

**Chemische Photolithographie**

**Oberflächenmodifikation mit orthogonalen photosensitiven Silanen zur sequenziellen chemischen Lithographie und ortsselektiven Partikelabscheidung\*\***

*Aránzazu del Campo, Diana Boos,  
Hans Wolfgang Spiess und Ulrich Jonas\**

Die ortsspezifische Adsorption von Molekülen und mesoskopischen Objekten an prädefinierten Positionen auf festen Oberflächen ist ein Schlüsselschritt in der Fertigungstechnik und eine besondere Herausforderung für viele Anwendungen, wie multifunktionelle Biosensoren und neuartige elektronische, mechanische und photonische Bauelemente. Der Adsorptionsprozess hängt in erheblichem Maße von funktionalen Gruppen an der Oberfläche ab, die über verschiedene Strategien zur Abscheidung von molekularen Schichten (z. B. selbstorganisierten Monoschichten, SAMs) eingeführt werden können. Um die gezielte Anlagerung an vordefinierten Bereichen zu gewährleisten, ist eine chemische Strukturierung dieser Oberflächenschichten mit Mikro- und Nanometerstrukturen notwendig, was als kritischer Prozess in der Bauelementfabrikation gilt und üblicherweise iterative Kombinationen von vielen Strukturierungs- und Oberflächenaktivierungsschritten bedingt.

Aus diesem Grund wurden verschiedene Strukturierungsmethoden entwickelt, darunter Photo- und Elektronenstrahl-

[\*] Dr. A. del Campo,<sup>†</sup> Dr. D. Boos, Prof. Dr. H. W. Spiess, Dr. U. Jonas  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-379-100  
E-mail: jonas@mpip-mainz.mpg.de

[†] Derzeitige Adresse: Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Heisenbergstraße 3, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[\*\*] Wir danken für die großzügige finanzielle Unterstützung durch die  
Europäische Union (Marie-Curie-Forschungsstipendium für A.d.C.,  
Förderkennzeichen HPMF-CT-2000-01063) und durch das Bundes-  
ministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen  
01RC0175–01RC0178). Weiterhin möchten wir uns bei H. J. Menges  
und K. Wendt für die Hilfe bei den Bestrahlungsexperimenten und  
C. G. Bochet für die fruchtbare Diskussion bedanken.



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

Lithographie,<sup>[1]</sup> Mikrokontaktstempeln,<sup>[2]</sup> mechanische Bearbeitung (Zerspanung) im Mikrobereich und einige Varianten der Rastersondenmikroskopie.<sup>[3]</sup> In diesem Zusammenhang kann Licht als ein besonders interessantes Medium zur Herstellung der lateralen Muster dienen, da verschiedenste Methoden zu seiner Erzeugung, Handhabung und gezielten Manipulation existieren, die unterschiedliche Mechanismen der Wechselwirkung von Licht mit molekularen Oberflächenschichten nutzen.

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über fundamentale Photostrukturierungsstrategien mit ausgewählten Literaturbeispielen gegeben werden:

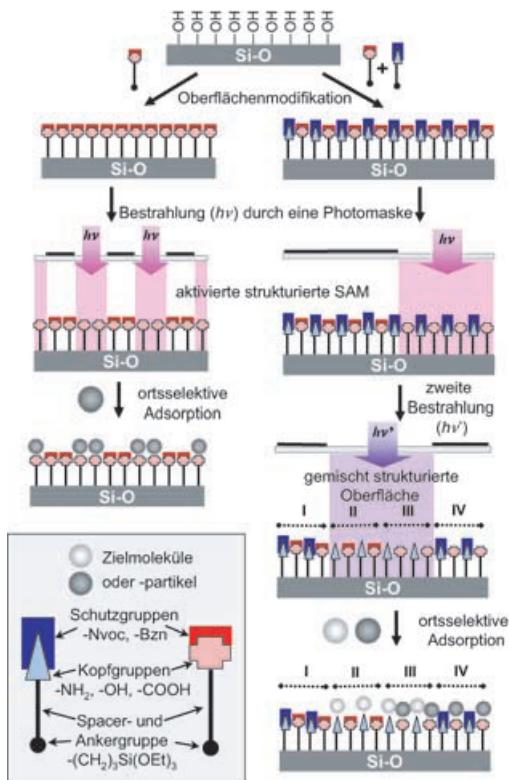
- 1) Die Bestrahlung bei sehr kurzen Wellenlängen (< 250 nm, UV mit hoher Energie) in Gegenwart von Sauerstoff kann zum chemischen Abbau der gesamten molekularen Schicht führen, was für Aryl- und Alkylsilane bei 193 nm gezeigt wurde.<sup>[4]</sup>
- 2) Für spezielle Materialien unter ähnlichen Bestrahlungsbedingungen, oft jedoch größeren Wellenlängen, kann eine spezifische Photokonversion nur der Ankergruppe stattfinden (anstelle einer Zerstörung der gesamten Schicht). Diese Methode wurde für die Photooxidation von Thiolmonoschichten auf Gold zu Sulfonaten angewendet, die wesentlich schwächer an das Substrat anbinden und durch ein zweites Thiol verdrängt werden können.<sup>[5]</sup>
- 3) Anstelle der Photolyse von der Oberfläche konnte auch der entgegengesetzte Prozess der lichtinduzierten Anbindung der Molekülschichten an das Substrat mit Aldehyden und 1-Alkenen auf hydrierten Siliciumoberflächen<sup>[6a]</sup> oder auch durch Photopropfen von Polymerschichten an Benzophenon-modifizierten Silanschichten<sup>[6b]</sup> demonstriert werden.
- 4) Photopolymerisation und Vernetzung von physisorbierten Monomeren kann zu einer permanenten Immobilisierung der Schicht in den bestrahlten Bereichen führen, was durch eine erhöhte mechanische Stabilität und reduzierte Löslichkeit der polymerisierten Spezies bedingt ist. Diese Strukturierungsmethode wurde auf Polydiacetylenlipidschichten angewendet, aus denen anschließend die monomeren Lipide in den unbestrahlten Regionen herausgelöst wurden.<sup>[7]</sup>
- 5) Weiterhin kann die Photoaktivierung einer Oberfläche auch erfolgen, wenn die monoschichtbildenden Moleküle mit einer photosensitiven Gruppe funktionalisiert sind. Dies ist ein besonders interessanter Ansatz, da eine große Zahl von photosensitiven und -reaktiven Spezies bekannt ist, die sich mit vielen verschiedenen funktionellen Gruppen kombinieren lassen.<sup>[8]</sup> Die generelle Vorgehensweise, um Monoschichten mit solchen photosensitiven Substituenten herzustellen, umfasst üblicherweise zwei Schritte: Zuerst werden die oberflächenaktiven Moleküle mit den ungeschützten funktionellen Gruppen auf dem Substrat abgeschieden. Diese funktionellen Gruppen bestimmen die Eigenschaften der neugebildeten Oberfläche, wie Reaktivität, Polarität und Ladung. Im zweiten Schritt werden die photosensitiven Substituenten durch Reaktion mit den funktionellen Oberflächengruppen in die Monoschicht eingeführt.<sup>[9]</sup> Beschränkungen dieser Methode

liegen in der limitierten Kontrolle über den Reaktionsschritt zur Schützung (wobei die Koexistenz von freien und geschützten funktionellen Gruppen vom Umsatz der Oberflächenreaktion abhängt) und der eingeschränkten Auswahl an Komponenten für die Schichtzusammensetzung, da eine Mischung von inkompatiblen funktionellen Gruppen in ihrer freien Form nicht trivial ist.

Eine konsequente Weiterentwicklung basiert auf der Synthese von oberflächenaktiven Molekülen (z. B. Thiolen und Silanen), in denen die photosensitiven Einheiten schon vor der Monoschichtherstellung integriert sind.<sup>[10]</sup> Die daraus hergestellten Oberflächenschichten sind somit intrinsisch geschützt, wie dies hier mit neuartigen Triethoxysilanen gezeigt ist, die lichtempfindliche Nitroveratryl- und Benzoin-Schutzgruppen an terminalen Amino-, Hydroxy- und Carbonsäure-Funktionalitäten tragen.

Diese weiterentwickelte Silanschemie eröffnet attraktive Möglichkeiten, um den Herstellungsprozess von chemisch strukturierten Oberflächen zu vereinfachen. Ein entscheidender Vorteil dieser Methode liegt in der wohldefinierten Chemie mit quantitativer Ausbeute an geschützten Oberflächenfunktionalitäten (was durch die Synthese und Aufreinigung vor der Schichtpräparation erreicht wird) und der vollständigen Kontrolle über den Schichtherstellungsprozess. Eine laterale Strukturierung kann leicht durch direkte Bestrahlung und Entschützung der Silanschicht durch eine Maske erfolgen, wie dies in der Standard-Photolithographie durchgeführt wird. Daher sind keine zusätzlichen Investitionen zur Implementierung in gängige industrielle Prozesse notwendig, und weitere Bearbeitungsschritte (wie die Entwicklung und Entfernung des Photoresists) können reduziert werden. Ferner lassen sich in einem Schritt gemischte Oberflächenschichten herstellen, die verschiedene Typen von funktionellen Gruppen tragen (die in ihrer freien Form möglicherweise inkompatibel sind und Reaktionen, Phasen-separationen oder Salzbildung bewirken) oder unterschiedliche Schutzgruppen enthalten, die unabhängig voneinander durch ihre spezifische Entschützungswellenlänge adressiert werden können (entsprechend dem Orthogonalitätsprinzip, siehe Abbildung 1).<sup>[11]</sup> Die Oberflächendichte der freien funktionellen Gruppen kann in geeigneter Weise durch die Bestrahlungszeit und -intensität während der Entschützungsreaktion eingestellt werden, welche die Schutzgruppe abspalten und die ursprüngliche Aktivität der funktionellen Gruppe wiederherstellt.<sup>[9b]</sup> Eine weitere chemische Modifikation oder spezifische Adsorption von Zielstrukturen ist an den entschützten Funktionalitäten in den bestrahlten Bereichen möglich. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Das Prinzip der Orthogonalität definiert sich als die Option, jeweils eine bestimmte Art von Schutzgruppe in Gegenwart anderer in beliebiger chronologischer Abfolge selektiv zu entfernen, ohne dabei die anderen Gruppen zu beeinträchtigen. Damit ist Orthogonalität eine grundsätzliche Herausforderung, aber auch ein entscheidender Vorzug der Schutzgruppenchemie. Im Fall der photosensitiven Schutzgruppen bedingt eine individuelle Adressierbarkeit spezifische Unterschiede in der Empfindlichkeit gegenüber selek-

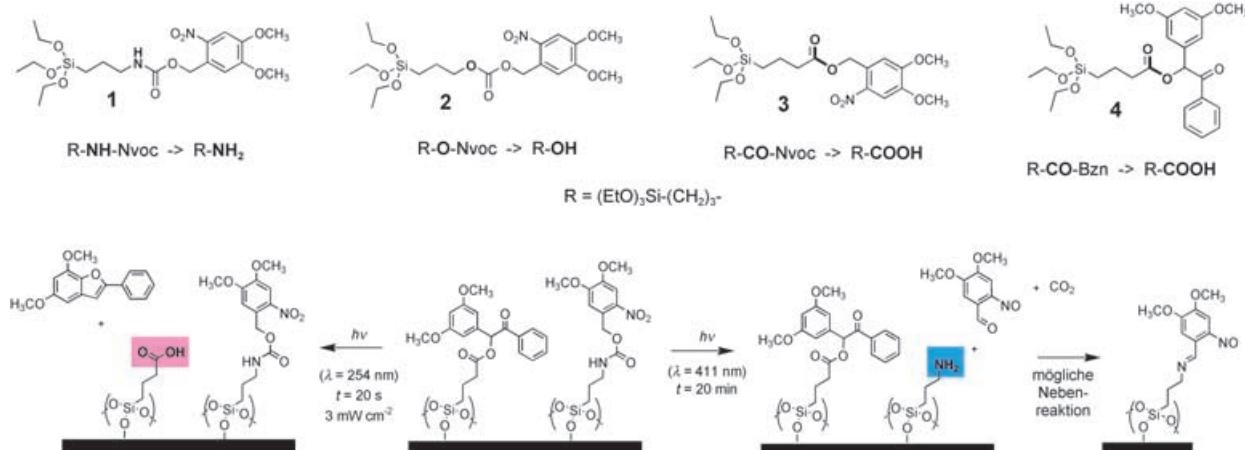


**Abbildung 1.** Oberflächenmodifikation und direkte Monoschichtstrukturierung mit photosensitiven Silanen. Links: Bildung einer homogenen Monoschicht durch Chemisorption eines photosensitiven Silans. Ausgewählte Bereiche der Monoschicht werden durch Bestrahlung mit einer Photomaske aktiviert, wobei funktionelle Gruppen freigesetzt werden. Rechts: Simultane Coadsorption von zwei verschiedenen Silanen (mit unterschiedlichen Funktionalitäten und orthogonalen Schutzgruppen) führt zu gemischten Monoschichten. Der jeweilige Schutzgruppentyp kann in zwei Entschützungsschritten durch Bestrahlung bei seiner entsprechenden Wellenlänge ( $h\nu$  und  $h\nu'$ ) individuell adressiert werden, was zu vier chemisch verschiedenen Oberflächentypen führt: I) unbestrahlte, voll geschützte Region, II) nur eine funktionelle Gruppe (A) aktiviert, III) beide funktionellen Gruppen entschützt, IV) nur die zweite Gruppe (B) ist freigesetzt. In den entschützten Regionen kann eine Adsorption und chemische Modifikation für die jeweilige Funktionalität individuell erfolgen. Nvoc = Nitroveratryl, Bzn = Benzoin.

tiven Wellenlängen und Intensitäten, was kürzlich von Bochet et al. für Nitroveratryl- und Benzoin-Derivate in Lösung gezeigt wurde.<sup>[11]</sup> Unter den beschriebenen Photoschutzgruppen sind 3,5-Dimethoxybenzoinester für ihre leichte Spaltbarkeit bei niedrigen Bestrahlungsintensitäten und Wellenlängen unter 300 nm bekannt, während die weniger reaktiven Nitroveratryl-Derivate bei wesentlich größeren Wellenlängen (bis zu 420 nm) abspalten.<sup>[13]</sup>

Um das Orthogonalitätskonzept basierend auf unserer Erfahrung mit dem Nvoc-geschützten Aminosilan **1** von Lösung auf Festkörperoberflächen zu übertragen und zu erweitern (Abbildung 1, rechts), wurden die photogeschützten Triethoxysilane mit terminalen Amino- (**1**), Hydroxy- (**2**) und Carbonsäuregruppen (**3**, **4**) synthetisiert, die Nitroveratryloxycarbonyl- (NH-Nvoc für **1**-NH<sub>2</sub>; O-Nvoc **2**-OH; CO-Nvoc **3**-COOH)<sup>[14]</sup> und 3,5-Dimethoxybenzoin-Substituenten (CO-Bzn für **4**-COOH) entsprechend Schema 1 tragen. Im ersten Schritt der Synthese erfolgte die Anbindung der Photoschutzgruppe an das entsprechend funktionalisierte 1-Alken nach bekannten Kupplungsvorschriften, anschließend wurde die Triethoxysilyl-Ankergruppe durch Hydrosilylierung eingeführt.<sup>[15]</sup> Die Triethoxysilyl-Ankergruppe wurde gewählt, weil sie die Ausbildung einer dichten Monoschicht über die drei Alkoxyvalenzen ermöglicht, gleichzeitig aber eine relativ geringe Reaktivität aufweist (im Vergleich zu Chorsilanen), was die Handhabung dieser Verbindungen unter normalen Laborbedingungen erleichtert (es wird keine Inertgasatmosphäre benötigt). Zusätzlich ist die Silanankergruppe besonders attraktiv für die Modifizierung einer großen Reihe technologisch relevanter Materialien, z.B. Siliciumdioxid (SiOH-Gruppen auf Glas, Quarz und oxidierten Siliciumwafern) und anderer oxidischer Oberflächen (z.B. ITO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> und oxidierte Polymeroberflächen).

Während des Oberflächenmodifizierungsprozesses laufen zwei Reaktionstypen simultan ab. Zuerst hydrolyseren die Trialkoxysilylgruppen zu den hochreaktiven Silanoleinheiten, die in einem zweiten Schritt untereinander und mit freien OH-Gruppen an der Oberfläche kondensieren, um stabile Si-O-Si-Bindungen zu bilden. In dieser Reaktionssequenz kon-



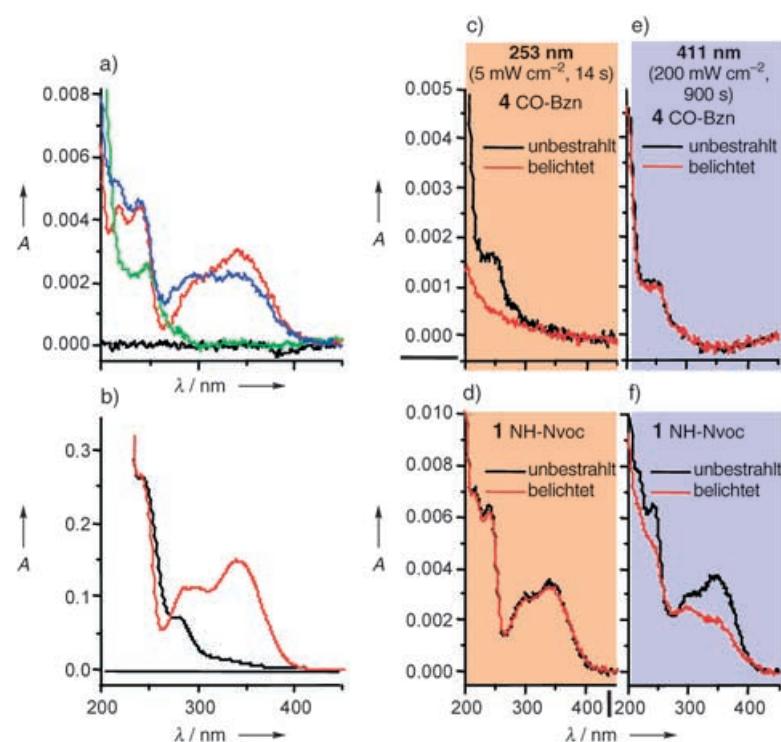
**Schema 1.** Chemische Strukturen der photogeschützten Triethoxysilane, die in dieser Studie synthetisiert und verwendet wurden. Die selektive Entschützung der Amino- (blau, für NH-Nvoc **1**) und der Carbonsäurefunktion (rot, für CO-Bzn **4**) ist für eine gemischte Monoschicht gezeigt. Eine mögliche Nebenreaktion zwischen der freigesetzten Aminogruppe und dem Benzaldehydfragment führt eventuell zu einem Imin.

kurriert die Oligomerisierung zu 1D-, 2D- und 3D-Strukturen mit der kovalenten Anbindung an die Oberfläche, was bei der Reaktionsführung besonders berücksichtigt werden muss. Eine ausgeprägte Oligomerisierung kann zu größeren 3D-Aggregaten führen, woraus letztlich eine erhebliche Oberflächenrauigkeit resultiert.<sup>[18b]</sup> Das Fortschreiten dieser Reaktionen und konsequenterweise die Eigenschaften der gebildeten Oberflächenschichten hängen entscheidend von den experimentellen Parametern, wie Lösungsmitteltyp, Temperatur und Reaktionsdauer, wie auch vom Katalysator und der Organosilankonzentration ab. Es konnte gezeigt werden, dass sich durch Tempern der modifizierten Substrate nach Silanisierung bei erhöhter Temperatur die Stabilität der Silanschichten durch kovalente Vernetzung der freien Silanolgruppen weiter erhöht.

Die synthetisierten Silane wurden aus Lösung unter jeweils optimierten Prähydrolyse- und Oberflächenreaktionsbedingungen an Quarzsubstrate und Siliciumwafer chemisorbiert, um homogene und ebene Oberflächenschichten zu erhalten.<sup>[10a,15]</sup> Die flache Schichttopographie ließ sich durch AFM-Messungen nachweisen (die durchschnittliche Rauigkeit der Silanschicht entspricht dem freien Substrat, rms ca. 0.4 nm über einige  $10^4$  nm<sup>2</sup>). Die Schichtdicke aus Ellipsometriemessungen lag im Bereich von 1–2 nm ( $\pm 0.5$  nm), und der fortschreitende Kontaktwinkel mit Wasser betrug etwa 65–70° ( $\pm 2^\circ$ ) für die Nvoc-Oberflächen (**1**, **2** und **3**) und 56° ( $\pm 2^\circ$ ) für die CO-Bzn(**4**)-Schicht (für die freie Silicaoberfläche ca. 0°). Nach der Bestrahlung fiel der Wasserkontaktwinkel um 10–20° ( $\pm 5^\circ$ ), was auf die Freisetzung von polaren funktionellen Gruppen hinwies; die ellipsometrische Filmdicke reduzierte sich ebenfalls leicht um 0.2–0.5 nm (innerhalb des Fehlerbereichs).

Die Existenz der Photoschutzgruppe in den Oberflächenschichten konnte auch durch ihre charakteristische Chromophorabsorption in der UV/Vis-spektroskopischen Analyse der silanisierten Quarzsubstrate nachgewiesen werden. Dies ist in Abbildung 2a für Substrate demonstriert, die jeweils mit Silan **1** (charakteristische Absorption der NH-Nvoc-Gruppe, rote Kurve), mit Silan **4** (CO-Bzn-Gruppe, grüne Kurve) und mit einer äquimolaren Mischung beider Komponenten (blaue Kurve) modifiziert wurden. Diese spektroskopischen Profile sind identisch für die entsprechenden Silane in Lösung (Abbildung 2b). Die Koexistenz beider Chromophore (Nvoc und Bzn) in der Mischschicht bestätigt die Tatsache, dass Kombinationen von verschiedenen Funktionalitäten und Schutzgruppen durch einen einzigen Chemisorptionsschritt möglich sind, was auch zuvor schon für das NH-Nvoc-Silan und ein quartäres Ammoniumsilan gezeigt werden konnte.<sup>[10a]</sup>

Ein mögliches Problem bei der Coadsorption von verschiedenen Silanen aus einer Mischung in Lösung resultiert aus einer eventuellen Abweichung der relativen Silanverhältnisse im adsorbierten Zustand und in Lösung. Aus den



**Abbildung 2.** a) UV/Vis-Spektren von Quarzsubstraten, die mit den Silanen **1** (Nvoc-geschützt; rot), **4** (Bzn-geschützt; grün) und einer binären Mischung beider Silane (blau) modifiziert wurden; nichtmodifiziertes Substrat in Schwarz. b) UV/Vis-Spektren von **1** und **4** in THF-Lösung mit der langwellig sichtbaren Absorptionsbande für **4**. c, d) Die Absorption der Schicht von CO-Bzn (**4**) fällt durch Bestrahlung bei 253 nm ab (c), während die Absorption der Schicht von NH-Nvoc (**1**) bei dieser Wellenlänge stabil bleibt (d). e, f) Bei der Bestrahlung bei 411 nm bleibt die Schicht von CO-Bzn (**4**) stabil (e), jedoch wird NH-Nvoc (**1**) gespalten (f).

relativen UV-Adsorptionsintensitäten der Einzelkomponenten **1**, **4** und der Mischschicht (Abbildung 2a) und der Annahme isotroper Chromophororientierung in der ungeordneten Silanschicht kann eine äquimolare Coadsorption abgeleitet werden. Die unterschiedlichen Absorptionsmaxima der Nvoc- ( $\lambda_{\text{max}}$  über 300 nm, jenseits von 400 nm abfallend) und Bzn-Schutzgruppen ( $\lambda_{\text{max}}$  unterhalb 300 nm, erstreckt sich bis 380 nm) erklären deren spezifische Wellenlängenempfindlichkeit im Entschützungsprozess. Tatsächlich führt eine Bestrahlung von 14 s bei 254 nm ( $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ) fast quantitativ zur Spaltung der Bzn-Gruppe in **4** (siehe Abbildung 2c), während die NH-Nvoc-Schicht unter identischen Bedingungen vollständig stabil ist (Abbildung 2d).<sup>[16]</sup> Die Nvoc-Gruppe kann effektiv an ihrem Absorptionsmaximum um 365 nm photolysiert werden, wobei jedoch auch das Bzn-Derivat **4** bei dieser Wellenlänge fragmentiert (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen für eine detailliertere kinetische Analyse). Diese Instabilität der Bzn-Gruppe bei 365 nm ist möglicherweise eine Konsequenz der schwachen Absorptionsbande, die sich im Lösungsspektrum bis zu 380 nm erstreckt (Abbildung 2b). Im Unterschied hierzu führt eine Bestrahlung bei 411 nm zu einer erheblichen Abnahme des Nvoc-Chromophors in der Schicht **1** (Abbildung 2f), während die CO-Bzn-Schicht intakt bleibt (Abbildung 2e, siehe auch Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Diese Resultate illustrieren deutlich die Möglich-

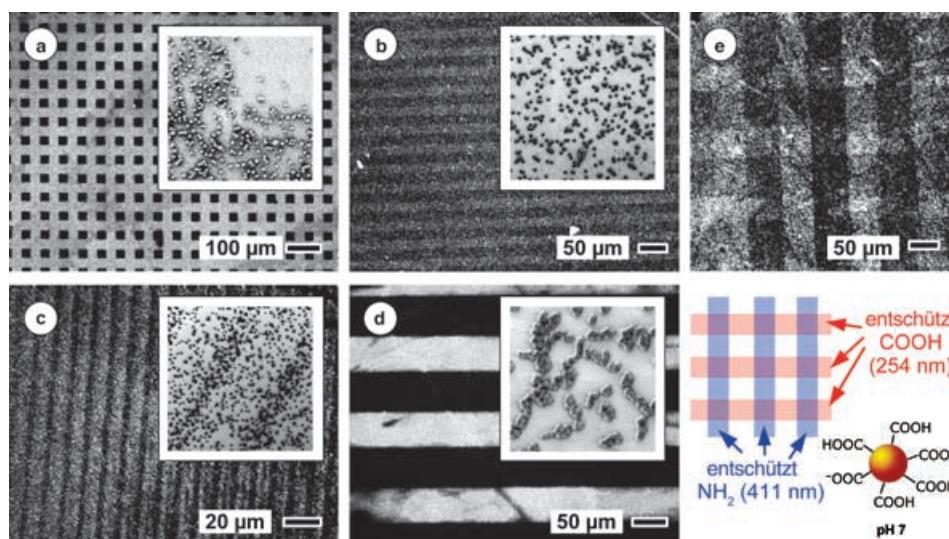
keit einer orthogonalen Entschützung an der Substratoberfläche.

Eine genauere Analyse der Photospaltungsreaktion zeigt, dass die relative Chromophorintensität im Nvoc-geschützten Amin **1** selbst in Gegenwart eines Carbonylfängers nie unter 40–50% fällt.<sup>[17]</sup> Andererseits können unter identischen Bedingungen der Nvoc-geschützte Alkohol **2** und die Carbonsäure **3** fast quantitativ gespalten werden. Dieses außergewöhnliche Verhalten lässt sich durch eine Iminbildung zwischen dem Benzaldehydfragment und der primären Aminogruppe an der Oberfläche als Nebenreaktion nach der Photolyse erklären (Schema 1), die für **2** und **3** nicht möglich ist. Das Resultat weist auf einen diffusionskontrollierten Prozess an der Substratoberfläche hin, bei dem die Separation der Photofragmente (im Vergleich zur Iminbildung) aufgrund der zweidimensionalen Beschränkung durch die Festkörperoberfläche verlangsamt ist.

Wenn die Bestrahlung des Substrats durch eine Maske erfolgt, wird ein Muster aus aktivierte und inaktiven Bereichen entsprechend der Maskengeometrie erzeugt. Der resultierende chemische Kontrast zwischen belichteten und unbestrahlten Regionen kann dazu genutzt werden, einen Anlagerungsprozess von spezifischen Zielstrukturen (z. B. Kolloidpartikeln<sup>[10a,18]</sup> oder Fluoreszenzfarbstoffen, siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen) auf den aktivierte Flächen zu steuern. Abbildung 3 zeigt die ortsselektive Anlagerungsstruktur carboxylierter Poly(butylmethacrylat)(PBMA)-Kolloide<sup>[18a]</sup> nach photolytischer Strukturierung der Oberflächengruppen von Substraten, die jeweils mit den Silanen **1** (a, NH-Nvoc/NH<sub>2</sub>), **2** (b, O-Nvoc/-OH), **3** (c, CO-Nvoc/-COOH) und **4** (d, CO-Bzn/-COOH) modifiziert wurden.<sup>[15]</sup> Der Kontrast in den Bildern eines optischen Mikroskops (Dunkelfeldmodus) resultiert aus der unterschiedlichen Partikelbelegungsdichte, die in den hellen Bereichen höher ist. Auf der freien Aminooberfläche der

bestrahlten Schicht **1** findet sich eine relativ hohe Partikel-dichte von  $3.5(\pm 0.5)$  Partikeln pro  $\mu\text{m}^2$ , während auf den unbelichteten Regionen praktisch keine Partikel adsorbieren. Dies korreliert mit Ergebnissen, die durch direkte Funktionalisierung mit einem Aminopropylsilan erhalten wurden.<sup>[10a]</sup> Der Anlagerungsprozess wird primär durch starke elektrostatische Anziehung zwischen den partiell protonierten und positiv geladenen Aminogruppen auf dem Substrat und den teilweise deprotonierten und negativ geladenen Carboxylatfunktionen auf den Latexpartikeln getrieben. Die einzelnen Partikel sind auf der NH<sub>2</sub>-Oberfläche durch starke Abstoßung zwischen den gleichsinnig geladenen Kolloiden voneinander separiert, was bei höherer Auflösung im SEM sichtbar ist (siehe Ausschnitt in Abbildung 3a). Auf der hydroxymodifizierten Oberfläche der bestrahlten Schicht **2** ist die Affinität der Partikel offensichtlich geringer, und es wird eine niedrigere Belegungsdichte der individuell verteilten Kolloide (1.7 Partikel pro  $\mu\text{m}^2$ ) neben unspezifischer Adsorption in den unbestrahlten Bereichen (1.3 Partikel pro  $\mu\text{m}^2$ ) beobachtet. In diesem Fall wird der Adsorptionsprozess wohl hauptsächlich durch polare Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbildung zwischen den OH- und COOH-Gruppen getrieben.

Überraschenderweise wurde auf den COOH-Oberflächen der belichteten Schichten **3** und **4** eine relativ starke Kolloidabsorption (4.1/1.4 Partikel pro  $\mu\text{m}^2$  für bestrahlte/nichtbestrahlte Schicht **3**; 8.5/1.2 Partikel pro  $\mu\text{m}^2$  für **4**) und eine erhebliche Partikelaggregation gefunden (erkennbar in der höheren Auflösung des SEM, Abbildung 3d). Dies widerspricht ersten Erwartungen, wonach sich die Carboxylfunktionen auf den Partikeln und der Substratoberfläche elektrostatisch abstoßen sollten. In der Tat wird keine Partikeladsorption erreicht, wenn anstelle der Pufferlösung als suspendierendes Medium reines Wasser verwendet wird, was die wichtige Rolle der Ladungsabschirmung durch Salz



**Abbildung 3.** Bilder eines optischen Mikroskops (Dunkelfeld) von Anlagerungsstrukturen carboxylierter PBMA-Partikel (Durchmesser 183 nm), die aus wässriger Suspension bei pH 7 auf maskenbestrahlte Silanschichten von a) **1** (NH-Nvoc/NH<sub>2</sub>), b) **2** (O-Nvoc/-OH), c) **3** (CO-Nvoc/-COOH) und d) **4** (CO-Bzn/-COOH) adsorbiert wurden. Die Detailbilder zeigen SEM-Aufnahmen mit einzelnen Partikeln bei höherer Vergrößerung (Bildbreite ca. 5  $\mu\text{m}$ ). Bild (e) zeigt die Kolloidanlagerungsstruktur auf einer Mischschicht von **1** und **4**, die bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen (254 und 411 nm) mit einer um 90° rotierten Streifenmaske belichtet wurde, entsprechend dem darunter befindlichen Farbschema.

deutlich macht. Kolloidabsorption auf einer Mischschicht von **1** und **4** im Anschluss an eine Bestrahlung durch eine Streifenmaske, zuerst bei 254 nm (CO-Bzn entschützt) und anschließend bei 411 nm mit der um 90° gedrehten Maske (NH-Nvoc entschützt), führt zu dem in Abbildung 3e gezeigten Rechteckmuster, in dem die Partikeldichte von der aktivierte funktionellen Gruppe und der Bestrahlungsdosis abhängt (höchste Partikeldichte in den Kreuzungspunkten).

Zur Partikelorganisation wurden verschiedene andere Methoden beschrieben,<sup>[19]</sup> wobei ein bemerkenswertes Beispiel zur orthogonalen Partikelabscheidung auf der DNA-gestützten spezifischen Erkennung zwischen DNA-modifizierten Stellen auf einem Substrat und DNA-markierten Partikeln beruht.<sup>[20]</sup> Diese Methode konnte erfolgreich für zwei unterschiedliche Arten von Partikeln gezeigt werden,<sup>[20b]</sup> dazu bedarf es jedoch der spezifischen DNA-Markierung sowohl des Substrats als auch der jeweiligen Partikel. Der Vorteil der hier vorgestellten Methode beruht auf der Tatsache, dass durch einen einfachen Silanisierungsprozess eine Mischung von geschützten Funktionalitäten eingeführt werden kann und die Strukturierung über eine gewöhnliche photolithographische Bestrahlung erfolgt, sodass die Partikel nicht aufwändig mit komplementären Erkennungseinheiten modifiziert werden müssen (neben den funktionellen Oberflächengruppen, die während der Partikelsynthese eingeführt werden).

Zusammenfassend ermöglichen die hier vorgestellten neuen Silane eine direkte Monoschichtlithographie und die Einführung von funktionellen Oberflächengruppen, was durch einfache Silanisierung nicht möglich ist (OH- und COOH-Funktionen sind mit der Triethoxysilyl-Ankergruppe nicht kompatibel). Komplexe Kombinationen von unterschiedlichen Funktionalitäten und Schutzgruppen können somit durch simultane Coadsorption aus den entsprechenden Silanmischungen erhalten werden, was hier mit orthogonaler Aktivierung von NH-Nvoc (**1**) und CO-Bzn (**4**) gezeigt wurde. Eine spezifische Kolloidanlagerung ist auf den photoaktivierten Regionen möglich und wird durch die freien Oberflächenfunktionalitäten vermittelt. Weitere Experimente zielen momentan auf die selektive Immobilisierung von DNA-Fragmenten an den photostrukturierten Mischschichten (relevant für Biochip-Anwendungen) und die Erweiterung der Bzn-Gruppe auf andere Funktionalitäten.

Eingegangen am 11. Januar 2005,  
veränderte Fassung am 11. April 2005  
Online veröffentlicht am 1. Juli 2005

**Stichwörter:** Monoschichten · Oberflächenchemie · Photolithographie · Silane

- [1] a) G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1801–1821; b) P. M. Mendes, J. A. Preece, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 236–248.
- [2] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568–594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575.
- [3] a) R. M. Nyffenegger, R. M. Penner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1195–1230; b) S. Krämer, R. R. Fuhrer, C. B. Gorman, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4367–4418.

- [4] C. S. Dulcey, J. H. Georger, Jr., V. Krauthamer, D. A. Stenger, T. L. Fare, J. M. Calvert, *Science* **1991**, *252*, 551–554.
- [5] M. J. Tarlov, D. R. F. Burgess, Jr., G. Gillen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5305–5306.
- [6] a) F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2651–2654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2462–2464; b) O. Prucker, C. A. Naumann, J. Ruehe, W. Knoll, C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8766–8770.
- [7] K. Morigaki, T. Baumgart, U. Jonas, A. Offenhäusser, W. Knoll, *Langmuir* **2002**, *18*, 4082–4089.
- [8] a) V. N. R. Pillai, *Synthesis* **1980**, *1*, 1–26; b) A. S. Blawas, W. M. Reichert, *Biomaterials* **1998**, *19*, 595–609; c) C. G. Bochet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 125–142.
- [9] a) S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. C. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu, D. Solas, *Science* **1991**, *251*, 767–771; b) G. H. McGall, A. D. Barone, M. Diggelmann, S. P. A. Fodor, E. Gentalen, N. Hgo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5081–5090; c) T. Vossmeyer, S. Jia, E. Delonno, M. R. Diehl, S.-H. Kim, X. Peng, A. P. Alivisatos, J. R. Heath, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 3664–3670; d) G. Elender, M. Kühner, E. Sackmann, *Biosens. Bioelectron.* **1996**, *11*, 565–577.
- [10] a) U. Jonas, A. del Campo, C. Krüger, G. Glasser, D. Boos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5034–5039; b) B. Zhao, J. S. Moore, D. J. Beebe, *Langmuir* **2003**, *19*, 1873–1879; c) K. Lee, F. Pan, G. T. Carroll, N. J. Turro, J. T. Koberstein, *Langmuir* **2004**, *20*, 1812–1818; d) D. Ryan, B. A. Parviz, V. Linder, V. Semetey, S. K. Sia, J. Su, M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2004**, *20*, 9080–9088.
- [11] a) C. G. Bochet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2140–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2071–2073; b) A. Blanc, C. G. Bochet, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5567–5577.
- [12] a) G. Papageorgiou, J. E. T. Corrie, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3917–3932; b) R. S. Rock, S. I. Chan, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1526–1529.
- [13] M. Kessler, R. Glatthar, B. Giese, C. G. Bochet, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1179–1181.
- [14] Im Molekül **3** ist die Nitroveratrylgruppe über eine Esterbindung direkt mit der Carbonsäurefunktion verbunden (ohne die Oxy carbonyleinheit), sie wird hier jedoch einfach als CO-Nvoc bezeichnet.
- [15] Siehe Hintergrundinformationen zu Details.
- [16] In Analogie zu den bestrahlten Silanen wurde ein zusätzlicher Waschschritt mit unbelichteten Referenzsubstraten durchgeführt, um eventuelle Intensitätsverluste durch simples Entfernen der Silanschicht im Waschprozess zu identifizieren und zu berücksichtigen. Alle Absorptionswerte blieben nach dieser Prozedur konstant, was die außerordentliche Stabilität dieser Silanschichten bestätigt.
- [17] Während der Bestrahlung war das Substrat mit einem dünnen Methanolfilm und einem Quarzplättchen bedeckt, um das Lösen der generierten Schutzgruppenfragmente zu ermöglichen. Im Falle des Nvoc-geschützten Amins **1** wurde als Carbonylfänger eine 55 mM Semicarbazidhydrochloridlösung in Methanol zugesetzt, um den photogenierten Benzaldehyd abzufangen und eine mögliche Iminbildung mit der freien Aminooberfläche zu verhindern (Schema 1).
- [18] a) C. Krüger, U. Jonas, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *252*, 331–338; b) U. Jonas, C. Krüger, *J. Supramol. Chem.* **2002**, *2*, 255–270.
- [19] a) „Self-Organization of Colloidal Nanoparticles“: J. Dutta, H. Hofmann in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Hrsg.: H. S. Nalwa), American Scientific, Stevenson Ranch, **2004**, *9*, S. 617–639; b) „Colloidal Micro- and Nanostructures Assembled at Patterned Surfaces“: A. del Campo, A. S. Duwez, C. A. Fustin, U. Jonas in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Hrsg.: J. A. Schwarz, C. Contescu, K. Putyera), Marcel Dekker, New York, **2004**, S. 725–738.

- [20] a) S. Esener, D. Hartmann, S. Güner, C. Fan, M. Heller, J. Cable, *Proc. Spatial Light Modulators. Topical Meeting. OSA Trends in Optics and Photonics Series* **1997**, *14*, 65–68; b) L. M. Demers, S.-J. Park, T. A. Taton, Z. Li, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3161–3163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3071–3073; c) R. Bashir, *Superlattices Microstruct.* **2001**, *29*, 1–16.