werden. Bei Experimenten im 100-nm-Bereich funktionierten das Schreiben und Lesen zuverlässig (z.B. legte eine Spitze in einem Feld aus 200-nm-Marken mit einer Periodizität von 400 nm insgesamt 16 km in 145 h zurück).<sup>[75,76]</sup> Die Entwicklung von schärferen Spitzen, Federarmen für höhere Frequenzen, integrierten Heizungen und glatteren Substraten sollte Anwendungen als Datenspeicher möglich machen. Auf diese Weise wurden die problematischen Laserdiodenheizungen in den Spitzen durch integrierte Heizkreisläufe ersetzt.<sup>[75,77,78]</sup> Trotzdem begrenzten mechanische Einschränkungen der Federarm-Resonanzfrequenzen die Datenübertragungsraten auf wenige Mbit  $\text{s}^{-1}$ .<sup>[76,79]</sup>

Schreib- und Lesegeschwindigkeit konnten durch die Entwicklung von Multispitzensystemen deutlich erhöht werden.<sup>[80–88]</sup> Unseres Wissens haben Quate (Stanford) und seine Arbeitsgruppe bei Lithographie-Experimenten auf amorphen Silicium 1995 als erste die Benutzung von Multi-

spitzensystemen beschrieben.<sup>[87]</sup> Ihr System aus fünf parallelen Spitzen (Abbildung 7a) baute auf einer früheren Entwicklung von Tortonese auf. Die Gruppe benutzte Federarme mit Piezowiderständen, die ohne äußeren Sensor mit einem



**Abbildung 7.** a) REM-Bild einer Anordnung von fünf AFM-Spitzen für den Parallelbetrieb von Quate et al. b) AFM-Bild eines Musters, das durch den parallelen Betrieb von vier AFM-Spitzen erhalten wurde ( $400 \times 100 \mu\text{m}^2$ ). c) Strukturierung von Si durch lokale sondenlithographische Oxidation (siehe Abschnitt 3) mit zwei AFM-Spitzen im Parallelbetrieb. Dieses Beispiel zeigt die Grenzen der individuellen z-Kontrolle: Die rechte Spitze (Ablenkungskontrolle mithilfe eines Laser/Detektor-Systems) erzeugte die erwartete Struktur, während die linke Spitze (die ebenfalls in Kontakt sein sollte) nur schlecht schreibt.<sup>[87]</sup>

integrierten Kraftsensor arbeiteten. Da die Spitzenanordnung keine individuelle z-Bewegung zuließ, mussten die Arrays manuell auf den Substraten ausgerichtet werden. Mithilfe einer solchen Apparatur wurden bei konstanter Höhe parallel  $400 \times 100 \mu\text{m}^2$ -Bilder erhalten (Abbildung 7b). Durch einen Mehrspitzenscanner konnten Rasterfläche oder Rastergeschwindigkeit proportional zur Anzahl der verwendeten Spitzen vergrößert werden. Das Fehlen einer individuellen Höhenkontrolle beschränkte die Anwendbarkeit des Systems für lithographische Zwecke jedoch auf den parallelen Einsatz von zwei Spitzen. Abbildung 7c verdeutlicht das Problem der individuellen z-Kontrolle anhand eines Lithographie-Experiment mit zwei parallel betriebenen Spitzen: Nur eine Spitze war während der Strukturierung dauerhaft in Kontakt, die andere bildete unvollständige Muster ab.

Vettiger und Mitarbeiter (IBM, Zürich) berichteten 1998 über die Entwicklung eines  $5 \times 5$ -Spitzen-Arrays mit integriertem Kraftsensor und seine erfolgreiche Anwendung in der Bildgebung. Für einen stabilen Betrieb müssen Spitzenarray und Substrat präzise ausgerichtet sein. Das wurde durch

Bestimmung der Auslenkung von Federarmen an drei Randpunkten des Chips und durch die Kontrolle mithilfe einer Aktuatoranordnung auf dem Array und der Probe erreicht.<sup>[85]</sup> Quate et al. haben 1998 ein Rasterkraftmikroskop für Anwendungen im Zentimetermaßstab beschrieben,<sup>[84]</sup> das bis zu 50 parallele Federarme mit integrierten Kraftsensoren nutzt. Oberflächen von  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  wurden binnen 30 Minuten von 10 parallelen Spitzen mit  $0.4\text{-}\mu\text{m}$ -Pixeln beschrieben. Ein Array aus 32 Spitzen diente zur Untersuchung von  $1.28 \text{ mm}^2$  eines Beugungsgitters, und ein Array von 50 parallelen Spitzen wurde für die lithographische Oxidation von wasserstoffpassiviertem Si(100) mit einem elektrischen Feld von 15 V genutzt. Die erhaltenen dünnen Oxidlinien wurden anschließend als Ätzmaste für die Herstellung einer  $1 \text{ cm}^2$  großen Fläche mit  $1.1 \mu\text{m}$  breiten Linien verwendet.

Die Kombination der ursprünglichen Idee von Rugar mit einem Multispitzen-System führte zu einem AFM-basierten Datenspeicher: Vettiger, Binnig et al. berichteten zuerst im Mai 2000 und erneut 2003 über die Entwicklung des „Millipede“-Systems (Abbildung 8),<sup>[81–83]</sup> dessen verbesserte Lesegeschwindigkeiten hohe Speicherdichten ermöglichen. Das „Millipede“ besteht aus einem Array von 1024 Spitzen ( $32 \times 32$ ) mit integrierter Schreib- und Lesefunktion und kombiniert die Effekte von Kontaktkraft und Erwärmen (Abbildung 8a). Zum Schreiben von Bits in dünne PMMA-Filme wurde die Spitze durch das Wandern einer Ladung durch den hoch dotierten Teil des Federarms auf  $400^\circ\text{C}$  geheizt. Die heiße Spitze kann am vorgespannten Federarm in das Polymer eindringen (Abbildung 8b). Durch Erwärmen des gesamten Mediums auf  $150^\circ\text{C}$  und den hieraus resultierenden wärmeinduzierten Zusammenfluss des PMMA-Films können die Daten großflächig gelöscht werden. Einzelne Bits

werden gelöscht, indem man direkt neben der ursprünglichen Vertiefung eine zweite Vertiefung erzeugt. Zum Ablesen der Daten wurde der Wärmewiderstand der Spitze beim Rastern gemessen. Sobald die Spitze auf eine Vertiefung trifft, nähert sich der Federarm dem PMMA-Film, und die Wärmeleitfähigkeit steigt.

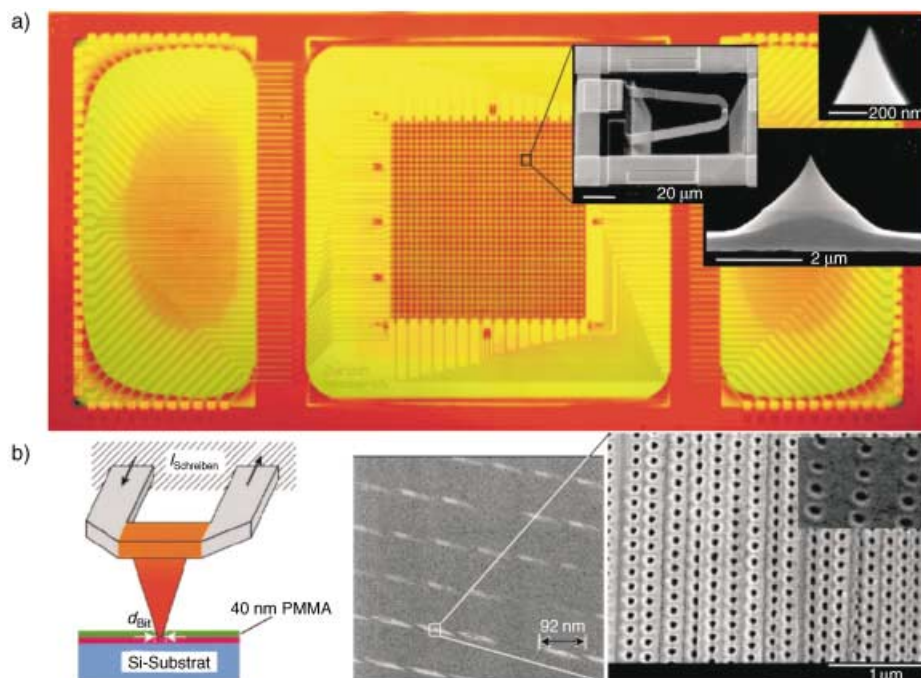
Mit 1024 Spitzen auf einem  $3 \times 3\text{-mm}^2$ -Chip wurden Strukturen mit  $12\text{-}\mu\text{m}$ -Abständen und  $40 \text{ nm}$  großen Datenbits erhalten, was Flächendichten von  $400 \text{ Gbit in}^{-2}$  entspricht. Erste Prototypen mit 4096-Spitzen-Arrays ( $64 \times 64$  auf  $6.4 \times 6.4 \text{ mm}^2$ ) wurden ebenfalls schon getestet.<sup>[83]</sup> Das „Millipede“-System könnte das erste kommerzielle Nanospeichersystem auf AFM-Basis werden, falls die Fragen bezüglich der Kosten und des Langzeitbetriebs geklärt werden können.<sup>[83]</sup> Die Forschung zu Multispitzen-Systemen ist nicht auf Speicheranwendungen begrenzt, sondern sie reicht auch in das Gebiet der parallelen DPN hinein: Mirkin und Hong haben 2000 einen Achtstift-„Nanodrucker“ vorgestellt,<sup>[80]</sup> dessen Betriebsweise derjenigen des „Millipede“-Systems ähnlich ist, mit dem Unterschied, dass ein Array aus nur acht Spitzen benutzt wird, um acht identische Octadecylthiol-Muster auf Gold aufzubringen.<sup>[80]</sup>

Einen inversen Ansatz beschrieben Lee et al. mit der Kombination eines spitzenlosen Federarms mit einem Array von umgedrehten Spitzen auf einem Substrat für Kraft-Abstands-Messungen.<sup>[89]</sup> So wurden die Schwierigkeiten des Platzierens einzelner adressierbarer Moleküle auf einer Spitze umgangen, die bei konventionellen Kraftmessungen auftraten.

Alle bisher vorgestellten Lithographietechniken verändern das Substrat chemisch nicht, ihre Funktion wird lediglich durch das Bewegen von Atomen und Molekülen auf der

Oberfläche erreicht. Es werden also keine chemischen Modifizierungen vorgenommen, die in anschließenden Schritten von Nutzen sein könnten. Außerdem werden die Spitzen bei spitzeninduzierten Oberflächenmodifizierungen merklich abgenutzt. Bei Methoden, die mit wärmeinduzierten Phasenänderungen in dünnen Polymerfilmen arbeiten (z. B. das „Millipede“-System), treten dagegen mittel- bis langfristig (über Monate) nur geringe Spitzenabnutzungen auf.

Im Unterschied zum mechanischen und/oder thermischen Mustern verändert DPN das Substrat nicht, sondern die Funktionalisierung wird durch das Aufbringen von Molekülen oder Nanopartikeln erzielt. Diese Funktionalitäten können anschließend modifiziert werden, beispielsweise durch Bindung von Proteinen. Bedingt durch die begrenzte Tintenkapazität und die geringe Schreibgeschwindigkeit, benötigen die Modifizierungen durch Dip-Pen-Lithographie zwar relativ lange, mit der Entwicklung von Multispitzen-Systemen ist jedoch ein deutlicher Fortschritt erzielt worden.<sup>[80–88]</sup>



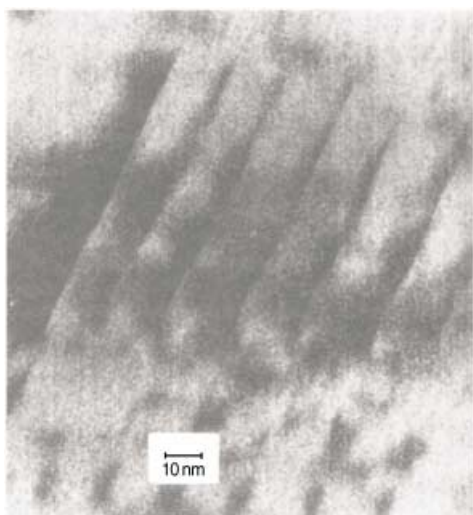
**Abbildung 8.** a) Das „Millipede“-System von IBM besteht aus einem  $32 \times 32$ -Spitzen-Array. Jede Spitze kann individuell durch Stromfluss durch einen hoch dotierten Bereich im Federarm geheizt werden. b) Beim Aufpressen auf einen dünnen PMMA-Film erzeugen die heißen Spitzen kleine Löcher, die als Datenbits für Anwendungen in der Datenspeicherung genutzt werden können.<sup>[82]</sup>

Zusätzlich zu den bereits genannten Techniken bietet die Oxidation durch Sonden einen vielversprechenden Ansatz zur Erzeugung von Strukturen, die anschließend modifiziert werden können. In diesem Fall wird die chemische (und physikalische) Funktionalität auf dem Substrat durch lokale Oxidation der Oberfläche eingeführt.

### 3. Oxidationen mit Sondenlithographietechniken

#### 3.1. STM-Strukturierung

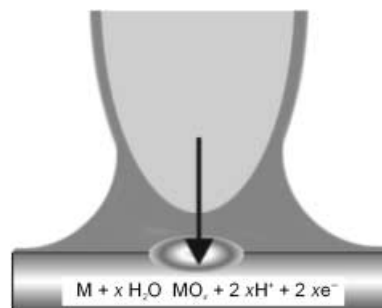
Bald nach der Erfindung der Rastertunnelmikroskopie (STM) zur Oberflächenabbildung durch Binnig, Rohrer et al. im Jahr 1982<sup>[31]</sup> entdeckte man, dass Oberflächen mithilfe von STM auch modifiziert werden können. Schon 1985 berichteten Güntherodt et al. über die Erzeugung von Strukturen auf Pd<sub>81</sub>Si<sub>19</sub>-Substraten (Abbildung 9).<sup>[39]</sup> Die Muster entstanden durch die Polymerisation einer Schicht adsorbierten Öls, das aus den Vakuumpumpen stammte.



**Abbildung 9.** REM-Bild von frisch gezeichneten Linien auf glasigem Pd<sub>81</sub>Si<sub>19</sub>.<sup>[39]</sup> Die Linien wurden durch Anlegen einer Durchlassspannung an eine STM-Spitze gezogen (siehe Text). Diese Beobachtung wurde durch die lokale elektroneninduzierte Polymerisation von Öltröpfchen aus dem Vakuumpumpensystem erklärt.

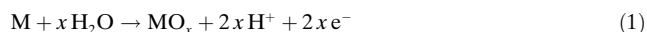
Bei elektrochemischen Strukturierungsversuchen können zwei STM-Emissionsverfahren genutzt werden: Im ersten Verfahren werden Substanzen, die sich direkt unterhalb der Spitze befinden, durch Elektronen aus der Spitze oxidiert (negative Durchlassspannung der Spitze); ein niederenergetischer (tunnelnder) Elektronenstrahl führt zur lokalen Oxidation der Substanz.

Im zweiten Verfahren, dem Feldemissionsverfahren, wird die Fläche unterhalb der Spitze durch ein elektrisches Feld oxidiert; Substanzen zwischen der Spitze und dem Substrat (beispielsweise Sauerstoff oder Wasser) zersetzen sich, und die Produkte oxidieren anschließend das Substrat. Ein allgemeines Reaktionsschema für die Oxidation wurde von Sugimura und Nakagiri aufgestellt (Abbildung 10).<sup>[101]</sup> An der



**Abbildung 10.** Oxidation von Oberflächen als Folge eines Stroms durch eine Spitze: Das Substrat reagiert bei der anodischen Oxidation mit der Wasserschicht auf der Oberfläche. An der Spitze produziert eine kathodische Reaktion Wasserstoffgas.

Oberfläche finden die Anodenreaktionen [Gl. (1)] und [Gl. (2)] statt, während an der Spitze die Kathodenreaktion [Gl. (3)] abläuft.



Ein Beispiel für ein Feldemissionsverfahren ist die direkte Oxidation eines wasserstofffunktionalisierten Si(100)-Substrats. Neben der direkten Veränderung von Substratschichten (HOPG oder MoS<sub>2</sub>) oder Metalloberflächen (Ti oder Cr) wird dieses System gegenwärtig am intensivsten untersucht. Die Oxidation von organischen Schichten auf Substraten ist weniger häufig beschrieben worden.

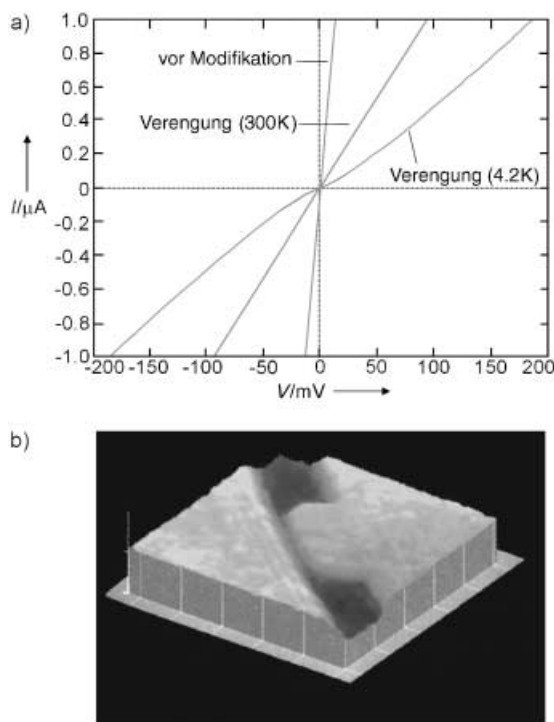
Das Strukturieren von SAMs wurde von Heinzmann et al. beschrieben.<sup>[90,91]</sup> Als Beispiele verwendeten sie Hexadecan- thiol und *N*-Biphenylthiol auf Au(111) und OTS auf Si(100). Die Strukturen konnten in zwei Nassätzschritten (5 % HF, 30 % KOH) in das Substrat geätzt werden. Frühere Experimente von McCord und Pease beschreiben ebenfalls das Mustern von PMMA- und Alkylhalogenid-Schichten.<sup>[92,93]</sup> Ihnen gelang auch die Herstellung des ersten funktions- fähigen Bauelements, eines Dünnschichtwiderstands, durch Strukturieren und anschließendes Abheben einer PMMA- Schicht.<sup>[93,94]</sup> Ein umfassender Übersichtsartikel zu frühen Oberflächenmodifizierungen mithilfe von STM wurde 1990 von Shedd und Russell veröffentlicht.<sup>[95]</sup>

#### 3.2. AFM-Sondenlithographie

##### 3.2.1. Oxidation von Metallen und Halbleitern

Angeregt durch die Erfolge der STM-Lithographie ent- wickelten einige Gruppen in den frühen 90er Jahren AFM- Oxidationstechniken. Die feldeffektinduzierte Oxidation wurde auf Si,<sup>[96–98]</sup> Ti,<sup>[87,99]</sup> Ta<sup>[100]</sup> und Cr<sup>[101]</sup> angewendet, die elektroneninduzierte Oxidation wurde für organische Schich- ten,<sup>[102,103]</sup> SAMs<sup>[104]</sup> und LB-Filme<sup>[105]</sup> eingesetzt. Schon 1995 wandte die Gruppe von Campbell und Snow diese Technik

bei der Herstellung eines der ersten funktionsfähigen Bauelemente an.<sup>[106]</sup> Sie verwendeten zunächst eine Spitze und einen Federarm aus Si, um einen 7 nm dünnen Ti-Film zu oxidieren. Mit dieser schwach leitenden Spitze konnte kein Strom detektiert werden, was auf eine feldeffektinduzierte Oxidation von Ti zu TiO<sub>2</sub> durch adsorbiertes Wasser hindeutete. Die partielle Oxidation von dünnen Ti-Drähten, die nach konventionellen optischen Methoden erhalten wurden, lieferte 10-nm-Ti-Drähte und Metalloxid-Verbindungsstellen (Abbildung 11). Die *I/V*-Kenndaten eines auf 10 nm verengten Ti-Drahts bei 300 K und bei 4.2 K wurden mit denen eines (dicken) Drahts vor der Modifikation verglichen.

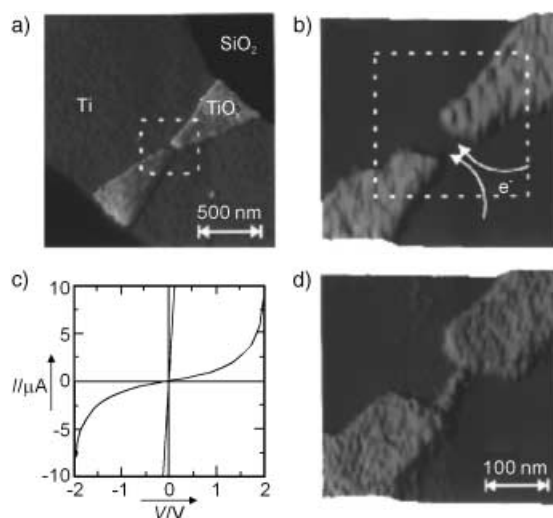


**Abbildung 11.** a) *I-V*-Kenndaten eines Ti-Drahts und eines auf < 10 nm verengten Ti-Drahts (bei 300 und 4.2 K). b) AFM-Bild des 120-nm-Drahts mit der Verengung.<sup>[106]</sup>

1995 wurde ein Metalloxidhalbleiter-Feldeffekttransistor (metal oxide semiconductor field-effect transistor, MOSFET) hergestellt, bei dem die Elektroden am Gatter durch AFM-Lithographie und der Rest der Struktur durch Maskenlithographie gebildet wurden.<sup>[107]</sup> Der Prozess wurde auch mit  $\alpha$ -Si-Filmen auf Siliciumdioxid, Siliciumnitrid, Saphir und Chrom durchgeführt. Mit einer Spitzendurchlassspannung von 12 V (negativ an der Spitze) und Schreibgeschwindigkeiten von  $0.55 \mu m s^{-1}$  gelang die Herstellung eines MOSFET mit 0.1  $\mu m$  effektiver Kanallänge (Musterbreite 0.21  $\mu m$ ). Der Elektronentransport in diesen Bauelementen ist mit einem Gegenwärtwert von  $279 m s mm^{-1}$  vergleichbar mit demjenigen von elektronenstrahlolithographisch erhaltenen Bauelementen.

Im Jahr 1999 beschrieb Avouris et al. die Herstellung eines Einzelelektronentransistors aus verengten Metalldrähten (Ti und Nb) durch lokale sondenlithographische Oxida-

tion dünner Metallfilme. Dieser Vorgang wird als ladungsinduzierte lokale Oxidation (current induced local oxidation, CILO) bezeichnet.<sup>[108]</sup> Zuerst wird in einem dünnen Metalldraht durch lokale Oxidation eine Lücke von 100–200 nm erzeugt. Einen Transistor erhält man, indem man eine Durchlassspannung (2 V) über den verengten Nanodraht anlegt, und gleichzeitig den Stromfluss durch den Draht misst. Durch CILO bildet sich kontrolliert eine 10 bis 50 nm dicke Metalloxidschicht an der Verengung des Drahts. Die Ergebnisse lassen annehmen, dass die Schranken durch ladungsinduzierte Umstrukturierung von Atomen und lokales Erwärmen entstehen. Durch Kombination der sondenlithographischen Oxidation mit dem CILO-Prozess konnten T-förmige Anordnungen aus zwei unterschiedlich breiten Tunnelschranken und einer Metallinsel hergestellt werden (Abbildung 12).

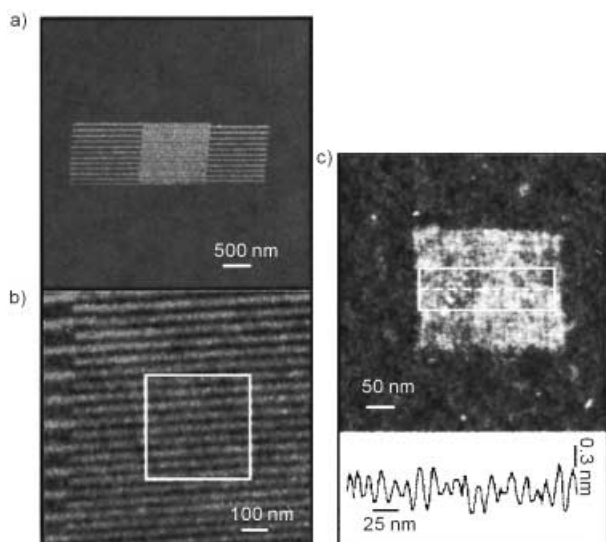


**Abbildung 12.** a) und b) 1.5  $\mu m$  dicker Ti-Draht mit schmaler Stelle im Zentrum, der durch lokale sondenlithographische Oxidation hergestellt wurde. c) *I-V*-Kurven entlang des Bauelements vor und nach der Bildung der Schranke. d) Ladungsinduzierte lokale Oxidation (CILO) zur Herstellung einer Nano-Schranke.<sup>[108]</sup>

Ebenfalls 1995 berichtete die Gruppe von Quate über Sonenlithographie mit einer Auflösung von 40 nm bei sehr hohen Spitzengeschwindigkeiten.<sup>[109]</sup> Auf Si-Substraten, die mit dünnen Siloxan-Filmen („Spin-on-Glass“, SOG) überzogen waren, wurden Geschwindigkeiten von  $1 mm s^{-1}$  erzielt. SOG wird als positiver Widerstand verwendet, die Ätzgeschwindigkeit auf dem darunterliegenden Si hängt vom Gehalt an organischen Substanzen im SOG ab, der durch die feldinduzierte Oxidation verringert wird.

Auch die direkte Oxidation von wasserstoffpassivierten Si-Substraten kann zur Bildung von nanostrukturierten funktionellen Mustern genutzt werden. Sugimura und Nakagiri<sup>[101]</sup> haben 1995 über eine Methode berichtet, bei der die erzeugten SiO<sub>2</sub>-Muster in einem alkalischen Ätzschritt als negative Widerstände dienen. Auf diese Weise erhielten sie Stufen von 30 nm Höhe. Substrate mit denselben SiO<sub>2</sub>-Mustern konnten alternativ auch mit Goldfilmen überzogen werden. Bei der stromlosen Beschichtung wurde Gold auf die Si-H-Oberflächen aufgebracht, nicht jedoch auf die isolierenden Si<sub>2</sub>O-

Muster. Kürzlich gelang es García et al.,<sup>[110]</sup> die Linienbreite und die Form von  $\text{SiO}_2$  auf Si zu steuern. Zu diesem Zweck wurden hochaufgelöste Strukturen mit 2-nm-Schichten von nativem Oxid auf Si-Wafern durch 24-V-Pulse über eine n-dotierte Spitze hergestellt. Die trapezförmigen Linien waren am Ursprung 20 nm und am Ende 7 nm breit. Es konnten auch gepackte Linienmuster mit Perioden von 13 nm erhalten werden (Abbildung 13).



**Abbildung 13.** a) und b) Die lokale sondenlithographische Oxidation von Si zu  $\text{SiO}_2$  durch eine Folge von 21-V-Pulsen führte binnen 1 ms zu einem Muster von 23 verflochtenen Linien mit einem Abstand von 43 nm. c) Das Anlegen von 24,7 V für 80  $\mu\text{s}$  produzierte 19 Linien mit einem Abstand von 13 nm.<sup>[110]</sup>

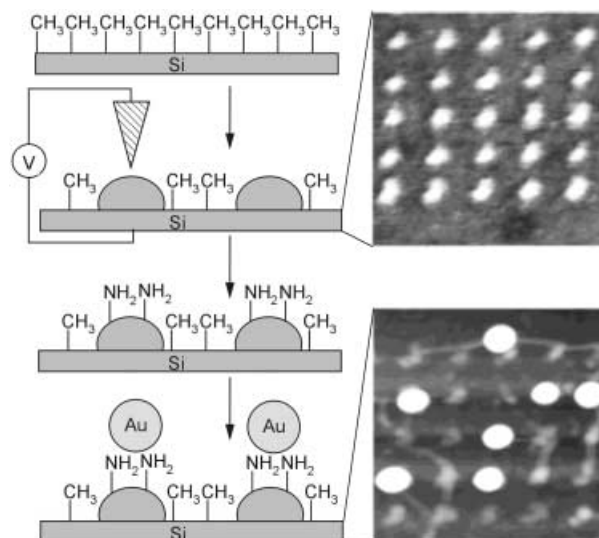
Die Gruppe von Lyuksyutov untersuchte die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche bei der Si-H-Oxidation. Dabei entwickelten sie eine Methode, mit der diese Wechselwirkungen basierend auf der Analyse der Energien der Spitzenoszillationen während der lokalen sondenlithographischen Oxidation erfasst werden können.<sup>[111]</sup> Ein Einzelmoden-Modell des harmonischen Oszillators nutzend, wurde der Zusammenhang von Frequenz und Dämpfungsfaktor mit der Durchlassspannung untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit einem Konzept überein, nach dem ein Wassermeniskus und eine elektrostatische Spitzen-Oberflächen-Wechselwirkung die Kontakt-AFM-Lithographie bestimmen: Eine hohe Durchlassspannung destabilisiert den Wassermeniskus, und die Amplitude der Oszillation wird verringert.

### 3.2.2. Oxidation von Substraten mit organischen Schichten

Die vorangegangenen Beispiele zeigten die direkte Oxidation von Si zu  $\text{SiO}_2$ . Das gelingt auch mit Si-Proben, die mit einer organischen Schicht überzogen sind. Einige Beispiele mit (gemischten) LB-Filmen<sup>[112]</sup> und (gemischten) SAMs<sup>[113–117]</sup> sind bekannt. Lee et al. beschrieben die Verwendung von gemischten LB-Filmen aus Hexadecylamin und Palmitinsäure mit unterschiedlichen Anteilen der Kompo-

nenten. Dabei beobachteten sie, dass in den gemischten Schichten Muster mit bis zu dreimal schmalere Linien entstanden. Allerdings liegen zu Form und Einstellungen der verwendeten Spitze keine Angaben vor.

Liu et al.<sup>[113]</sup> berichteten über die Herstellung von Goldnanopartikel-Anordnungen auf gemusterten OTS-SAMs auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (Abbildung 14). Durch lokale Oxidation des Siliciums unter der organischen Schicht erzeugten sie Muster aus  $\text{SiO}_2$ -



**Abbildung 14.** Funktionalisierung nach Liu et al.: Im ersten Schritt wurde ein Si-Wafer mit einer OTS-Schicht lokal oxidiert, um hervorstehende  $\text{SiO}_2$ -Punkte herzustellen (oben). An diese Punkte wurde das Silan APTMS gekuppelt, das Aminofunktionen selektiv auf die oxidierten Flächen einführt. Diese aminofunktionalisierten Flächen binden negativ geladene Goldnanopartikel (unten). Liegen die Punkte sehr nahe beieinander, so wird das Muster wegen der Abstoßung zwischen den geladenen Goldteilchen nicht vollständig bedeckt.<sup>[113]</sup>

Punkten mit Durchmessern von 15 nm und Abständen von 40 nm. Das hervorstehende  $\text{SiO}_2$  wurde anschließend in einem chemischen Modifizierungsschritt genutzt, um neue Funktionalitäten einzuführen. Dabei reagierte ein zweites Silan (Aminopropyltrimethoxysilan, APTMS) mit dem  $\text{SiO}_2$  während die nicht oxidierte OTS-Schicht das darunter liegende Si schützte.

Auf diese Weise wurde das  $\text{SiO}_2$ -Muster auf eine Anordnung von endständigen Aminogruppen übertragen, die funktionalisierte Goldnanoteilchen adsorbieren können. So gelang die ortsselektive Herstellung einer Anordnung von 15 nm großen Goldpartikeln auf 100 nm großen Punkten mit einem Abstand von 300 nm (bestimmt mit AFM). Mit einem Array aus 30 nm großen Punkten im Abstand von 70 nm als Vorlage verlief die ortsspezifische Adsorption der Goldnanoteilchen hingegen unvollständig, und viele Punkte blieben unbesetzt. Dies wurde auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den einzelnen Goldnanopartikeln zurückgeführt.

Die Gruppe von Takai benutzte auch OTS-SAMs auf Si-Substraten, um  $\text{SiO}_2$ -Nanostrukturen durch lokale spitzeninduzierte Oxidation zu erzeugen.<sup>[114,115]</sup> Außerdem beschrieben diese Autoren die Funktionalisierung durch das Ein-

führen eines Fluoralkylsilans (FAS, Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydro-decyl-1-trimethoxysilan).<sup>[115]</sup> Der große Moleküldipol ermöglichte den Einsatz von Kelvin-Sondenkräftmikroskopie (Kelvin-probe force microscopy, KPFM) zur Untersuchung der Nanostrukturen.

Bereits zuvor hatten Takai und Nakagiri dieselbe Methode verwendet, um nanostrukturierte Goldmuster auf Oberflächen zu bilden.<sup>[116]</sup> Zunächst wurde ein Si-Wafer mit einem Alkylsilan lokal oxidiert, um eine SiO<sub>2</sub>-Nanostruktur zu erzeugen. Danach wurde das SiO<sub>2</sub> durch Ätzen mit 0.5 % HF entfernt. Schließlich wurde die Oberfläche in einem Bad stromlos vergoldet. Das erfolgreiche Aufbringen von Gold auf die Strukturen mit einer Auflösung von 100 nm wurde rasterelektronenmikroskopisch nachgewiesen.

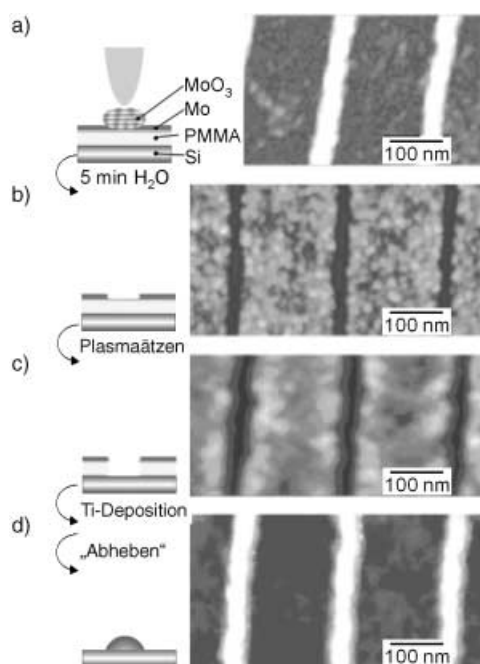
Die Gruppe von Takai untersuchte 2002 den Parameter-raum für die Oxidation von Si.<sup>[114]</sup> In dieser Studie wurden die Beziehungen zwischen der Größe und Höhe von Oxidpunkten, die auf Octadecyltrimethoxysilan(ODS)-passiviertem Silicium gebildet wurden, und der verwendeten Durchlassspannung sowie der Dauer des Spannungspulses beschrieben. Die Ergebnisse deuten auf eine stufenweise Oxidation hin: Im ersten Schritt wird die organische Schicht lokal oxidiert und/oder zerstört. Durch die Zersetzung der SAM wird die darunter liegende Si-Schicht anodisiert, was zu einem Anstieg des Seitenkraft-Kontrasts führt. Für die Herstellung von Linienstrukturen wurde – unabhängig von der Oxidationsspannung und der Geschwindigkeit der Sonde – eine Mindestlinienbreite von ungefähr 20 nm ermittelt.

Uosaki et al. haben auch Octadecanthiol-SAMs auf Gold oxidativ entfernt. Durch das Anlegen einer (positiven oder negativen) Durchlassspannung von 2 bis 3 V zwischen Spitze und Substrat in Toluol (mit variablem Wasseranteil) konnten Thiole von Goldsubstraten entfernt werden.<sup>[118]</sup> In den hergestellten Strukturen war die Goldoberfläche nicht vollständig offengelegt, denn es wurde nur ein Höhenunterschied von 1 nm beobachtet. Die Differenz wurde adsorbierten Produkten der Spaltung der Thiol-Gold-Bindung zugeschrieben, und der experimentell ermittelte Widerstand ( $1.7 \times 10^9 \Omega$ ) stimmte gut mit einer 1 nm dicken Schicht auf der Oberfläche überein.

Die Oxidation von Si zu SiO<sub>2</sub> und die anschließenden Funktionalisierungsreaktionen wurden von Dai et al. durch die sondenlithographische Oxidation von Molybdän zu Molybdänoxid ergänzt. Dieser Ansatz bietet eine weitere Möglichkeit für die Herstellung von modifizierbaren Bauelementen.<sup>[119]</sup> Grundlegend für diese Methode ist der Löslichkeitsunterschied von Mo und MoO<sub>3</sub>. Nach der lokalen Oxidation einer dünnen Mo-Schicht auf einem Si-Substrat konnte das entstandene MoO<sub>3</sub> durch einfaches Eintauchen in Wasser abgelöst werden. Das freigelegte Silicium wurde mit 30 %-iger wässrigen KOH-Lösung bei 70 °C 30 Sekunden nassgeätzt, sodass V-förmige Gräben entstanden.

Titandrähte wurden nach einem aufwändigeren Funktionalisierungsschema hergestellt.<sup>[119]</sup> Zuerst wurde ein dünner Molybdänfilm auf PMMA-beschichtetes Silicium aufgebracht. Nach Oxidation und Ablösen von MoO<sub>3</sub> wurde der PMMA-Film durch Sauerstoff-Plasmaätzen lokal entfernt, um den Weg frei zu machen für die Auftragung von Ti auf dem Si-Wafer. Der Mo-Film schützte dabei die nicht

freigelegten Flächen. So wurden 35 nm breite Ti-Drähte produziert (Abbildung 15). Dieselbe Gruppe regte auch die Verwendung von Chrom- und Germaniumfilmen an, bei denen ebenfalls die unterschiedlichen Löslichkeiten von Metallen und Oxiden genutzt werden können.



**Abbildung 15.** Ein Mo-Film (4 nm) wurde auf ein p-dotiertes Si-Substrat aufgedampft, das zuvor mit einem PMMA-Film beschichtet worden war. a) Auf der Mo-Schicht wurde durch lokale sondenlithographische Oxidation (7–11 V,  $0.4\text{--}1 \mu\text{m s}^{-1}$ ) ein leicht hervorstehendes Muster von 35 nm breiten MoO<sub>3</sub>-Linien erzeugt. b) Im zweiten Schritt wurde das MoO<sub>3</sub> mit Wasser abgelöst. Auf dem Bild sind die 25 nm breite Rillen ersichtlich, die den PMMA-Film freilegen. c) Anschließend wurde die freigelegten Teile des PMMA-Films durch Sauerstoff geätzt, wobei tiefe Kanäle erzeugt wurden. d) Im letzten Schritt wurde Ti auf das gesamte Substrat aufgedampft. Nach dem Abheben des PMMA-Films durch Behandlung mit Aceton verbleiben Ti-Nanodrähte auf dem Si-Träger.<sup>[119]</sup>

### 3.2.3. Oxidation von organischen Schichten zur Einführung chemischer Funktionalitäten

Alle bisherigen Funktionalisierungsprozesse haben auf der direkten Oxidation der Substrate oder der Zerstörung von dünnen passivierenden Schichten auf oxidierbaren Substraten beruht. Zwar konnten komplizierte Strukturen – meist durch Nassätzschritte, manchmal mithilfe von Silanchemie – aufgebaut werden, doch steht nur eine begrenzte Anzahl von Funktionalisierungstechniken zur Verfügung.

Eine bemerkenswerte Alternative zu den zersetzenden Funktionalisierungsmethoden wurde von Sagiv et al. beschrieben. Die Autoren fanden heraus, dass sich die spitzeninduzierte Oxidation von organischen Monolagen zur Einführung von funktionellen Gruppen eignet, die in der Folge vielseitig mit organischen oder anorganischen Reagen-

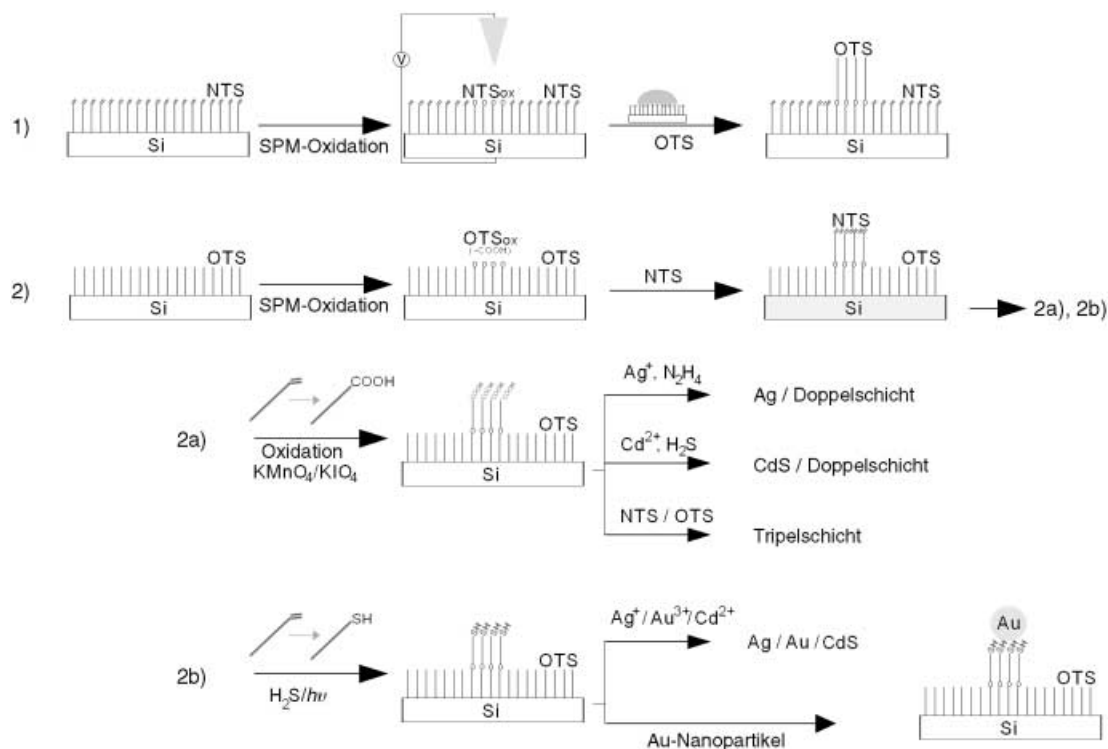
tien umgesetzt werden können. So wurde eine Reihe von funktionalisierten Nanostrukturen hergestellt.<sup>[120–124]</sup>

Die Vorgehensweise wurde erstmalig an 18-Nonadecenyltrichlorsilan(NTS)-Monolagen auf einem p-dotierten Si-Wafer gezeigt (Schema 1, Weg 1).<sup>[121]</sup> Die endständigen Vinylgruppen konnten mit einer leitenden AFM-Spitze bei einer Durchlassspannung von ca. 9 V lokal oxidiert werden (Spitze negativ); diese Oxidation wurde bei einer Geschwindigkeit von  $5 \mu\text{m s}^{-1}$  mit verschiedenen leitenden Spitzen ausgeführt (bordotiert, diamantüberzogen, Eisen, Eisencarbid, kupfer- und silberüberzogenes Siliciumnitrid und hoch dotiertes Silicium). Beim wiederholten Rastern (bis zu 40-mal) der Spitze entlang einer definierten Bahn zur Erzeugung der Strukturen wurde kein nennenswerter Strom gemessen ( $I > 5 \text{ nA}$ ). Die selektive Oxidation der endständigen Vinylgruppen zu Carboxygruppen wurde durch Abbilden der Fläche im Kontaktmodus mit der gleichen Sonde (spannungsfrei) nachgewiesen; dazu wurden gleichzeitig die Höhe und die Reibung bestimmt. Bei den unberührten Flächen war die Oberfläche unverändert, während bei den oxidierten Flächen die Höhe unverändert blieb, aber ein Anstieg der Reibung beobachtet wurde. Diese Beobachtung wurde einer lokalen Änderung der Oberflächenpolarität zugeschrieben. Abbildung 16 und 17 zeigen die Anwendung dieser Strukturierungsprozedur bei der Modifizierung von Proben. Die Ergebnisse der Oxidationsversuche wurden durch nasschemische Oxidation bestätigt: Teile des Substrats wurden mit

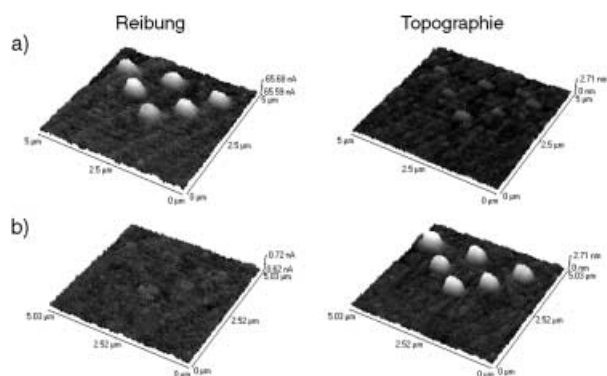
einer Lösung von  $\text{KMnO}_4$ /Dicyclohexano-[18]Krone-6 (5 mm) behandelt, und größere Flächen wurden mit einem Kupfergitter (mit 13 V Durchlassspannung) elektrisch oxidiert. Brewster-Winkel-IR-Spektroskopie bestätigte das Vorhandensein der Carboxygruppen.

Um die Oxidation des darunter liegenden Siliciums zu verhindern, muss die Oberfläche mit einer dicht gepackten Monolage bedeckt sein. Durch das Kontrollieren der Spitzenbewegungen über der Oberfläche sind komplizierte Strukturen mit einer hohen Auflösung zugänglich (9 nm Linienbreite). Dabei wurden sowohl auf programmierten Bewegungsabläufen als auch auf Bitmaps (Pixel für Pixel) basierende Oxidationsprogramme verwendet. In ihrer ersten Veröffentlichung hierzu beschrieben Sagiv et al., wie solche Strukturen durch anschließende chemische Reaktionen selektiv an den oxidierten Stellen funktionalisiert werden können.<sup>[121]</sup> Das Konzept wurde bei der Anknüpfung einer stabilen zweiten Monolage umgesetzt. Kontaktmodus-AFM-Untersuchungen zeigten, dass sich bei der Reaktion mit OTS nur auf den oxidierten Gebieten eine weitere OTS-Schicht anlagerte. In den Kontaktmodus-Abbildungen verschwindet das Reibungssignal für die endständigen Carboxygruppen der oxidierten Flächen, gleichzeitig wird das Substrat höher (Abbildung 16).<sup>[121,123]</sup>

Bei der Weiterentwicklung dieser Methode zeigte sich, dass nicht nur 18-Nonadecenyltrichlorsilan(NTS)-SAMs, sondern auch nichtfunktionalisierte OTS-SAMs lokal oxidiert



**Schema 1.** Funktionalisierung nach Sagiv et al.: 1) Eine Monolage aus 18-Nonadecenyltrichlorsilan (NTS) auf Si-Wafern wird lokal oxidiert. Dabei entstehen chemische Funktionalitäten, die anschließend modifiziert werden können, z.B. durch Reaktion mit einem weiteren (unterschiedlichen) Chlorsilan. 2) Dieser Prozess wurde auf Octadecyltrichlorsilan(OTS)-Monolagen übertragen. Hierdurch wurden auf mit Methyl-Endgruppen (OTS) beschichteten Wafern Bereiche mit Vinyl-Endgruppen erhalten, die durch Kupplung von NTS an sondeninduziert oxidierte Bereiche auf der Oberfläche erzeugt wurden. Die Vinylgruppen konnten auf zweierlei Weise funktionalisiert werden: 2a) durch chemische Oxidation zu Carboxyfunktionen oder 2b) durch Umwandlung in Sulfanylgruppen, die, z. B. durch die Kupplung von Goldpartikeln oder die Abscheidung von Metall- sowie Cadmiumsulfid-Inseln, modifizierbar sind.



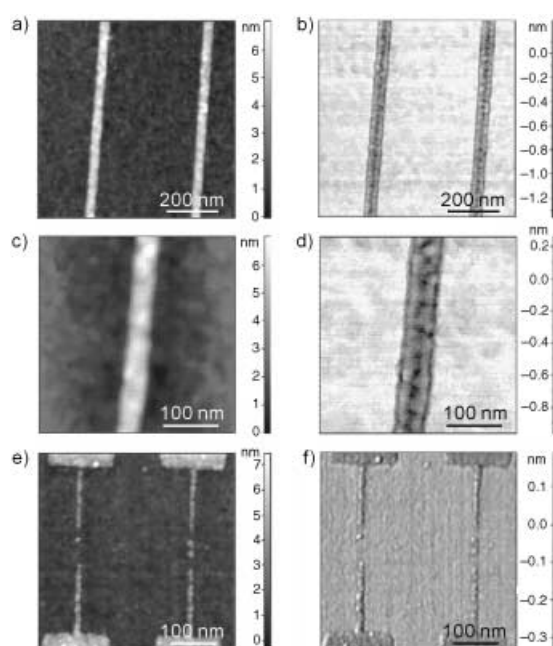
**Abbildung 16.** AFM-Bilder der Synthese NTS-funktionalisierter Templatstrukturen (siehe auch Schema 1, Weg 2a). a) Nach dem spitzeninduzierten Aufdruck von elektrooxidiertem OTS (OTSeo). b) Bilder einer NTS/OTS-Doppelschicht, die durch Behandeln der strukturierten OTS-Monolage mit einer NTS-Lösung gebildet wurde.<sup>[123]</sup>

werden konnten (Schema 1, Weg 2), wobei Carboxygruppen entstanden. Dies eröffnet völlig neue Wege zur chemischen Modifizierung.<sup>[123]</sup> Besonders interessant ist ein Ansatz, bei dem eine Monolage aus NTS an lokal oxidiertes OTS gekuppelt wurde. Derart funktionalisierte Muster wurden als Vorlage für die Abscheidung von Metallschichten durch Nassoxidation mit anschließender Adsorption und Reduktion von Metallionen genutzt (Schema 1, Weg 2a).

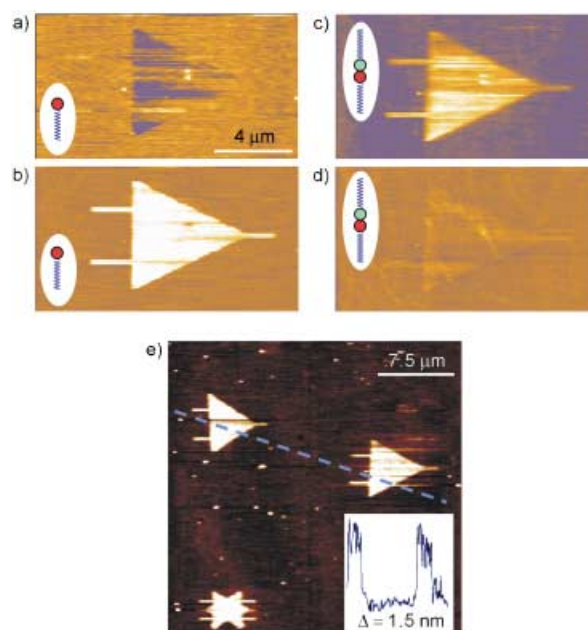
Die endständigen Vinylgruppen konnten alternativ durch zehnmütige UV-Bestrahlung (Hg-Lampe,  $\lambda = 254$  nm) in  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ -Atmosphäre (1:1) in Sulfanylfunktionen umgewandelt werden. Als Ergebnis erhielt man stabile Muster mit Sulfanyl-Endgruppen an definierten Stellen, die für anschließende Funktionalisierungsschritte verwendet werden konnten. Metallkationen, die auf diese Muster physisorbiert waren, bildeten nach spitzeninduzierter Reduktion (positive Durchlassspannung an der Spitze) eine stabile Metallschicht. Beim Aufbringen von Goldnanopartikeln ( $\text{Au}_{55}$ ) auf die Sulfanylgruppen entstanden Goldinseln. Diese Inseln waren mit Linien untereinander verbunden, deren Breite nur zwei Nanopartikeln entsprach (Abbildung 17).<sup>[120]</sup> Die Methode zur Oberflächenstrukturierung und -modifizierung von Sagiv et al. eröffnet durch die große Auswahl an chemischen und physikalischen Modifizierungsschritten reiche Möglichkeiten für die Herstellung von Nanobaulementen, z.B. durch Silanchemie (Silane mit funktionellen Gruppen), Kupplung von Aminofunktionen mit kationischen Spezies, Thiolchemie oder die Umwandlung zu Anhydriden.<sup>[125]</sup>

Wir haben die Oberflächen von OTS-funktionalisierten Si-Wafern durch ein Verfahren modifiziert, das der Methode von Sagiv et al. vergleichbar ist. Mit AFM-Spitzen mit unterschiedlichen Überzügen (Au, TiN, Pt und  $\text{W}_2\text{C}$ ) und einem breiten Steifigkeitsbereich ( $0.15\text{--}5\text{ Nm}^{-1}$ ) wurden OTS-Monolagen lokal oxidiert, um Vorlagen für unterschiedliche Funktionalisierungsschritte mit bis zu 20 nm Auflösung bereitzustellen.<sup>[126, 127]</sup>

Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse der spezifischen Adsorption des quartären Ammoniumsalzes Trimethyloctadecylammoniumbromid (TOA): Im ersten Schritt wird die OTS-Monolage lokal oxidiert, um Carboxygruppen zu bilden.



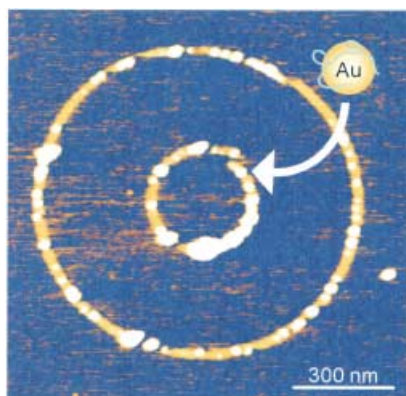
**Abbildung 17.** Topographie- (links) und Phasenkontrast-AFM-Bilder (rechts) zeigen Teile von Goldnanopartikel-überzogenen Linien, die durch lokale sondenlithographische Oxidation hergestellt wurden (siehe auch Schema 1, Weg 2b). Auf diesem Weg konnten sowohl Drähte als auch Kontaktblöcke produziert werden.<sup>[120]</sup>



**Abbildung 18.** a) Bild eines durch Oxidation erzeugten Dreiecksmusters im Kontakthöhenmodus ( $8 \times 14\text{ }\mu\text{m}^2$ , z-Bereich 0.5 nm). b) Das Reibungsbild zu a) bestätigt die erfolgreiche Oxidation. c) Das Höhenbild ( $8 \times 14\text{ }\mu\text{m}^2$ , z-Bereich 0.5 nm) nach Behandeln der Oberfläche mit einer Lösung von Trimethyloctadecylammoniumbromid (TOA) in Wasser zeigt einen Anhebung der oxidierten Gebiete um 2.0 nm. Dies entspricht der Adsorption einer Lage TOA. d) Reibungsbild zu c). e) Höhenkontaktmodus-Bild ( $30 \times 30\text{ }\mu\text{m}^2$ ) einer Struktur, die in sechs Stufen aus Oxidation und Adhäsion von TOA sequenziell aufgebaut wurde.

Die Höhe bleibt nahezu gleich ( $\Delta z_{\max} = 0.5 \text{ nm}$ ), und bei Messungen im Kontaktmodus erscheint ein Reibungssignal, das durch die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften von unmodifizierten und carboxyfunktionalisierten OTS-Gruppen verursacht wird (Abbildung 18a und 18b). Nach der Adsorption von TOA aus einer wässrigen Lösung wurde ein Höhenanstieg  $\Delta z = 1.5 \text{ nm}$  beobachtet, welcher der Länge einer Octadecylkette entspricht; gleichzeitig waren die Reibungssignale infolge der erneuten Bildung einer unpolaren Oberfläche verschwunden (Abbildung 18c und d). Die Strukturen waren beim Waschen mit Wasser stabil. Dieser Oxidations/Adsorptions-Prozess wurde dreimal wiederholt, und jedes Mal wurde eine zusätzliche Struktur erzeugt, ohne die alten Muster zu zerstören (Abbildung 18e).

Diese Vorgehensweise war nicht nur für die Adsorption von quartären Ammoniumsalzen erfolgreich, sondern auch für die Adsorption positiv geladener Goldnanopartikel (Abbildung 19). Das Protein Lipase B aus *Candida Antarctica*



**Abbildung 19.** Höhenaufnahme (dynamischer Modus,  $1.1 \times 1.1 \mu\text{m}^2$ , z-Bereich  $18 \text{ nm}$ ) von kationischen Goldnanopartikeln ( $d = 15 \text{ nm}$ , mit Poly-L-lysin überzogen), die auf eine oxidierte Struktur adsorbiert wurden. Die Höhe der Partikel reicht von  $17$  bis  $20 \text{ nm}$ .

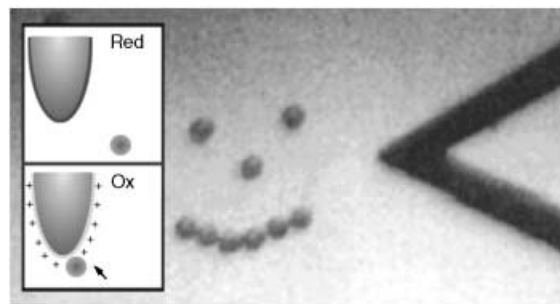
wurde wegen der Schwefelfunktionalitäten auf seiner Oberfläche für Proteinkupplungsexperimente gewählt. Erste Ergebnisse zeigen die erfolgreiche Bindung von Proteinen auf der Goldvorlage.<sup>[128]</sup> Als mögliche Anwendungen kommen Nanosensoren in Betracht. Experimente, bei denen funktionalisierte Silane an die oxidierten Muster gekuppelt wurden, waren ebenfalls erfolgreich. Zwei Silane mit einer Vinyl-Endgruppe bzw. einer Methylmethacrylat-Endgruppe, die für radikalische Polymerisationen geeignet sind, wurden ebenfalls an die Vorlage gekuppelt. In beiden Fällen wurden gezielt Polymere an den Oberflächen befestigt, und da zahlreiche funktionalisierte Silane zugänglich sind, erscheint diese Methode als sehr vielversprechend.

### 3.3. Oberflächenmodifizierung durch Änderung der Spitzeneigenschaften

Ober et al.<sup>[129]</sup> haben die Redox-Sondenmikroskopie (redox probe microscopy, RPM) eingeführt, bei der die AFM-Spitze mit redoxaktiven Materialien modifiziert ist.

Durch das Anlegen eines Potentials können die Spitzen-Oberflächen-Wechselwirkungen gezielt variiert werden.

Zwei Lithographiearten wurden beschrieben: Die erste beruht auf der Kontrolle der Adhäsion zwischen Spitze und Partikeln an der Oberfläche, die so aufgenommen oder auf das Substrat aufgebracht werden können (siehe Abbildung 20). Dabei verwendet man eine Spitze, die mit Poly(vinylferrocen) (PVF) überzogen ist. PVF ist bei  $0 \text{ V}$  Durch-



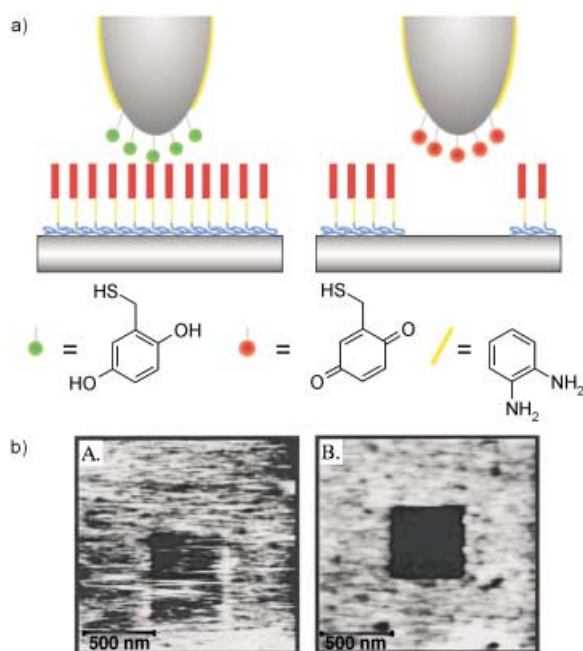
**Abbildung 20.** RPM mit einer Poly(vinylferrocen)-beschichteten Spitze: Im reduzierten Zustand ist die Spitze neutral. Bei einer Spitzendurchlassspannung  $+1.0 \text{ V}$  wird die Poly(vinylferrocen)-Beschichtung oxidiert. Die positiv geladene Spitze kann negativ geladene Teilchen aufheben, die nach Reduktion wieder abgesetzt werden.<sup>[129]</sup>

lassspannung neutral; bei  $+1.0 \text{ V}$  werden die Ferrocen-Einheiten zu Ferrocenium-Ion oxidiert, und folglich wird der Überzug positiv geladen. Die starken Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen Spitze und den negativ geladenen Kügelchen ( $15 \mu\text{m}$  Chromatographiekügelchen mit Sulfonsäure-Endgruppen) führten dazu, dass die Kügelchen adsorbiert und nach dem Reduzieren und Entladen des PVF-Films wieder abgelegt werden konnten. Die beschriebenen Versuche konnten mit schaltbaren goldüberzogenen Spitzen mit einer 6-(Ferrocenylcarbonyl)hexanthiol-Schicht wiederholt werden.

Bei der zweiten Methode wurde eine Thiomethyl-2,5-Hydrochinon(ThioQH<sub>2</sub>)-modifizierte vergoldete AFM-Spitze verwendet, die beim Anlegen einer Durchlassspannung den pH-Wert ändert (Abbildung 21). Bei einer positiven Spannung wird thioQH<sub>2</sub> zum Chinon oxidiert, und pro Molekül werden zwei Protonen freigesetzt. So konnte auf einen Film aus einem pH-empfindlichen Triblockcopolymer (MMA-TBMA-MAA) geschrieben werden.<sup>[129]</sup>

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

UV-Lithographie und UV-Maskenlithographie werden gegenwärtig bei der Herstellung von Bauelementen im Submikrometermaßstab am häufigsten angewendet. Die Dimensionen können mit diesen Methoden jedoch nicht mehr deutlich verkleinert werden. Auf dem Gebiet der Elektronenstrahlolithographie sind große Fortschritte erzielt worden, diese Technik ist allerdings immer noch sehr aufwändig und teuer.



**Abbildung 21.** a) Lithographie nach der pH-Methode: Bei der Oxidation von ThioQ-H<sub>2</sub> werden Protonen freigesetzt, die dazu genutzt werden können, lokale Muster in Filme des pH-empfindlichen Blockcopolymer aus Methylmethacrylat (MMA), *tert*-Butylmethylmethacrylat (TBMA) und Methylacrylsäure (MAA) zu erzeugen. b) Die AFM-Aufnahme des Blockcopolymers MMA-TBMA-MAA (A, links) zeigt die spitzeninduzierten Oberflächenschäden nach wiederholtem Rastern (30 min) einer 500×500-nm<sup>2</sup>-Fläche. Die rechte Oberfläche (B) wurde mit einer ähnlichen Methode beschichtet, wobei die AFM-Spitze während des wiederholten Rasterns zwischen oxidativem und reduktivem Modus umgeschaltet wurde. Die Verstärkung der so hergestellten Muster ist beachtlich.<sup>[129]</sup>

Deshalb bietet sich für diese Aufgabe die Rastersondenlithographie an. Hier sind insbesondere DPN-Techniken gut ausgearbeitet worden, bei denen (biologische) Substanzen relativ schnell auf flache Substrate aufgebracht werden konnten. Ziel der Entwicklung von Multitintensystemen sind – analog zu den bereits durch Mikrokontaktdruck zugänglichen Bauelementen – Anwendungen in der Biosensorik. Trotzdem bleibt das Strukturieren durch Dip-Pen-Lithographie wegen der begrenzten Zugänglichkeit der passenden Tintenkombinationen, der diffusionsbedingten geringen Stabilität der Strukturen und der niedrigeren Schreibgeschwindigkeit eingeschränkt. Die Geschwindigkeit konnte durch die Einführung von Multispitzensystemen deutlich erhöht werden, und man hat dieses Verfahren bei IBM zur Entwicklung von AFM-basierten Speichersystemen genutzt. Durch den parallelen Einsatz von 1024 Spitzen konnten akzeptable Lese- und Schreibgeschwindigkeiten erzielt werden. In Kombination mit automatisierten AFM-Systemen und Probenhalterungen wird das Strukturieren von großen Substratflächen möglich.

Seit einigen Jahren erfreut sich auch die lokale sondenlithographische Oxidation zunehmenden Interesses. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie vergleichsweise geringe apparative Anforderungen stellt. Weitaus wichtiger ist noch, dass einerseits eine große Bandbreite von Substraten ver-

wendet werden kann, während andererseits viele Funktionalisierungswege offen stehen. Die lokale Oxidation kann mit nahezu jeder leitfähigen Probe in hoher Auflösung ausgeführt werden, sogar wenn diese mit dünnen organischen Schichten überzogen ist. Dabei kann sowohl die Probe als auch die Isolatorschicht oxidiert werden, um Änderungen der physikalischen Eigenschaften hervorzurufen. Die Produkte eignen sich gleichermaßen für die positive wie für die negative Entwicklung der Muster durch verschiedene Nassätztechniken. Auf diese Weise wurden eine Reihe von Metallnanodrähten und nanometergroßen elektronischen Systemen hergestellt.

Außer zur Entwicklung durch Ätztechniken kann die lokale Oxidation auch zur chemischen Modifizierung der organischen Schichten genutzt werden. Dadurch können definierte Strukturen von chemischen Funktionalitäten wie Sulfanyl-, Amino- oder Carboxygruppen aufgebracht werden. Hieraus ergibt sich eine große Anzahl von Modifizierungsmöglichkeiten, die neue Wege zu funktionalisierten Nanoarchitekturen auf Oberflächen eröffnen. Mögliche Anwendungen können auf verschiedenen Gebieten erwartet werden: vom definierten Aufbringen biologischer Substanzen wie DNA oder Proteine für Anwendungen in der Sensorik über die Kupplung von Polymerisationsinitiatoren oder katalytisch aktiven Spezies für mechanistische Studien oder die Herstellung von speziellen Beschichtungen bis hin zu intelligenten Polymerbürsten.

*Die Autoren danken dem Dutch Polymer Institute (DPI) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie Dr. Elisabeth Holder für die Hilfe bei der Übersetzung.*

Eingegangen am 26. Mai 2003 [A609]

- [1] C. Macilwain, *Nature* **1999**, *400*, 95–95.
- [2] European Commission IST Programme, R. Compañó, **2000**, [www.cordis.lu/ist/fetnidqf.htm](http://www.cordis.lu/ist/fetnidqf.htm).
- [3] G. Y. Tseng, J. C. Ellenbogen, *Science* **2001**, *294*, 1293–1294.
- [4] T. Appenzeller, *Science* **1991**, *254*, 1300–1311.
- [5] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2001**, S. 1–14.
- [6] C. Hui, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 113–116.
- [7] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1326.
- [8] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612–648.
- [9] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1155–1196.
- [10] R. F. Service, *Science* **2001**, *293*, 782–785.
- [11] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016–3050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892–2926.
- [12] *Einführung in die Lithographie*, Hanns Eggen KG, Hannover, **1968**.
- [13] J. Kohler, *Everything you wanted to know about Printing*, International Paper, [http://www.ippaper.com/gettips\\_pp\\_1\\_history.html](http://www.ippaper.com/gettips_pp_1_history.html).
- [14] W. Chappell, *A Short History of the Printed Word*, Dorset Press, New York, **1970**.
- [15] L. Febvre, H.-J. Martin, *The Coming of the Book*, Verso, London, **1997**.

- [16] S. M. Miller, S. M. Troian, S. Wagner, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, 20, 2320–2327.
- [17] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 153–184.
- [18] H. A. Biebuyck, N. B. Larsen, E. Delamarche, B. Michel, *IBM J. Res. Dev.* **1997**, 41, 159–170.
- [19] R. F. Service, *Science* **2001**, 293, 785–786.
- [20] K. A. Bates, M. Rothschild, T. M. Bloomstein, T. H. Fedynshyn, R. R. Kunz, V. Liberman, M. Switkes, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, 45, 605–614.
- [21] C. Brodsky, J. Byers, W. Conley, R. Hung, S. Yamada, K. Patterson, M. Somervell, B. Trinquet, H. V. Tran, S. Cho, T. Chiba, S.-H. Lin, A. Jamieson, H. Johnson, T. Vander Heyden, C. Grant Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, 18, 3396–3401.
- [22] B. C. Trinquet, T. Chiba, R. J. Hung, C. R. Chambers, M. J. Pinnow, B. P. Osburn, H. V. Tran, J. Wunderlich, Y.-T. Hsieh, B. H. Thomas, G. Shafer, D. D. DesMarteau, W. Conley, C. Grant Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, 20, 531–536.
- [23] L. Karapiperis, C. A. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **1979**, 35, 395–397.
- [24] J. Melngailis, A. A. Mondelli, I. L. Berry, R. Mohondro, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, 16, 927–957.
- [25] F. J. Hohn, *Handbook of Surface Imaging and Visualization*, CRC, London, **1995**, S. 115–129.
- [26] T. R. Groves, D. Pickard, B. Rafferty, N. Crosland, D. Adam, G. Schubert, *Microelectron. Eng.* **2002**, 61–62, 285–293.
- [27] J. P. Spatz, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3507–3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3359–3362.
- [28] A. Götzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, T. Weimann, P. Hinze, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 806–809.
- [29] 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.
- [30] J. P. Spatz, V. Z.-H. Chan, S. Mößmer, F.-M. Kamm, A. Plettl, P. Ziemann, M. Möller, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1827–1832.
- [31] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57–60.
- [32] T. Inoue, *Polym. Blends Handb.* **2002**, 1, 547–576.
- [33] D. Snetivy, G. J. Vancso, *Macromolecules* **1992**, 25, 3320–3322.
- [34] Y. Thomann, J. Suhm, R. Thomann, G. Bar, R.-D. Maier, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1998**, 31, 5441–5449.
- [35] E.-L. Florin, V. T. Moy, H. E. Gaub, *Science* **1994**, 264, 415–417.
- [36] V. T. Moy, E.-L. Florin, H. E. Gaub, *Science* **1994**, 266, 257–259.
- [37] G. U. Lee, L. A. Chrisey, R. J. Colton, *Science* **1994**, 266, 771–773.
- [38] H. Skulason, C. D. Frisbie, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 3096–3104.
- [39] M. Ringger, H. R. Hidber, R. Schlögl, P. Oelhafen, H.-J. Güntherodt, *Appl. Phys. Lett.* **1985**, 46, 832–834.
- [40] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, 344, 524–526.
- [41] R. Neffati, A. Alexeev, S. Saunin, J. C. M. Brokken-Zijp, D. Wouters, S. Schmatloch, U. S. Schubert, J. Loos, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 113–117.
- [42] T.-C. Shen, *Surf. Rev. Lett.* **2000**, 7, 683–688.
- [43] R. M. Nyffenegger, R. M. Penner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1195–1230.
- [44] R. W. Carpick, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1163–1194.
- [45] J. C. Rosa, M. Wendel, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, M. Thomas, H. Kroemer, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2684–2686.
- [46] B. Klehn, U. Kunze, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 3897–3903.
- [47] M. Heyde, K. Rademann, B. Cappella, M. Geuss, H. Sturm, T. Spangenberg, H. Niehus, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 136–141.
- [48] Die Abbildung wurde freundlicherweise von S. N. Saunin, State Research Institute of Physical Problems & NT-MDT, Moskau, **2002**, zur Verfügung gestellt.
- [49] L. T. Hansen, A. Kuhle, A. H. Sorensen, J. Bohr, P. E. Lindelof, *Nanotechnology* **1998**, 9, 337–342.
- [50] T. R. Ramachandran, C. Baur, A. Bugacov, A. Madhukar, B. E. Koel, A. Requicha, C. Gazen, *Nanotechnology* **1998**, 9, 237–245.
- [51] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 3627–3629.
- [52] C. Ritter, M. Heyde, U. D. Schwarz, K. Rademann, *Langmuir* **2002**, 18, 7798–7803.
- [53] J.-F. Liu, S. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, J. Frommer, G.-Y. Liu, *Nano Lett.* **2002**, 2, 937–940.
- [54] J. C. Garno, Y. Yang, N. A. Amro, S. Cruchon-Dupeyrat, S. Chen, G.-Y. Liu, *Nano Lett.* **2003**, 3, 389–395.
- [55] Y. Nakamura, Y. Mera, K. Maeda, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 2668051–2668054.
- [56] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, D. M. Eigler, *Science* **2002**, 298, 1381–1387.
- [57] M. Su, V. P. Dravid, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 4434–4436.
- [58] R. McKendry, W. T. S. Huck, B. Weeks, M. Fiorini, C. Abell, T. Rayment, *Nano Lett.* **2002**, 2, 713–716.
- [59] P. V. Schwartz, *Langmuir* **2002**, 18, 4041–4046.
- [60] R. D. Piner, J. Zhu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, 283, 661–663.
- [61] S. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, 286, 523–525.
- [62] C. A. Mirkin, *MRS Bull.* **2000**, 25, 43–54.
- [63] C. A. Mirkin, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2258–2272.
- [64] S. Hong, J. Zhu, C. A. Mirkin, *Langmuir* **1999**, 15, 7897–7900.
- [65] B. W. Maynor, Y. Li, J. Liu, *Langmuir* **2001**, 17, 2575–2578.
- [66] S. Rozhok, R. Piner, C. A. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 751–757.
- [67] P. E. Sheehan, L. J. Whitman, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 1561041–1561044.
- [68] K.-B. Lee, S.-J. Park, C. A. Mirkin, J. C. Smith, M. Mrksich, *Science* **2002**, 295, 1702–1705.
- [69] L. M. Demers, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3159–3161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3069–3071.
- [70] X. Liu, L. Fu, S. Hong, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 231–234.
- [71] M. Su, X. Liu, S.-Y. Li, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1560–1561.
- [72] Siehe Lit. [61].
- [73] D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 30–46; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 30–45.
- [74] H. J. Mamin, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61, 1003–1005.
- [75] B. D. Terris, S. A. Rishton, H. J. Mamin, R. P. Ried, D. Rugar, *Appl. Phys.* **1998**, 66, S809–S813.
- [76] H. J. Mamin, B. D. Terris, L.-S. Fan, S. Hoen, R. C. Barrett, D. Rugar, *IBM J. Res. Dev.* **1995**, 39, 681–700.
- [77] B. W. Chui, T. D. Stone, T. W. Kenny, H. J. Mamin, B. D. Terris, D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2767–2769.
- [78] R. P. Ried, H. J. Mamin, B. D. Terris, L.-S. Fan, D. Rugar, *J. Microelectromech. Syst.* **1997**, 6, 294–302.
- [79] H. J. Mamin, R. P. Ried, B. D. Terris, D. Rugar, *Proc. IEEE* **1999**, 87, 1014–1027.
- [80] S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **2000**, 288, 1808–1811.
- [81] U. Dürig, G. Cross, M. Despont, U. Drechsler, W. Häberle, M. I. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, P. Vettiger, G. K. Binnig, W. P. King, K. E. Goodson, *Tribol. Lett.* **2000**, 9, 25–32.
- [82] P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, M. I. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. K. Binnig, *IBM J. Res. Dev.* **2000**, 44, 323–340.
- [83] P. Vettiger, G. Binnig, *Sci. Am.* **2003**, Jan., 35–40.
- [84] S. C. Minne, J. D. Adams, G. Yaralioglu, S. R. Manalis, A. Atalar, C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1742–1744.
- [85] M. Lutwyche, C. Andreoli, G. Binnig, J. Brugger, U. Drechsler, W. Häberle, H. Rohrer, H. Rothuizen, P. Vettiger, „Microfabrication and Parallel Operation of 5 × 5 2D AFM Cantilever Array for Data Storage and Imaging“, *Proceedings of the IEEE*

- 11th International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, Heidelberg, **1998**, 8–11.
- [86] M. I. Lutwyche, G. Cross, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. K. Binnig, P. Vettiger, *IEEE International Solid-State Circuits Conference*, San Francisco, **2000**.
- [87] S. C. Minne, P. Flueckiger, H. T. Soh, C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, *13*, 1380–1385.
- [88] T. Akiyama, U. Staufer, N. F. de Rooij, D. Lange, C. Hagleitner, O. Brand, H. Baltes, A. Tonin, H. R. Hidber, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, *18*, 2669–2675.
- [89] J.-B. D. Green, A. Novorodovsky, D. Park, G. U. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1489–1491.
- [90] U. Kleineberg, A. Brechling, M. Sundermann, U. Heinzmann, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 208–212.
- [91] J. Hartwich, M. Sundermann, U. Kleineberg, U. Heinzmann, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144–145*, 538–542.
- [92] M. A. McCord, R. F. W. Pease, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1987**, *5*, 430–433.
- [93] M. A. McCord, R. F. W. Pease, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 293–296.
- [94] R. Wiesendanger, *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *54*, 271–277.
- [95] G. M. Shedd, P. Russell, *Nanotechnology* **1990**, *1*, 67–80.
- [96] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennet, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 2001–2003.
- [97] P. M. Campbell, E. S. Snow, P. J. McMarr, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 749–751.
- [98] M. Yasutake, Y. Ejiri, T. Hattori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L1021–L1023.
- [99] N. Kramer, H. Birk, J. Jorritsma, C. Schönenberger, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1325–1327.
- [100] H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1288–1290.
- [101] H. Sugimura, N. Nakagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 3406–3411.
- [102] C. R. K. Marrian, E. A. Dobsisz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1992**, *10*, 2877–2881.
- [103] A. Majudmar, P. I. Oden, J. P. Carrejo, L. A. Nagahara, J. J. Graham, J. Alexander, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2293–2295.
- [104] C. R. K. Marrian, F. K. Perkins, S. L. Brandow, T. S. Koloski, E. A. Dobisz, J. M. Calvert, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 390–392.
- [105] L. Stockman, G. Neuttiens, C. van Haesendonck, Y. Bruynse-raede, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2935–2937.
- [106] E. S. Snow, P. M. Campbell, *Science* **1995**, *270*, 1639–1641.
- [107] S. C. Minne, H. T. Soh, P. Flueckiger, C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 703–705.
- [108] R. Martel, T. Schmidt, R. L. Sandstrom, P. Avouris, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 1451–1456.
- [109] S. W. Park, H. T. Soh, C. F. Quate, S.-I. Park, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2415–2417.
- [110] M. Tello, F. García, R. García, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 4075–4079.
- [111] R. D. Ramsier, R. M. Ralich, S. F. Lyuksytov, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2820–2822.
- [112] S. J. Ahn, Y. K. Jang, S. A. Kim, H. Lee, *Ultramicroscopy* **2002**, *91*, 171–176.
- [113] Q. Li, J. Zheng, Z. Liu, *Langmuir* **2003**, *19*, 166–171.
- [114] H. Sugimura, T. Hanji, K. Hayashi, O. Takai, *Ultramicroscopy* **2002**, *91*, 221–226.
- [115] H. Sugimura, T. Hanji, K. Hayashi, O. Takai, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 524–526.
- [116] H. Sugimura, O. Takai, N. Nakagiri, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 230–234.
- [117] W. Lee, E. R. Kim, H. Lee, *Langmuir* **2002**, *18*, 8375–8380.
- [118] J. Zhao, K. Uosaki, *Langmuir* **2001**, *17*, 7784–7788.
- [119] M. Rolandi, C. F. Quate, H. Dai, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 191–194.
- [120] S. Liu, R. Maoz, G. Schmid, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1055–1060.
- [121] R. Maoz, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 55–61.
- [122] R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 424–429.
- [123] R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 725–731.
- [124] S. Hoeppener, R. Maoz, S. R. Cohen, L. Chi, H. Fuchs, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1036–1041.
- [125] V. Checknik, R. M. Crooks, C. J. M. Stirling, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1161–1171.
- [126] D. Wouters, U. S. Schubert, *Langmuir* **2003**, *19*, 9033–9038.
- [127] D. Wouters, B. Kösters, U. S. Schubert, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2003**, *44*, 169–170.
- [128] D. Wouters, B. Kösters, U. S. Schubert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [129] D. J. Díaz, J. E. Hudson, G. D. Storrer, H. D. Abruna, N. Sundararajan, C. K. Ober, *Langmuir* **2001**, *17*, 5932–5938.