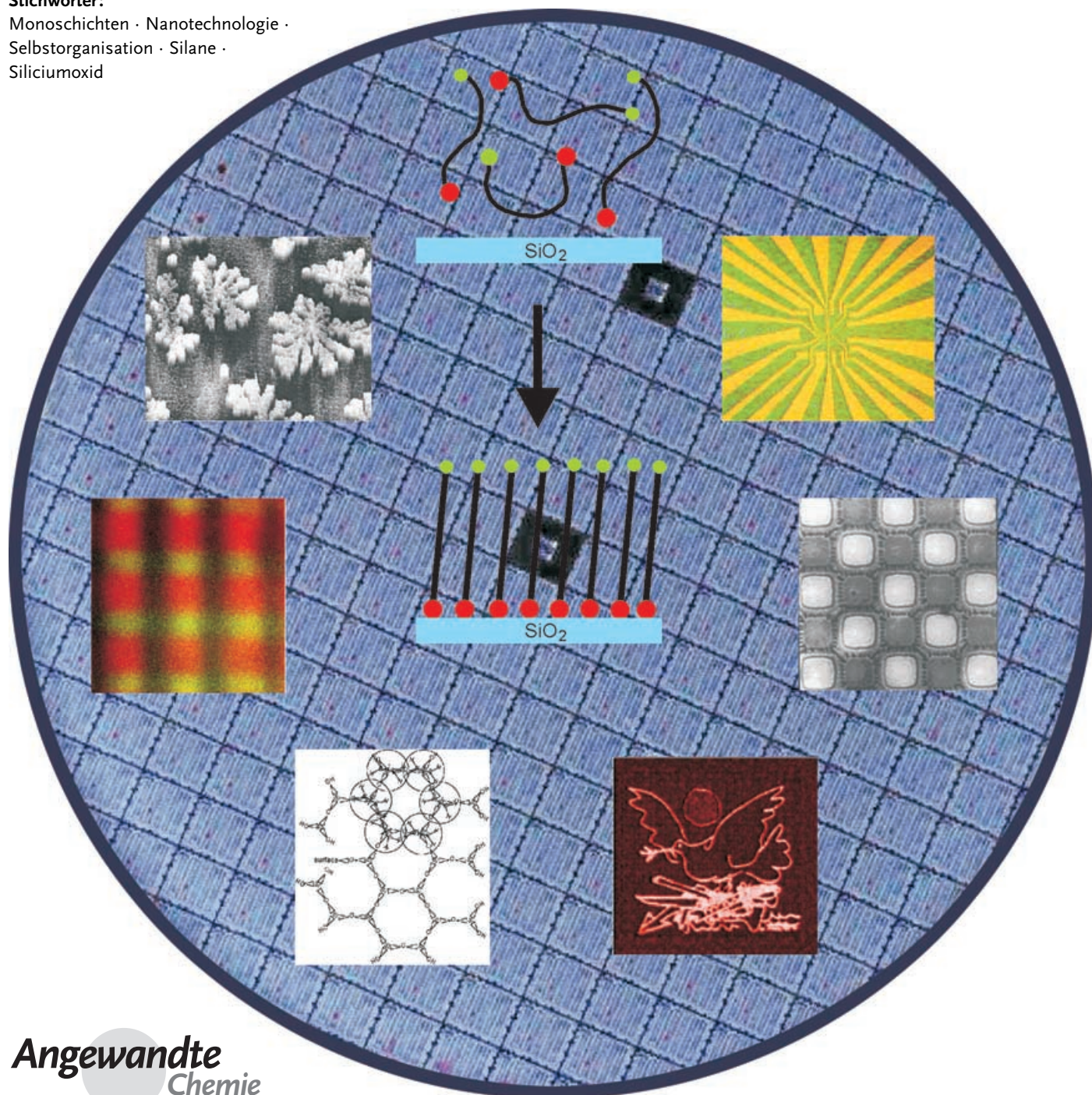


Gestaltung der Siliciumoxidoberfläche durch selbstorganisierte Monoschichten

Steffen Onclin, Bart Jan Ravoo* und David N. Reinhoudt*

Stichwörter:

Monoschichten · Nanotechnologie · Selbstorganisation · Silane · Siliciumoxid



Nur wenige Nanometer dicke molekulare Monoschichten können die Eigenschaften von Oberflächen vollkommen verändern. Die Herstellung dieser molekularen Monoschichten kann leicht durch die Langmuir-Blodgett-Methode oder durch chemische Adsorption (Chemisorption) an Metall- und Oxidoberflächen erfolgen. Dieser Aufsatz konzentriert sich auf chemisorbierte selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) als Plattformen für die Funktionalisierung von Siliciumoxidoberflächen. Die Organisation von Molekülen und molekularen Aufbauten auf Siliciumoxid wird in der „Bottom-Up“-Nanofabrikation einen außerordentlichen Platz einnehmen und könnte Gebiete wie die Nanoelektronik und die Biotechnologie in naher Zukunft revolutionieren. In den letzten Jahren wurden selbstorganisierte Monoschichten auf Siliciumoxid so weit entwickelt und mit verschiedenen lithographischen Methoden kombiniert, dass neue Nanofabrikationsstrategien und biologische Arrays entwickelt werden können. Will man Fortschritte auf dem Weg von der Bildung zweidimensionaler Muster hin zur dreidimensionalen Fabrikation erzielen, ist die Kontrolle von Oberflächeneigenschaften im Nanometerbereich von größter Bedeutung.

1. Einleitung

Der Ausdruck „selbstorganisierende Monoschichten“ wurde 1983 in einem anonymen Bericht der Zeitschrift *New Scientist* geprägt,^[1] in dem die Arbeit von Lucy Netzer und Jacob Sagiv an der chemisch kontrollierten Schicht-für-Schicht-Selbstorganisation von Organosilan-Multischichtfilmen beschrieben wurde.^[2] Die Selbstorganisation von Adsorbaten an geeigneten Oberflächen ist seit 1946 bekannt, als Zisman et al. von der Bildung monomolekularer Filme aus langkettigen Kohlenwasserstoffen mit polaren Endgruppen auf einer Reihe von polaren Oberflächen berichteten.^[3,4] Obwohl diese Filme extrem dünn sind (typischerweise ca. 2 nm), können sie die Eigenschaften einer Oberfläche völlig verändern. Die Vielseitigkeit solcher adsorbierten Monoschichten wurde allerdings nicht wahrgenommen, bis 1978 Polymeropoulos und Sagiv ihre mögliche Anwendung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit zwischen zwei Metalloberflächen vorhersagten.^[5] Im Jahre 1980 veröffentlichte Sagiv den ersten Artikel zur Bildung wohldefinierter Organosilan-Monoschichten auf SiO₂^[6] über direkte Adsorption (d.h. Selbstorganisation) aus der Lösung.

Selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) sind hochgeordnete zweidimensionale Strukturen, die sich spontan auf vielen unterschiedlichen Oberflächen bilden. Eine Reihe von Aufsätzen ist diesem Thema gewidmet.^[7–10] Die bekanntesten Adsorbat/Substrat-Kombinationen bestehen aus Alkylsilanen an Oxidoberflächen^[6] und schwefelhaltigen Molekülen an Gold.^[11] Die zweite Kombination erlangte, vermutlich wegen der einfachen Herstellung, die größte Aufmerksamkeit, allerdings haben Alkylsilan-Monoschichten an Oxidoberflächen wie der von SiO₂ einige vorteilhafte Eigenschaften: Durch die Bil-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6439
2. Selbstorganisierte Monoschichten auf Siliciumoxid	6440
3. Chemische Vielfalt selbstorganisierter Monoschichten auf Siliciumoxid	6444
4. Gestaltung von Siliciumoxid-Oberflächen durch selbstorganisierte Monoschichten	6449
5. Zusammenfassung und Ausblick	6457

dung kovalenter Bindungen zwischen Alkylsilanen und der Oberfläche während des Organisationsprozesses weisen sie eine einzigartige Stabilität auf, die eine leichte Handhabung sowie umfangreiche weitere Modifi-

zierungen ermöglicht, ohne dass dabei die Monoschicht zerstört wird. Darüber hinaus sind diese SAMs mit der Siliciumtechnologie kompatibel und erlauben die Verwendung optischer Techniken wie der Fluoreszenzspektroskopie als Detektionsmethoden.

Seit der Pionierarbeit von Sagiv et al. in den 1980er Jahren^[2,6,12–19] ist die Zahl der Berichte über SAMs an SiO₂ exponentiell angestiegen. SAMs bieten nicht mehr nur alleine eine Möglichkeit zur Passivierung von Oberflächen – sie bilden auch geordnete molekulare Plattformen, die bei der Musterbildung auf Oberflächen und der Bottom-up-Nanofabrikation Anwendung finden. So werden immer anspruchsvollere molekulare Architekturen entwickelt, die auf SAMs basieren; der genaue Mechanismus der Monoschichtenbildung bleibt jedoch ein Diskussionsgegenstand. Viele Untersuchungen beschäftigten sich mit der Aufklärung dieser Prozesse, allerdings mit oft widersprüchlichen Resultaten.

In diesem Aufsatz wird zunächst der Mechanismus der Monoschichtenbildung diskutiert; anschließend folgt ein Überblick über vorhandene Methoden zur Derivatisierung von Monoschichten. Ein Großteil dieser Methoden wird für Anwendungen wie die (bio)chemische Abtastung genutzt. Besonders wichtig für die Anwendung von SAMs, z. B. in der Nanotechnologie und bei der Bildung biologischer Arrays,

[*] Dr. Ir. S. Onclin, Dr. B. J. Ravoo, Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt
Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology
MESA⁺ Institute for Nanotechnology
University of Twente
P. O. Box 217, 7500 AE Enschede (Niederlande)
Fax: (+31) 53-4894645
E-mail: b.j.ravoo@utwente.nl
d.n.reinhoudt@utwente.nl

war die Entwicklung (weicher) lithographischer Methoden. Diese dienen dazu, ausgewählte Bereiche der Oberfläche gezielt anzusteuern und zu modifizieren, und erleichtern damit die Herstellung sehr dichter chemischer Muster auf Oberflächen enorm. Die so präparierten Oberflächen sind daraufhin für eine weitere Funktionalisierung verfügbar, bevorzugt durch Selbstorganisation. Mit dieser Methode bilden sich wohldefinierte SAM-Plattformen, die sich für eine Nanofabrikation unter Aufbau dreidimensionaler Strukturen eignen. Im weiteren Verlauf des Aufsatzes werden in einem Überblick die möglichen Techniken zur Oberflächenmusterung präsentiert und weitere zukünftige Anwendungen von SAMs besprochen.

2. Selbstorganisierte Monoschichten auf Siliciumoxid

In den letzten zwei Jahrzehnten haben sich die Analysemethoden zur Untersuchung von SAMs erheblich weiterentwickelt. Die am häufigsten verwendeten Methoden sollen hier kurz angeführt werden. Eine Charakterisierung von Filmen mit nur wenigen Nanometern Dicke ist nur durch die Kombination verschiedener Techniken möglich, wobei jede Technik spezifische Informationen liefert: Kontaktwinkelgoniometrie gibt Auskunft über die Polarität, Oberflächenkörnung und Ordnung der SAM.^[7] Die Bestimmung der Schichtdicke dünner Filme erfolgt durch Ellipsometrie, eine hierfür übliche optische Technik.^[7,20] Detaillierte Informationen zur Zusammensetzung von SAMs können durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) erhalten werden,^[21] bei der die kinetische Energie eines inneren Elektrons oder Valenzelektrons, das durch ein einfallendes Photon mit bekannter Energie $h\nu$ herausgeschleudert wird, detektiert wird. Eine alternative Technik, um die Zusammensetzung einer Monoschicht zu bestimmen, ist die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS).^[22,23] Hierbei wird die SAM mit einem Strahl hochenergetischer „Primärpartikel“ (Ionen) bombardiert, und die emittierten, ionisierten „Sekundärpartikel“ werden analysiert. Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie wird zur Bestimmung der Molekülpackung und -orientierung sowie der funktionellen Gruppen der SAMs eingesetzt.^[22] Es werden hauptsächlich drei Betriebsmodi verwendet: abgeschwächte Totalrefle-

xion (attenuated total reflection, ATR),^[24] Glanzwinkel^[25] und Brewster-Winkel.^[25] Das Elektronendichteprofil und die Dicke dünner Filme können durch Röntgenreflexion bestimmt werden.^[26] Die Technik der Wahl zur Untersuchung von Oberflächentopologien, nanometergroßen Strukturen und Gittern im molekularen wie auch atomaren Maßstab ist die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM),^[27] die die Abstoßungs- und Anziehungskräfte zwischen einer sehr scharfen Spitze (Radius 10–100 nm) und der Probenoberfläche misst.

2.1. Bildungsmechanismus

Die Art und Weise der Bildung von SAMs auf SiO₂ wurde intensiv diskutiert. Besonders in den späten 1980er und 1990er Jahren, als das Gebiet rasch anwuchs, wurden viele grundlegende Studien durchgeführt, um den Mechanismus der Monoschichtenbildung aufzuklären und Verfahren zu entwickeln, die eine reproduzierbare SAM-Bildung garantieren würden. Bald erkannte man, dass mehrere Parameter für die Bildung von Monoschichten von Bedeutung sind; in diesem Zusammenhang wurde besonders die Rolle von Wasser gründlich erforscht. So berichtete Sagiv erstmals von einer SAM aus Octadecyltrichlorsilanmolekülen (OTS)^[6] und stellte dabei fest, dass auf der Oberfläche adsorbiertes Wasser nötig war, um das Chlorsilan zu hydrolysieren. Er nahm an, dass die hydrolysierten Moleküle eine Kondensationsreaktion mit den Hydroxygruppen der Oberfläche^[28] sowie anderen OTS-Molekülen eingehen, wodurch sich ein Netzwerk von polymerisierten Molekülen bildet, in dem jedes OTS-Molekül kovalent mit der Oberfläche verankert ist.

Diese Theorie musste revidiert werden, als Finklea et al. entdeckten, dass organisierte OTS-Monoschichten auch auf einer Goldoberfläche, d.h. einer Oberfläche ohne Hydroxygruppen, gebildet werden können.^[29] Sie folgerten, dass die Selbstorganisation auf dem Wasserfilm geschieht, der auf dem Goldsubstrat adsorbiert ist, und dass die Silankopfgruppen in ein zweidimensionales querverbundenes Si-O-Si-Netzwerk eingebunden sind. Dies wurde später durch Allara et al. bestätigt.^[30] Silberzan et al. beobachteten bei Röntgenreflexionsexperimenten,^[31] dass silanisierte Wafer eine geringere Oberflächenkörnung als unmodifizierte Wafer aufwiesen. Dies ließ darauf schließen, dass nicht jedes Molekül mit der



Steffen Onclin, geboren 1975, studierte Chemieingenieurwissenschaften an der Universität Twente (Niederlande). Von 2000 bis 2004 arbeitete er im Laboratorium der Supramolekularen Chemie und Technologie an seiner Doktorarbeit auf dem Gebiet der Supramolekularen Nanotechnologie und promovierte schließlich im Oktober 2004. Seit Februar 2005 arbeitet er als Projektmanager bei Ciba Specialty Chemicals.



Bart Jan Ravoo wurde 1970 geboren; er studierte und promovierte an der Universität Groningen (Niederlande). Von 1999 bis 2002 forschte er als Newman-Stipendiat am University College Dublin (Irland). 2002 wurde er Dozent an der Universität Twente. Sein Forschungsinteresse gilt besonders der Selbstorganisation und molekularen Erkennung in Wasser und an der dynamischen Grenzfläche zwischen Wasser und (weichen) Oberflächen. Er befasst sich unter anderem mit der Entwicklung funktioneller SAMs, Nanolithographie und Nanofabrikation.

Oberfläche verbunden ist, sondern dass die Moleküle eher in Form eines querverbundenen Netzwerkes mit nur wenigen Bindungen zur Oberfläche vorliegen. IR-Studien von Tripp und Hair^[32,33] stützten diese Aussage: Sie fanden in einer IR-Studie bei niedrigen Frequenzen, dass die adsorbierten Spezies nur wenige oder gar keine Si-O-Si-Bindungen zur Oberfläche aufweisen.

Im Allgemeinen wird die Oberfläche vor dem Selbstorganisationsprozess aktiviert, um sie zu reinigen und die Zahl der Silanolgruppen auf der Oberfläche zu maximieren.^[28] Dafür gibt es mehrere Methoden, aber für gewöhnlich werden starke Säuren oder ein Sauerstoffplasma verwendet. Diese Prozedur macht die Oberfläche hydrophil, weshalb sich leicht eine dünne Wasserschicht auf ihr bildet. Es ist allgemein anerkannt, dass zur Bildung dichter Monoschichten Wasserspuren erforderlich sind – mehrere Untersuchungen zeigten sogar, dass die Qualität der SAMs umso mehr zunimmt, je mehr Wasser an das Substrat angelagert ist.^[24,32,34–36] SAMs, die an trockenen SiO₂-Oberflächen hergestellt werden, sind generell von niedriger Qualität. IR-spektroskopische Daten deuten darauf hin, dass in diesem Fall ein einheitlicher Film mit ungeordneten Alkylketten gebildet wird.^[24] Tripp und Hair zeigten, dass OTS in Tetrachlormethan mit der Oberfläche überhaupt nicht reagiert, wenn nicht zumindest Spuren von Wasser vorhanden sind.^[32,37] Die Sättigungsbedeckungen von Octadecyldimethylchlorsilan (ODMS) und OTS wurden von Rye et al. verglichen.^[38] Für hydratisierte Oberflächen betrug die ODMS-Bedeckung ungefähr ein Drittel der OTS-Bedeckung; dagegen waren die Sättigungsbedeckungen vergleichbar hoch, wenn die Substrate vor der Selbstorganisation im Vakuum erhitzt wurden. Rye schrieb dies Kupplungsreaktionen zu, die auf Oberflächenhydroxygruppen beschränkt sind.

Dieselben Autoren schlugen das Modell eines wachsenden Kristallits vor, resultierend aus der Reaktion eines Alkyltrichlorsilans mit oxidiertem, durch eine dünne Wasserschicht bedecktem Silicium.^[38,39] Dieses Modell, dargestellt in Abbildung 1, ist allerdings umstritten. Es zeigt Alkylketten, die durch die kovalenten Bindungen des Si-O-Si-Gerüsts und nicht durch die Wechselwirkung der Alkylketten in enge Nachbarschaft gedrängt werden. Als kleinster Abstand zwischen zwei benachbarten Si-Atomen wurden 3.5 Å gewählt, und die Kreise um die Kohlenwasserstoffketten repräsentieren den Van-der-Waals-Radius für lineare Kohlenwasserstoff-

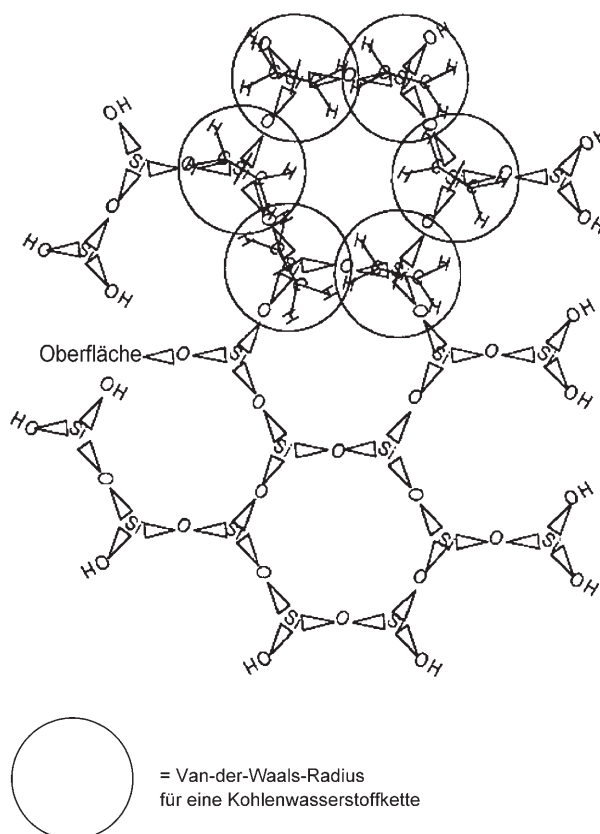


Abbildung 1. Modell für einen wachsenden Monoschichtkristalliten, der aus der Reaktion eines Alkyltrichlorsilans mit einer Siliciumoxidoberfläche resultiert.^[39]

fe (2 Å). Rye et al. postulierten, dass die sterisch ungünstige Zusammendrängung der Alkylketten durch eine Neigung der Ketten relativ zur Oberflächennormalen reduziert werden kann. In einer Modellstudie demonstrierte Stevens allerdings, dass bei Monoschichten mit voller Oberflächenbedeckung aus sterischen Gründen keine Vernetzung stattfinden kann – damit würde ein wichtiges Element bei der Bildung stabiler SAMs an SiO₂ fehlen.^[40]

Ein grundlegender Widerspruch in dem Modell aus Abbildung 1 ist, dass die kovalenten Bindungen im Si-O-Si-Netzwerk (3.2 Å) wesentlich kürzer als der Van-der-Waals-Durchmesser von C-Atomen (3.5 Å) sind. Berücksichtigt man zudem die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffkette, ist die sterische Überlappung sogar noch größer. Mehr noch würde eine vollständige Vernetzung zu einer Fläche von etwa 11 Å² pro Kette führen, was nicht möglich ist und auch nicht beobachtet wurde. Die experimentell beobachtete Fläche von 21–25 Å²^[26,41–45] ist eher im Einklang mit der Fläche pro Kette von 20–24 Å² für hexagonal dicht gepackte OTS-Langmuir-Blodgett-Schichten;^[46,47] dies weist auf eine große Ähnlichkeit von SAMs auf SiO₂ und Langmuir-Blodgett-Schichten hin.

Kajiyama et al. verglichen Monoschichten, die durch die Langmuir-Blodgett-Methode und durch Chemisorption hergestellt wurden,^[48] und fanden, dass OTS-Moleküle der Langmuir-Monoschicht weniger geneigt waren (ca. 8–10°) als jene in chemisorbierten Schichten (15–17°). Die Lang-



David N. Reinhoudt wurde 1942 in den Niederlanden geboren. Er promovierte 1969 in Delft. Zwischen 1970 und 1975 arbeitete er bei Shell im Rahmen des Kronenether-Forschungsprogramms. 1975 wurde er als Teilzeit-Professor an die Universität von Twente berufen, 1978 als Professor. Derzeit leitet er das Laboratorium der Supramolekularen Chemie und Technologie, ist wissenschaftlicher Direktor des MESA⁺-Institutes für Nanotechnologie und Vorsitzender des Vorstands von NanoNed, dem niederländischen Programm für Nanotechnologie. Er ist Autor von über 750 wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patenten.

muir-Monoschichten sind zudem etwas besser geordnet, wie aus dem Abstand zwischen den Molekülen geschlossen wurde. Die Molekülpackung von chemisorbierten Monoschichten wurde früher von Sagiv, Möhwald et al. diskutiert.^[49] Unter Berücksichtigung aller experimentellen Hinweise aus IR-Spektroskopie- und Röntgenstreuungsdaten, die von genau denselben Filmproben gesammelt worden waren, sagten sie ein dynamisches Strukturmodell voraus, das die sterischen Hinderungen durch die Packung der senkrecht orientierten Kohlenwasserstoffketten mit der offensichtlichen Bildung ausgedehnter lateraler Siloxanketten (-Si-O-Si-O-) in Einklang bringt. Erst kürzlich ergaben sich in einer halbquantitativen experimentellen Evaluierung der Bindungen zwischen und in den Schichten von Organosilan-Multischichten weitere Hinweise, die dieses Modell stützen.^[50] Die Kohlenwasserstoffketten dieser hochgeordneten Multischichten richten sich in hohem Maße senkrecht aus (d. h., sie sind nur wenig geneigt), mit einer Fläche pro Molekül von etwa 20 Å². Alles in allem kann man davon ausgehen, dass SAMs von Alkylsilanen auf SiO₂ den Langmuir-Blodgett-Schichten sehr ähnlich sind und dass der niedrigere Ordnungsgrad der SAMs durch die Vernetzung bedingt ist. Dies ist höchstwahrscheinlich auch dafür verantwortlich, dass keine Fernordnung beobachtet wird.

Kürzlich berichteten Wang et al. von einer Methode zum Aufbringen extrem glatter OTS-Monoschichten auf SiO₂.^[51] Sie verglichen die Abscheidung von OTS unter „trockenen“ und „feuchten“ Bedingungen und kamen zu dem Schluss, dass das Wachstum über unterschiedliche Mechanismen verläuft: In trockenem, hydrophobem Lösungsmittel mit nur einer dünnen Schicht Wasser auf der Oberfläche konnten innerhalb von zwei Tagen vollständige Monoschichten mit einem quadratisch gemittelten Körnungsgrad von ca. 1 Å hergestellt werden, was einer viel längeren Abscheidungszeit entspricht als üblich. Unter „feuchten“ Bedingungen kondensierten OTS-Moleküle zunächst zu flachen Aggregaten in Lösung, die nach und nach an das Substrat adsorbierten. Weil die Aggregate bereits in Lösung gebildet werden, bedecken sie das Substrat viel schneller als unter „trockenen“ Bedingungen, führen auf diese Weise aber nicht zu glatten Monoschichten. Der Einfluss des Lösungsmittels auf den Prozess der Selbstorganisation wurde systematisch von McGovern et al.^[52] und Hoffmann et al.^[20] untersucht. McGovern et al. stellten fest, dass aromatische Lösungsmittel wie Toluol, die signifikante Mengen Wasser vom Substrat extrahieren können, die dichtesten OTS-Filme innerhalb einer Stunde lieferten. Sie postulierten in Einklang mit der damals geltenden Lehrmeinung, dass die Hydrolyse von OTS eher in der Lösung als an der Oberfläche stattfand. Die zweite Studie lieferte aus In-situ-Ellipsometriemessungen kinetische Informationen zum Monoschichtenwachstum in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Wachstumsgeschwindigkeiten variierten um einen Faktor von bis zu 50.

Die Untersuchung der partiellen Bildung von Monoschichten ist hilfreich für das Verständnis von Selbstorganisationsprozessen und wurde in den 1980er und frühen 1990er Jahren kontrovers diskutiert. So sagten Sagiv et al. anhand IR-spektroskopischer Daten von partiell gebildeten SAMs^[14,17] voraus, dass Monoschichten über Inseln entstehen,

während andere die Meinung vertraten, dass stattdessen zunächst ungeordnete, homogene, unvollständige Monoschichten gebildet werden.^[26,42,53–55] Beide Prozesse sind in Abbildung 2 dargestellt.

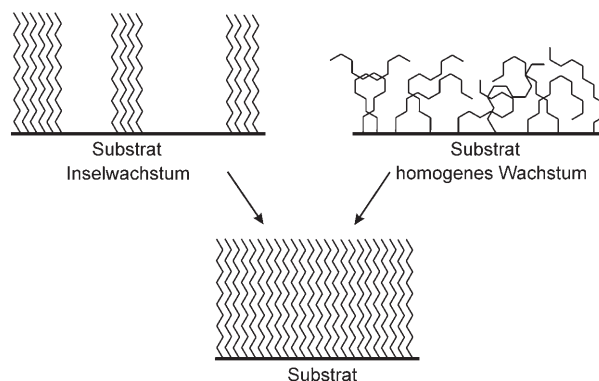


Abbildung 2. Schematische Darstellung des Inselwachstums und des homogenen Wachstums von SAMs.

Schließlich wurde durch AFM nachgewiesen, dass OTS-Monoschichten über Inseln wachsen, die fast senkrecht zur Substratoberfläche stehen.^[56] Perfluorierte Trichlorsilane wachsen ebenfalls über Inseln^[57] und wechseln die Phasen abhängig von den Abscheidungsbedingungen.^[58] Kurzkettige Moleküle weisen dagegen kein Inselwachstum auf.^[56] Verschiedene AFM-Studien machten deutlich, dass der Abscheidungsprozess stark von Parametern wie der Art des Lösungsmittels,^[59] dem Alter der Lösung,^[60–62] dem Wassergehalt,^[51,60,61,63] der Abscheidungszeit^[62–64] und der Temperatur^[65–68] abhängt. Vallant et al. beobachteten sowohl homogenes Wachstum als auch Inselwachstum, abhängig vom Wassergehalt und dem Alter der Silanlösung.^[60] Bei höherem Wassergehalt oder Alter der Lösung war das Inselwachstum deutlich bevorzugt, ein Hinweis auf die Bildung größerer präorganisierter Siloxanaggregate in Lösung. Wang et al. zeigten allerdings kürzlich, dass die Selbstorganisation auch über Inseln verläuft, wenn keine Spuren von Wasser in der Lösung vorhanden sind.^[51] Dies wurde in anderen Untersuchungen vermutlich wegen der niedrigen Geschwindigkeit dieses Prozesses nicht detektiert. Wang et al. beobachteten Inseln aus Monoschichten nach 18 Stunden Abscheidungszeit (üblich sind Abscheidungszeiten von Sekunden bis nur wenigen Minuten). Abbildung 3 zeigt das Tapping-Modus-AFM-Bild eines partiellen OTS-Filmes auf oxidiertem Silicium. Die Inseln aus OTS-Monoschichten sind deutlich zu sehen.

Die Bildung von Monoschichten verläuft offenbar über mehrere Stufen. Liu et al. kombinierten Lateralkraftmikroskopie (lateral force microscopy, LFM) mit Summenfrequenzerzeugung (sum-frequency generation, SFG) und zeigten so die Adsorption von OTS aus der Lösung und den Beginn der Inselbildung im Anfangsstadium des Selbstorganisationsprozesses. Dem folgte eine starke Änderung der Alkylkettenkonformation innerhalb des Films – von einer ungeordneten zu einer geordneten, hauptsächlich all-*trans*-vorliegenden Konformation – bei einem nur geringen Anstieg

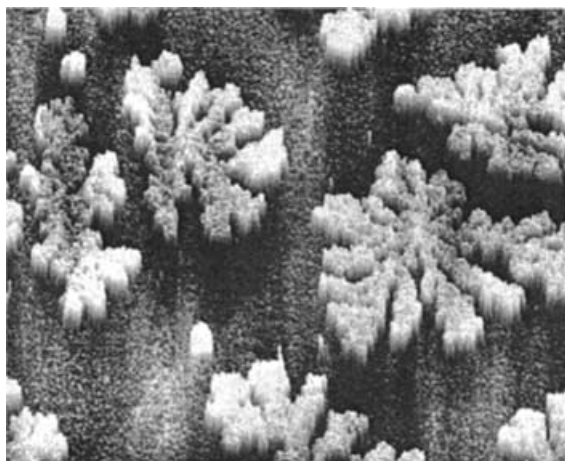


Abbildung 3. Tapping-Modus-AFM-Bild ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) eines partiellen OTS-Filmes auf oxidiertem Silicium.^[67]

der Oberflächenbedeckung.^[63] Die letzte Stufe besteht aus einem wesentlich langsameren Adsorptionsprozess unter Bildung der vollständigen Monoschicht. Balgar et al. beobachteten zwei aufeinander folgende Prozesse: zunächst ein beinahe lineares Wachstum, bei dem etwa 75 % der Oberfläche bedeckt werden, und anschließend eine langsame Sättigung bei höherer Oberflächenbedeckung.^[64]

Der Mechanismus der Monoschichtenbildung ist komplex und hängt von vielen Parametern ab; dennoch wurden in einigen Studien Langmuir-Adsorptionskinetiken erster Ordnung beobachtet. Bei diesen Studien wurden Analysetechniken wie In-situ-ATR-IR,^[69] AFM,^[61] Röntgenreflexion^[70] und Ellipsometrie eingesetzt.^[20] Unlängst wurde ein einfaches zweidimensionales Modell für das Wachstum von Alkylsilan-Monoschichten auf hydroxylierten Oberflächen vorgestellt.^[71] Dieses Modell schließt sowohl schwache als auch starke Wechselwirkungen der Adsorbate ein und ermöglicht die Reproduktion von Merkmalen wie dem Inselwachstum und den Langmuir-Adsorptionskinetiken erster Ordnung. Zusätzlich liefert es eine Erklärung für die Abweichungen von den Langmuir-Adsorptionskinetiken erster Ordnung, die in verschiedenen Ex-situ-Studien beobachtet wurden.^[64,72]

Dass die Bildung von Monoschichten temperaturabhängig ist, ist bereits seit der ersten Veröffentlichung über selbstorganisierte Monoschichten bekannt.^[3] Schon 1947, in der zweiten klassischen Publikation von Zisman et al.,^[4] wurde von einer kritischen Temperatur berichtet, oberhalb derer keine Monoschichten mehr gebildet werden. Diese Beobachtungen wurden 45 Jahre später durch Silberzan et al. „wiederentdeckt“;^[31] sie fanden auch, dass bei tieferen Temperaturen die Chemisorption bevorzugt ist, was auf den ersten Blick paradox erscheinen mag. Dieses Phänomen wurde von einigen Arbeitsgruppen durch Messung der Oberflächenspannung untersucht; sie bestätigten die Existenz einer kritischen Temperatur für die Bildung hochgeordneter SAMs. Für OTS liegt diese Temperatur nahe der Raumtemperatur.^[73–75] Da die kritische Temperatur von der Länge der Alkylketten abhängt, wurde in diesen Untersuchungen die kritische Temperatur dem Tripelpunkt zugeordnet, der im

Phasendiagramm von Langmuir-Schichten an der Wasser-Luft-Grenzfläche beobachtet wurde. Silberzan et al. bestätigten die Analogie zu Langmuir-Filmen durch AFM-Untersuchungen.^[65,72] Unterhalb der kritischen Temperatur fand Inselwachstum statt, darüber wurde keine Inselbildung beobachtet. Laut Rye gibt es allerdings einen viel einfacheren Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt von Alkanen und der beobachteten kritischen Temperatur.^[39]

Zeitaufgelöste AFM-Untersuchungen von Carraro et al. zeigten drei Mechanismen in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur auf: Inselbildung bei niedrigen Temperaturen, homogenes Wachstum bei hohen Temperaturen und eine Mischung aus beiden bei dazwischen liegenden Temperaturen.^[66] Später berichteten sie von einer reversiblen Strukturänderung derselben partiellen OTS-Monoschicht in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Bedeckung.^[67] Sie schlossen, dass die hochbewegliche Monoschicht H-verbrückt auf der Oberfläche vorliegt und dem Gleichgewichtszustand von Langmuir-Filmen an der Luft-Wasser-Grenzfläche sehr ähnlich ist.

Vor kurzem wurde der Einfluss von Wasser und Temperatur auf das Wachstum von OTS-Submonoschichten untersucht.^[76] Dynamische Lichtstreuung zeigte die Bildung von Aggregaten in Lösung mit einem hydrodynamischen Radius von ca. 200 nm für alle untersuchten Wasserkonzentrationen und Temperaturen. Bei höherem Wassergehalt und niedrigeren Temperaturen bildeten sich die Aggregate schneller. Zudem wurde eine charakteristische Temperatur gefunden, über der solche Aggregate nicht mehr detektiert werden konnten und die mit steigender Wasserkonzentration zunahm.

2.2. Stabilität selbstorganisierter Monoschichten

SAMs auf SiO₂ sind sehr stabil, eine wichtige Voraussetzung für mögliche Anwendungen. Grund für diese Stabilität sind die partielle Vernetzung der Moleküle und die mögliche kovalente Verankerung am Substrat. An der Luft sind SAMs von OTS bis zu einer Temperatur von 150 °C stabil,^[17,77–80] und erst bei Temperaturen darüber verändert sich die Struktur der Monoschicht irreversibel. Perfluorierte SAMs scheinen sogar noch beständiger gegen thermische Zersetzung zu sein.^[78,81] Srinivasan et al. berichteten von 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltrichlorsilan-Beschichtungen, die sogar bis 400 °C intakt bleiben.^[78] Auch die Stabilität gegen verschiedene Chemikalien ist beachtlich – so können OTS-SAMs mit organischen Lösungsmitteln, heißem (Leitungs-)Wasser oder Reinigungslösungen gewaschen werden, ohne dass die Schicht dabei beschädigt wird.^[82,83] Auch die Stabilität in siedenden Lösungsmitteln wie Chloroform und Wasser ist gut.^[84] Erst, wenn man die Monoschichten 2.5 M Schwefelsäure in siedendem Dioxan oder 48-proz. wässrigem HF aussetzt, werden die Schichten merklich beschädigt, was sich durch reduzierte ellipsometrische Dicken bemerkbar macht.^[85] Wasserman et al. untersuchten SAMs aus Tetradecyltrichlorsilan auf ihre Stabilität und fanden, dass die Monoschichten selbst nach mehr als 40 Stunden in 0.1 N HCl keine Schäden aufweisen – hingegen setzt in 0.1 N NaOH sofort ein Abbau

ein.^[86] Diese Instabilität in basischem Medium wurde der Hydrolyse oberflächennaher Si-O-Bindungen zugeschrieben.

Eine mögliche Schlüsselrolle wurde den SAMs auf SiO₂ bereits früh in der Grenzflächenschmierung, beispielsweise in magnetischen Speichergeräten, zugeschrieben. Schon 1993 wurden die Schmierungseigenschaften von Alkylsilanen auf festen Substraten erforscht.^[87] Die Reibung beschichteter Grenzflächen war niedriger als die unbeschichteter, und ihre Lebensdauer wuchs mit steigender Kettenlänge.^[87,88] Srinivasan et al. untersuchten das Potenzial von SAMs zur Reduzierung der Haftreibung in mikroelektromechanischen Systemen.^[78] Sie fanden, dass OTS-SAMs die Haftung um mehr als drei Größenordnungen verringerten; durch fluoridierte SAMs wurde die Haftung sogar noch weiter, um den Faktor vier, reduziert. Die mechanische Belastbarkeit von Octadecyltriethoxysilan(OTE)-Schichten auf Glitter wurde untersucht, indem diese mit der AFM-Spitze angekratzt wurden.^[89] Bei Verwendung einer Spitze mit großem Radius wurde für Kräfte bis zu 300 nN kein mechanischer Verschleiß festgestellt. Hingegen reichte bei schärferen Spitzen eine Kraft von ca. 10 nN aus, um die OTE-Monoschicht zu verdrängen. Bei der Verwendung derselben scharfen Spitze wurden *n*-Alkanthiole auf Au bereits mit niedrigerem Kraftaufwand (ca. 5 nN) entfernt. Eine Untersuchung aus dem Jahre 2002 stellte die mechanische Stabilität von OTS-SAMs auf SiO₂ allerdings infrage.^[90] Auch hier wurden zwar niedrigere Reibungskoeffizienten für durch Monoschichten bedeckte Oberflächen erhalten, jedoch auch eine nur dürftige Tragekapazität und Verschleißfestigkeit. Man kam zu dem Schluss, dass OTS-SAMs nur als Schmiermittel Verwendung finden können, wenn sie schwachen Kräften ausgesetzt sind.

3. Chemische Vielfalt selbstorganisierter Monoschichten auf Siliciumoxid

Mögliche Anwendungen von SAMs reichen von der Steuerung der Oberflächeneigenschaften über die Herstellung von Sensoren und Biochips bis hin zum Einsatz in der Nanotechnologie. Fortschritte auf diesen Gebieten hängen nicht zuletzt davon ab, wie gut sich SAM-Oberflächen mit geeigneten Gruppen funktionalisieren lassen. Zwei Faktoren sind entscheidend für die Nutzung von SAMs auf SiO₂ zur Herstellung funktionalisierter Oberflächen: 1) das Spektrum an Funktionalisierungen, mit denen man bei der Selbstorganisation zu stabilen und geordneten SAMs gelangt, und 2) der Umfang an chemischer Nachbearbeitung, der für die Monoschicht noch möglich ist.

Eine in Lösung gut funktionierende Reaktion ist auf einem festen Substrat nicht notgedrungen ebenfalls erfolgreich. Die Reaktivität immobilisierter Reaktanten kann als Folge von sterischen Zwängen, Transportbeschränkungen, Solvatisierungseffekten, Ladungs- und Dipoleffekten erheblich verringert sein.^[91] Daher hängt das Ausmaß von Reaktionen in einer SAM stark vom Ort des Reaktionszentrums ab: Ist es am angreifenden Reagens lokalisiert, erfährt der Übergangszustand kaum sterische Hinderung, bei einer Lage auf der Oberfläche wird es dagegen von unbeweglichen Nachbarn extrem abgeschirmt. Ferner können sich die Säure/

Base-Eigenschaften eines Moleküls auf der Oberfläche erheblich von seinen Eigenschaften in Lösung unterscheiden.^[92–95] Wichtige Faktoren können die Polarität der Oberfläche, elektrostatische Felder an Grenzflächen und die lokale Struktur des Lösungsmittels sein.

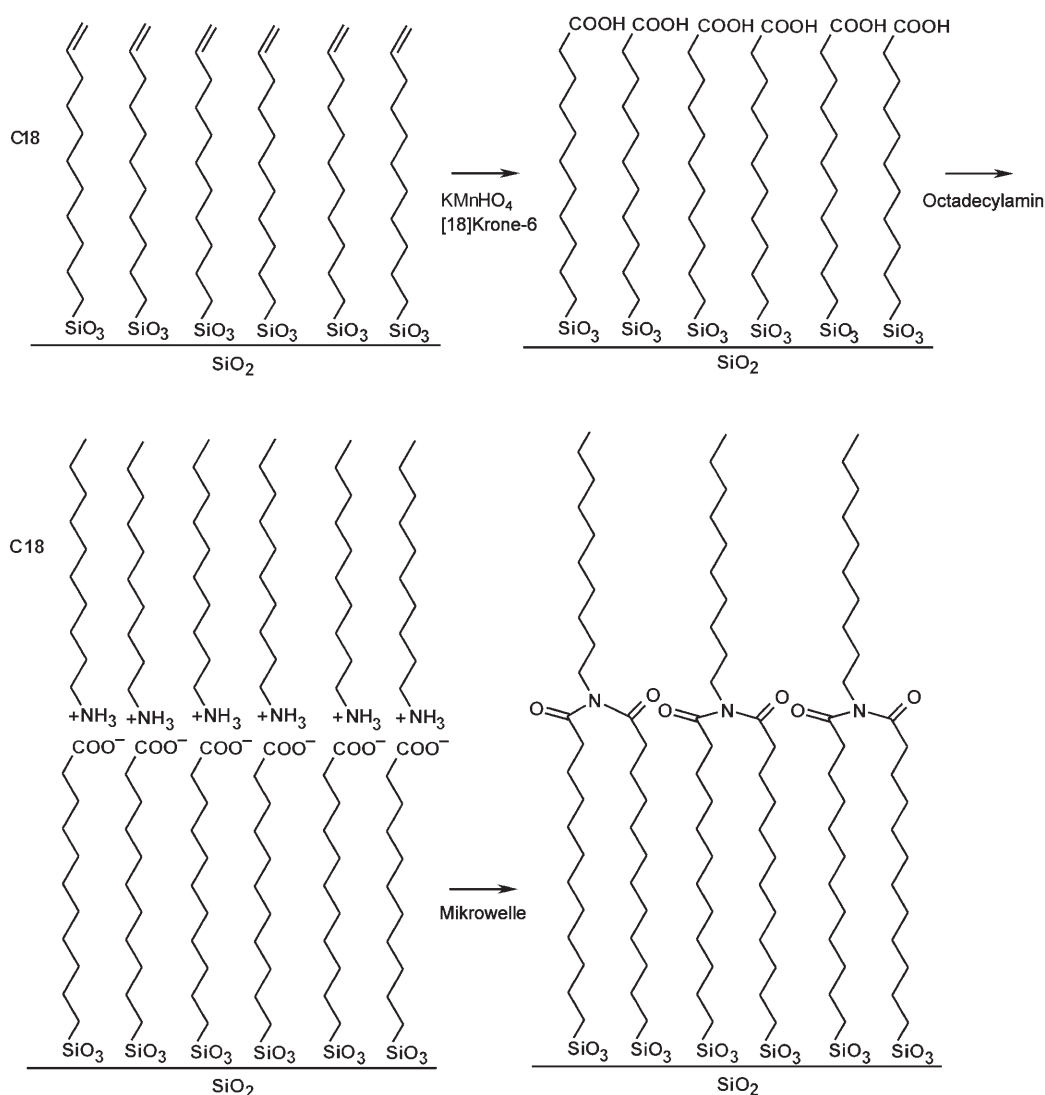
3.1. Selbstorganisation funktionalisierter Alkylsilane und chemische Umwandlungen an der Monoschichtoberfläche

Der einfachste Weg zur Herstellung einer funktionalisierten SAM führt über die Nutzung von ω -substituierten Alkylsilanen. Gewöhnlich werden Chlorsilane den Alkoxysilanen wegen ihrer größeren Reaktivität vorgezogen. Andererseits schränkt diese Reaktivität der Chlorsilane die Zahl der funktionellen Gruppen, die auf diese Weise eingeführt werden können, enorm ein. Die Herstellung ω -funktionalisierter Alkyltrichlorsilane wird durch die Verwendung von Trialkoxysilanen als Zwischenprodukten erleichtert, wie Barnes et al. berichteten.^[96] Trialkoxysilane bieten eine höhere Stabilität während der Synthese und können durch eine Reaktion mit Trichloracetylchlorid in Trichlorsilane umgewandelt werden.

Sagiv et al. stellten die erste funktionalisierte SAM her; diese enthielt Vinylgruppen, die sich durch Hydroborierung und Oxidation in terminale Hydroxygruppen umwandeln ließen.^[2] Andere Reaktionen an diesen Schichten führten zu carboxy- und bromterminierten Filmen.^[86] Sagiv et al. zeigten an diesen Carbonsäure-Monoschichten ein schönes Beispiel der Oberflächenchemie.^[97] Carbonsäuren bildeten zunächst eine Doppelschicht mit Octadecylamin durch elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken. Wurden diese Doppelschichten mit Mikrowellen bestrahlt, entstanden Imide (Schema 1).

Später wurden Vinyl-SAMs kovalent an zwitterionische Phosphorylcholin-Gruppen gekuppelt.^[98] Solche Monoschichten sind biokompatibel und verhindern die Abscheidung von Enzymen und Proteinen. Zusätzlich wurden Vinylmonoschichten mit Adenin modifiziert und anschließend Zeolithkristalle, an denen Thyminreste angebracht waren, über Adenin-Thymin-Wasserstoffbrücken an dieser Oberfläche angelagert.^[99] Tillman et al. stellten Monoschichten mit Phenoxygruppen und Methoxycarbonylgruppen her, wobei letztere mit LiAlH₄ zu Hydroxygruppen reduziert wurden.^[82,83,100] Weitere mögliche Funktionen in Monoschichten sind z.B. Methylether,^[101] Acetat,^[101] Thiocyanat,^[102] α -Halogenacetat,^[103] (Trimethylsilyl)ethinyl^[104] und Thioacetat,^[102] das zum Thiol reduziert werden kann.^[105]

Bromterminierte SAMs bieten einen guten Ausgangspunkt für weitere chemische Reaktionen an Monoschichten.^[69,101,106,107] So können Bromide quantitativ durch Azidogruppen ersetzt werden, die wiederum zu ω -Amin-SAMs reduziert^[102,108] oder sogar an Fullerene angebunden werden können.^[109] Ferner wurden Bromide auch durch andere anionische Nucleophile wie Thiocyanat und Thiolat ersetzt.^[110] Diese Reaktionen verliefen jedoch nicht vollständig, höchstwahrscheinlich weil die Reaktion sterisch gehindert war und Thiocyanate und Thiolate weniger nucleophil als Azide sind.



Schema 1. Durch Mikrowellen induzierte Imidbildung in SAMs.^[97]

Eine alternative Methode zur Herstellung von aminoterminierten SAMs nutzt die Selbstorganisation von Cyanidmonoschichten.^[69,102] Diese SAMs können durch Verwendung von LiAlH₄ oder BH₃ in einer Stufe reduziert werden.^[102] Diese aminoterminierten SAMs bilden eine wichtige Plattform für Reaktionen mit funktionalisierten Molekülen. Werden aminoterminierte SAMs über die Reduktion von Aziden oder Cyaniden hergestellt, entstehen hochgeordnete Schichten.^[102,108,111] Bei der einstufigen Herstellung von Aminosilanfilmen werden hingegen ganz und gar ungeordnete Filme erhalten.^[112] XPS- und IR-Messungen legten den Schluss nahe, dass Wechselwirkungen der Aminogruppen mit der Oberfläche der Grund hierfür sind.^[112,113] Dennoch wurden Aminosilane, insbesondere 3-Aminopropyltriethoxysilane (APS), häufig als Haftvermittler verwendet. Die wohlbekannte Reaktivität der Amine machte man sich zur Einführung zahlreicher funktionalisierter Moleküle zunutze: APS-Schichten wurden kovalent an Fullerene,^[114,115] Chromophore^[116,117] und Fluorophore^[118,119] gebunden sowie an ein

Zinkporphyrin koordiniert.^[120] Des Weiteren wurden photoaktive Spiropyranmoleküle kovalent an APS-Schichten angebracht. Dieses System wurde verwendet, um durch die Absorption von UV-Licht reversible Änderungen der Benetzbarkeit durch das Schalten zu einem polaren, zwitterionischen Merocyanin-Isomer zu bewirken.^[121,122] Weitere Reaktionen auf aminoterminierten SAMs werden in den Abschnitten 3.3 und 3.4 diskutiert.

Sulfanylerminierte SAMs sind wegen ihrer Fähigkeit zur Koordinierung an Edelmetalle höchst interessant. In diesem Zusammenhang wurde von der Selbstorganisation von (Mercaptopropyl)trimethoxysilan(MPTMS)-Molekülen berichtet,^[91,123] des Weiteren wurde die Herstellung kolloidaler Goldmultischichten unter Verwendung von MPTMS als verknüpfendem Molekül untersucht.^[124] Diese Schicht-für-Schicht-Methode (Layer-by-Layer-LBL)-Methode führt zu einheitlichen kolloidalen Au-Multischichten. MPTMS-Schichten wurden auch oxidiert, um Sulfonsäure-funkionalisierte Kieselsäure herzustellen, die als Katalysator bei

Veresterungen verwendet werden kann.^[125] Weiterhin wurden MPTMS-Monoschichten unlängst zur stromlosen Beschichtung von Siliciumoxid mit Ag verwendet.^[126]

Luzinov et al. berichteten von homogenen epoxyterminierten SAMs, die als Schablone für die Anbindung von Polymerschichten dienen.^[127] Diese Schichten können als funktionalisierte Oberflächen fungieren und reagieren mit verschiedenen Aminen. Kulak et al. brachten eine APS-Schicht an Zeolith-Kristallen an und fanden, dass die modifizierten Kristalle sich als Monoschichten auf einer Epoxid-SAM ansammelten.^[128] Nach Behandlung mit Schallwellen blieb die Zeolithschicht intakt, ein Hinweis auf starke Kristall-Substrat-Bindungen. Ferner wurden Epoxidschichten für die Bindung von Per-6-amino- β -cyclodextrin auf SiO_2 genutzt, wodurch man Oberflächen erhält, an die Gastmoleküle gebunden sind.^[129]

Die Immobilisierung von Polymeren auf einer Oberfläche ist eine zweckmäßige Methode, um die Oberflächeneigenschaften anorganischer Materialien gezielt einzustellen. Dies gelingt z.B. durch die Immobilisierung der Initiatoren, wodurch man in situ aufgepfropfte Polymere erhält. Mithilfe von Azo-Initiator-SAMs stellten Rühe et al. kontrolliert Schichten von Polystyrol und von einem perfluorierten Polymer mit hohen Pfpdichten her.^[130,131] Eine besonders interessante Entwicklung auf diesem Gebiet ist die „lebende“ Radikalpolymerisation auf der Oberfläche, mit der Polymerbürsten in exakt kontrollierter Weise hergestellt werden können.^[132–135] Zu den Vorteilen dieser „lebenden“ Polymerisation zählen die Steuerung des Molekulargewichts und der Polydispersität sowie die Vielfalt der für diesen Prozess geeigneten Monomere. Auf diese Weise können oberflächenfixierte Blockpolymere und statistische Copolymere synthetisiert werden, die Anwendung für die genaue Einstellung von Oberflächeneigenschaften und zur Herstellung responsiver Oberflächen finden.^[133,135]

Zur Maßschneiderung von Oberflächeneigenschaften mithilfe von SAMs sind Polymere nicht notwendigerweise erforderlich: Oberflächen mit sehr niedriger freier Oberflächenenergie entstehen durch die Selbstorganisation fluorierter Silane,^[57,101,136,137] Poly(ethylenglycol)-tragende Silane werden weithin zum Aufbau von SAMs eingesetzt, die resistent gegen eine unspezifische Adsorption von Biomolekülen sind.^[138–140]

3.2. Bildung von Multischichten

SAMs sind nur wenige Nanometer dick. Viele praktische Anwendungen benötigen allerdings qualitativ hochwertige, dicht gepackte und hochgeordnete Filme mit Dicken von einigen hundert Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern.^[83] Die Übertragung der zweidimensionalen Struktur der SAMs auf die dritte Dimension erfordert das Wachstum hochgeordneter Multischichten. Die Bildung von Multischichten wurde zum ersten Mal von Sagiv et al. untersucht.^[2] Sie beschrieben die Umwandlung einer SAM mit endständigen Doppelbindungen in eine hydroxyterminierte SAM, auf die eine zweite Schicht von Alkenylsilanen aufgebracht werden kann. Die Hydroborierung des Alkens erfolgte

jedoch nicht quantitativ, weshalb in den darauf folgenden Schichten die Unordnung zunahm. Erfolgreicher war dagegen die Reduktion von Methylestern mit LiAlH_4 zu Alkoholen,^[83] die bis zu 25 geordnete, aufeinander gestapelte Monoschichten ergab. Die Photolyse einer Nitrat-funktionalisierten SAM zur hydroxyterminierten SAM lieferte SAMs und Multischichten mit hydroxyterminierten Siloxanverankerungen, ohne dass weitere Reagentien erforderlich waren.^[141] Diese Photokonversion machte es möglich, die Filme vor dem Aufbau der Multischicht photolithographisch zu strukturieren.

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Multischichten basiert auf der Immobilisierung eines Trichlorsilans, das als Boronatester geschützt wird.^[142] Dieses kann einfach mit Wasser/Ethanol zu einem Diol umgesetzt werden; danach kann der Prozess wiederholt werden. Einen weiteren Ansatz bietet die Säure-Base-Hydrolyse von Aminosilanen mit Molekülen mit zwei endständigen Hydroxygruppen nach Yam et al.^[143] Dieser Schicht-für-Schicht-Aufbau, bei dem $\text{Si}(\text{NET}_2)_4$ und starre, stäbchenförmige Diole verwendet werden, führt zu relativ dicht gepackten Multischichten.

Zur Stabilisierung von Multischichten bietet die Vernetzung durch Wasserstoffbrücken eine Alternative zur kovalenten Kupplung. Maoz et al. oxidierten eine olefinische SAM zur Carbonsäure-SAM und bauten die nächste Silanschicht darauf.^[49,144,145] Die Vernetzung der Silanendgruppen führte zu Filmen mit robuster Struktur und der Fähigkeit zur Selbstheilung. Auch Mallouk et al. berichteten von nichtkovalenten Multischichten.^[146,147] Sie nutzten die starke elektrostatische und koordinative Wechselwirkung zwischen Phosphonaten und Zr^{4+} zur Multischichtenbildung.

Marks et al. stellten dünn-schichtige Materialien mit nichtlinearen optischen (NLO-)Eigenschaften aus selbstorganisierten, chromophorhaltigen Multischichtstrukturen her.^[148–154] Dabei bildete sich zunächst eine azentrische Monoschicht durch Selbstorganisation von Trimethoxysilan-funktionalisiertem Azobenzolchromophor. Anschließend wurde eine Siloxanschicht aufgetragen, die die Struktur durch Vernetzung stabilisierte und gleichzeitig mit Hydroxygruppen versorgte, um einen neuen Zyklus zu beginnen (Abbildung 4). Vorteile dieser Methode zur Herstellung von NLO-Materialien sind die hohe Chromophorenkonzentration in der SAM und die Robustheit, die aus der Knüpfung kovalenter Bindungen resultiert.

3.3. Sensorschichten

Der Einsatz von SAMs in der (bio)chemischen Sensortechnik erlangt immer größere Bedeutung. Die Immobilisierung von Sensoren bringt den Übergang vom gelösten zum festen Zustand mit sich; dies bietet einen einfachen Weg, um Sensorsysteme über Auslesetechniken mit der makroskopischen Welt zu verbinden. Überdies haben immobilisierte Sensoren kürzere Ansprechzeiten, sind leichter handhabbar und besser wiederverwertbar. Die meisten Sensorfunktionen in SAMs wurden für Goldoberflächen entwickelt; als Auslesetechniken wurden z. B. elektrochemische Methoden, Ober-

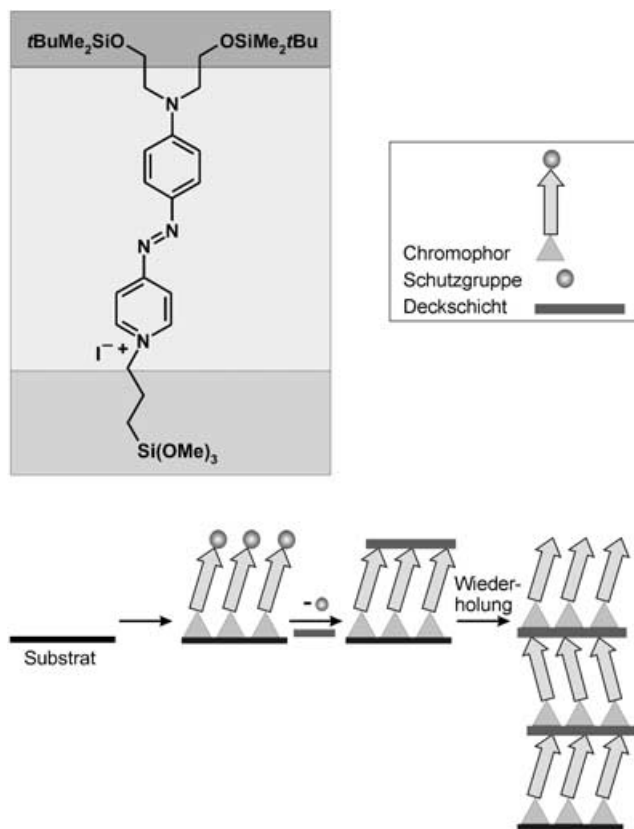


Abbildung 4. NLO-Materialien durch Selbstorganisation von chromophoren Übergittern.^[154] Durch Selbstorganisation der Chromophore entsteht eine hydrophobe Oberfläche. Durch Versetzen mit Octachlortrisiloxan (Si₃O₂Cl₃) wird die Oberfläche geschützt, und es bildet sich eine stabile Polysiloxan-Deckschicht von ca. 0.8 nm Dicke.

flächenplasmonenresonanz (surface plasmon resonance, SPR) und AFM verwendet.^[25]

Gegenüber elektrochemischen Methoden hat die Fluoreszenzspektroskopie Vorteile, da sie keine Referenzelektroden oder zusätzliche Elektrolyte erfordert.^[155] Zudem können fluoreszenzmarkierte Moleküle leicht hergestellt werden, sind kommerziell erhältlich und eignen sich sogar für Einzelmoleküluntersuchungen. Fluoreszenzspektroskopie wird in der biologischen Sensortechnik umfassend verwendet, z. B. in DNA-Chips und Protein-Mikroarrays, um Informationen auf Nucleinsäure- und Proteinebene zu gewinnen (siehe Abschnitt 3.4). Der Einsatz der Fluoreszenzspektroskopie auf Gold wird allerdings durch den starken Löseffekt des Goldsubstrates auf benachbarte fluoreszierende Moleküle eingeschränkt.^[156] Aus diesem Grund werden zur Immobilisierung fluoreszierender Sensormoleküle Oxidoberflächen wie SiO₂ gewählt.^[157–161]

Eines der ersten immobilisierten Sensorsysteme wurde von De Silva et al. entwickelt.^[162] Es bestand aus kovalent an APS-SAMs gebundenen Anthracenfluorophoren, die, abhängig vom Protonierungsgrad der Aminogruppen, als pH-Sonden eingesetzt werden konnten. McCallien et al. berichteten von der Verknüpfung von Porphyrinen mit APS-Schichten.^[163] Nach der Anbringung am Substrat wurde ein Zinksalz zugegeben, woraufhin die Wechselwirkung zwischen

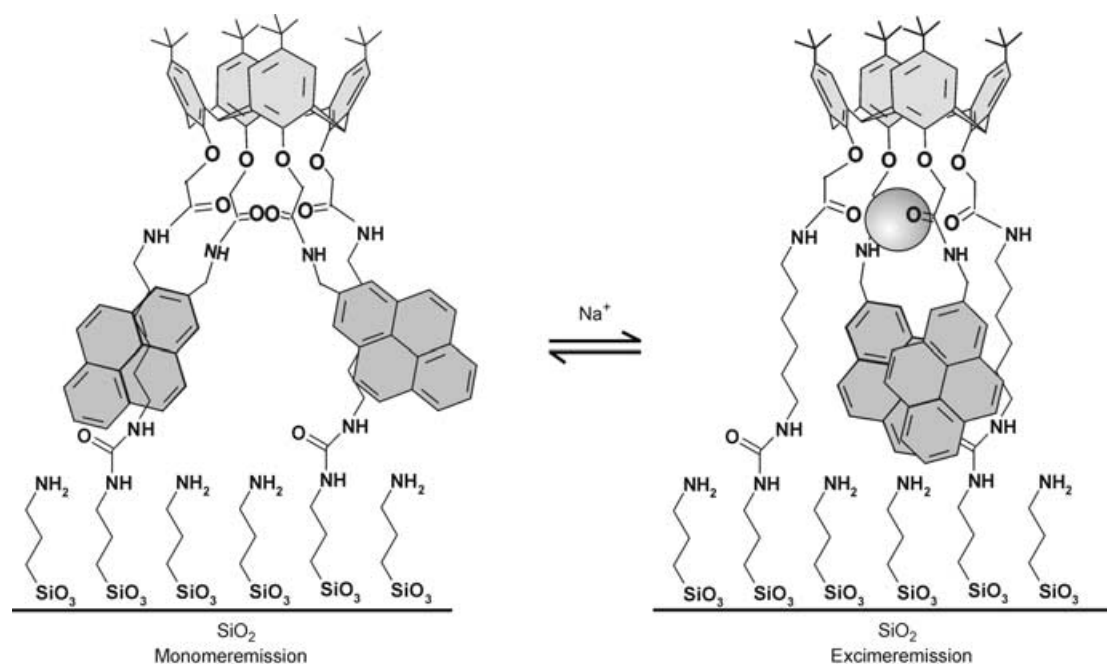
dem Zinkporphyrin und den Aminoliganden UV/Vis-spektroskopisch untersucht wurde. Porphyrine können auch durch die Reaktion einer Vinyl- oder Hydroxyethylgruppe eines Porphyrins mit einer sulfanylerminierten Monoschicht immobilisiert werden, eine einfache und direkte Methode zur Anbringung von Porphyrinen auf Oberflächen.^[164] Mit UV/Vis-Spektroskopie wurde die Koordination von Kohlenmonoxid an verschiedene Metalloporphyrine untersucht.

Mehrere Arbeitsgruppen untersuchten Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf SiO₂-Oberflächen. So wurden Fullerene an Kieselgel angebracht, um Bindungsaffinitäten potenzieller Wirte wie Calixarene und Cyclodextrine zu untersuchen.^[165] Cyclodextrine (CDs) sind eine Klasse von Rezeptormolekülen, die in Lösung ausführlich erforscht worden ist. CD-Filme wurden verwendet, um Einschlusswechselwirkungen mit verschiedenen Gastmolekülen zu überprüfen.^[129,166,167] Flink et al. verfolgten die Wechselwirkung von β -CD-Wirten mit Dansyl-Gastadsorbat-Monoschichten durch polaritätsabhängige Fluoreszenz.^[168] Kürzlich entwickelten Onclin et al. ein Verfahren zur Herstellung dicht gepackter β -CD-Monoschichten und zeigten, dass die Bindungseigenschaften der CDs bei Anbindung an eine Oberfläche beibehalten werden.^[111] Eine Monoschicht mit präorganisierten Bindungsstellen für Metallionen wurde von Van der Veen et al. beschrieben und ist in Schema 2 dargestellt.^[155] Sie verwendeten einen Calix[4]aren-Rezeptor, der mit Donorgruppen und zwei Pyrenfluorophoren modifiziert war. Von den Alkalimetallionen wurde Na⁺ selektiv durch den immobilisierten Rezeptor koordiniert. Diese Komplexbildung äußerte sich in einer Abnahme der Monomeremission und einer Zunahme der Excimeremission.

Das in Schema 2 dargestellte Fluoroionophor ist ein guter Na⁺-Rezeptor, allerdings birgt die Verwendung präorganisierter Erkennungsepitope auch gewisse Nachteile: Sie müssen erst aufwändig synthetisiert werden und ergeben wegen des beträchtlichen Volumens der Rezeptormoleküle ungeordnete Monoschichten. Daher wurde unlängst ein neues Verfahren entwickelt.^[169,170] Es basiert auf der Immobilisierung von Donorfunktionen auf einer aminoterminierten SAM, gänzlich ohne Präorganisation. Eine kleine Bibliothek mit mehreren einfachen Donor- und Reportermolekülen wurde erstellt, deren Reaktion auf verschiedene Metallionen gemessen wurde. Abhängig von ihrer Funktionalisierung reagierte die Oberfläche selektiv auf unterschiedliche Metallionen. Brasola et al. nutzten denselben Ansatz, um einen fluoreszierenden Nanosensor für Cu²⁺ auf Siliciumoxid-Partikeln zu entwickeln. Der einzige Unterschied bestand in der einstufigen Immobilisierung der Donor- und Reportermoleküle statt ihrer Anbindung an eine vorgeformte Monoschicht.^[171]

3.4. Immobilisierung von Biomolekülen

Die Haftung biologisch aktiver Moleküle an Oberflächen ist für die Entwicklung biologischer Mikroarrays wie DNA-Chips und Protein-Mikroarrays überaus wichtig.^[172,173] DNA-Chips liefern schnell, einfach und kostengünstig Informationen auf Nucleinsäure- und Nucleotidsequenzebene und



Schema 2. Immobilisiertes Na^+ -selektives Fluorionophor, das nach Komplexierung von Na^+ eine Änderung von der Monomeremission zur Excimeremission zeigt.^[154]

wurden für die Anwendung in der großtechnischen Genotypisierung und Untersuchung der Genexpression entwickelt.^[172] Die Protein-Mikroarray-Technologie ist für die pharmazeutische Industrie von großem Wert, weil sie das Auffinden von Wirkstofftargets und diagnostischen Biomarkern beschleunigt.^[173] Entscheidend für die Entwicklung solcher „Small-Molecule“-Mikroarrays ist es, Komponenten unter milden Bedingungen selektiv auf der Oberfläche anzubringen und gleichzeitig unspezifische Wechselwirkungen zu vermeiden. Überdies sollten die Reaktionen mit einer Reihe von funktionellen Gruppen, die in biologisch relevanten Molekülen auftreten, kompatibel sein. Ein Übersichtsartikel zu verschiedenen Reaktionen an Monoschichten auf Au und SiO_2 mit dem Schwerpunkt der Immobilisierung von Biomolekülen ist 2003 erschienen.^[174]

Amin-SAMs auf Glasoberflächen ermöglichen die Immobilisierung von biologisch relevanten Molekülen auf kovalente und nichtkovalente Weise. Zellen haften an den SAMs, da deren positiv geladene Ammoniumgruppen mit den negativ geladenen Zellmembranen wechselwirken.^[175] Diese einfache elektrostatische Adsorption wurde auch genutzt, um kurze Oligonucleotide an eine positiv geladene Amin-SAM zu koppeln.^[176] Auf diese Weise wurde eine stabile Oligonucleotid-Monoschicht hergestellt, deren Dichte der einer zweidimensionalen dicht gepackten Anordnung nahe kam.

Es wurden verschiedene milde Verfahren entwickelt, um biologische Moleküle kovalent an eine Glasoberfläche zu koppeln. Zu diesen zählen die *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid(DCC)-Kupplung von Pepsin,^[91] die 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid(EDC)-Kupplung von DNA,^[177] die Immobilisierung von Chlorameisensäure-4-nitrophenyl-

ester-aktivierten Dextranen,^[178] Reaktionen von sauren H-Atomen enthaltenden Verbindungen mit Diazobenziliden-funktionalisierten Glassubstraten^[179] sowie eine Photoaffinitätsreaktion.^[180] Oftmals wurden zweistufige Verfahren eingesetzt, bei denen nach erfolgter Selbstorganisation die Amin-SAM mit einem Linker-Molekül derivatisiert wurde, um die Reaktivität der Monoschicht zu erhöhen. Heterodifunktionelle Reagentien wie *N*-Succinimidyl-6-maleimidocaproat reagieren mit APS-Monoschichten unter Freilegung der Maleimidfunktion, die daraufhin in einer Michael-Reaktion mit Sulfanylgruppen enthaltenden Verbindungen verwendet werden kann.^[181–183] Ein Vorteil dieser Methode ist die Resistenz gegen unspezifische Adsorption, die der Hydrophilie der Maleimidfunktion zugeschrieben wird.^[183] Es ist auch möglich, diese heterodifunktionellen Moleküle an sulfanylterminierte SAMs anzuknüpfen.^[184] So wurde für Hybridisierungsexperimente eine Aminogruppen enthaltende, fluoreszenzmarkierte Oligodesoxynucleotidsone an eine Oberfläche gekuppelt. O'Donnel et al. nutzten einen leicht veränderten Ansatz, um DNA kovalent an die Glasoberfläche zu binden.^[185] Sie verwendeten ein heterodifunktionelles quervernetzendes Reagens zur Einführung von Iodacetamid-funktionen. Diese wurden mit einem reduzierten Oligodesoxynucleotid mit freien Sulfanylgruppen umgesetzt.

Wie bereits erwähnt, ist die Resistenz gegen unspezifische Adsorption ein entscheidender Punkt beim Design von Mikroarrays. Sekal et al. entwickelten ein Verfahren zur Herstellung von Monoschichten, die resistent gegen unspezifische Proteinadsorption sind und gleichzeitig primäre Aminogruppen zur Derivatisierung bieten.^[186] Indem sie die APS-Schicht mit Glutaraldehyd und anschließend mit 2,2'-(Ethylenedioxy)bis(ethylendiamin) versetzten, führten sie zunächst

Liganden und Protein-empfindliche fluoreszierende Reportergruppen ein und nutzten diese Monoschicht dann zur Detektion von Protein-Ligand-Wechselwirkungen.

Silylierungen an Oberflächen werden manchmal durch die Bildung inhomogener Schichten mit schlechter Oberflächenbedeckung und geringer Stabilität bei häufiger Regenerierung erschwert.^[187] Daher entwickelten Benters et al. eine Methode zur Herstellung sehr homogener aktivierter Siliciumoxidoberflächen, die zur effizienten Kupplung von Oligonucleotiden zur Herstellung von DNA-Mikroarrays verwendet werden können.^[187] Dabei wird zunächst eine APS-Schicht gebildet, die durch ein homodifunktionelles Linkermolekül wie 1,4-Phenylendiisothiocyanat (DITC) aktiviert wird, die anschließend mit einem Starburst-Dendrimer, das 64 primäre Aminogruppen an der Peripherie trägt, umgesetzt wird. Daraufhin werden die angekuppelten Dendrimere aktiviert und mit einem homodifunktionellen Abstandhalter vernetzt. Auf diese Weise wird eine Oberfläche mit hoher Bedeckung, geringerer sterischer Hinderung und Resistenz gegen wiederholte Regenerierung erhalten. Unlängst wurden auf diese Weise hergestellte Schichten und APS-Schichten mit geeigneten Phosphangruppen derivatisiert, um Azidofunktionalisierte Biomoleküle über Staudinger-Ligation zu immobilisieren.^[188,189] Diese Kupplungsstrategie bietet schnelle Immobilisierung und kann auch in Gegenwart ungeschützter funktioneller Gruppen durchgeführt werden, was für Wechselwirkungen in biologischen Systemen oft erforderlich ist.

Epoxysterminierte SAMs können mit Molekülen reagieren, die Aminogruppen enthalten. Auf diese Weise gelang die Verknüpfung von Cyclopeptiden mit einer Glasoberfläche, die damit als molekularer Rezeptor verwendet werden konnte.^[190] Des Weiteren wurden mithilfe der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie Bindungskonstanten zwischen einem immobilisierten Tripeptid und Vancomycin bestimmt.^[191] Die Hydrolyse einer Epoxid-SAM lieferte eine Diol-SAM, mit der ein Biosensor aus immobilisierten Nucleinsäureaptameren zum Auffinden nichtmarkierter Targets (z.B. Proteine) entwickelt wurde.^[192]

Eine weitere relativ einfache Kupplungsmethode ist die Reaktion einer aldehydmodifizierten Glasoberfläche mit Molekülen, die Aminogruppen enthalten. Die Aldehyde reagieren sofort mit primären Aminen der DNA oder Proteinen unter Bildung einer Schiff-Base.^[177,193] Durch diese Strategie wurden Bibliotheken von Peptidylcumarinen in Mikroarrays aufgebaut. Die immobilisierten Peptide konnten immer noch proteolytisch gespalten werden.^[194]

Weitere Methoden zur Verknüpfung biologischer Moleküle mit SiO₂-Oberflächen nutzen Reaktionen von sulfanylterminierten SAMs mit disulfidmodifizierten Oligonucleotiden oder Hämoproteinen,^[195,196] Iodpropyl-Monoschichten mit Sulfanylgruppen enthaltenden Proteinen,^[197] Alkoholen mit einer Silylchlorid-Oberfläche^[198] und Bromacetamid-SAMs mit Phosphorothioat-funktionalisierten Oligonucleotiden.^[199]

4. Gestaltung von Siliciumoxid-Oberflächen durch selbstorganisierte Monoschichten

Die Entwicklung von Methoden zur Steuerung der Oberflächenchemie im Größenbereich von 1–100 nm ist von fundamentaler Bedeutung in Nanowissenschaft und Nanotechnologie, denn sie eröffnet neue Möglichkeiten für Gebiete von der molekularen Elektronik bis hin zur Biomedizin und Katalyse.^[200] SAMs bieten eine ideale Plattform zur Gestaltung von Oberflächen auf molekularer Ebene, vorausgesetzt, dass genaue und hochauflösende Techniken für die Strukturierung und Selbstorganisation von SAMs zur Verfügung stehen.

4.1. Regelmäßige Verteilung von funktionellen Gruppen

Die Positionierung funktioneller Gruppen auf Oberflächen in regelmäßigen Intervallen ist wichtig, z.B. zur Lokalisierung von Adsorptionen und zur Abstimmung der Oberflächenbedeckung. Ein entscheidender Punkt für die Entwicklung von DNA- und Protein-Chips ist die Dichte von Sondenmolekülen. Eine einfache Möglichkeit, um eine niedrige Oberflächenbedeckung von funktionellen Gruppen zu erreichen, ist die Herstellung von Mehrkomponenten-SAMs. So werden die funktionellen Gruppen in einer „inerten“ Matrix anderer Moleküle, die entweder keine oder andere funktionelle Gruppen tragen, verdünnt. Zur Herstellung solcher Mehrkomponenten-SAMs gibt es mehrere Ansätze. Der meistverbreitete nutzt die kompetitive Chemisorption, d.h. die Behandlung einer Oberfläche mit einer Mischung verschiedener Adsorbate. Zusammensetzung und Eigenschaften gemischter Monoschichten sind komplex, dennoch gelang die Herstellung zahlreicher binärer Monoschichten, die von McCarthy et al. in Lit. [201] aufgelistet wurden.

Fan et al. regten die Phasentrennung von binären Monoschichten an, indem sie zwei sehr unterschiedliche Alkylsilan-Amphiphile einsetzten.^[202] Ein Amphiphil mit starken Kohäsionswechselwirkungen und eines, das Wasserstoffbrücken bilden konnte. Bei der Phasentrennung entstanden dann Nanoinseln mit einer bestimmten chemischen Funktion. Die Oberflächenzusammensetzung wurde mit AFM bestimmt, die ausgeprägte Unterschiede in der Höhe und Reibung der beiden Komponenten zeigte. Das Phasenverhalten von Mehrkomponenten-SAMs konnte als „latentes Bild“ verwendet werden, um die Oberfläche durch nasschemisches Ätzen zu strukturieren.^[203] Dieser Unterschied in der Ätzresistenz wurde durch die Anordnung von Molekülen mit unterschiedlichen Kettenlängen erreicht: Regionen aus dichter gepackten Molekülen sollten stabiler sein als Regionen mit weniger dichter Packung. Lee et al. zeigten, dass gemischte SAMs zur Steuerung der freien Oberflächenenergie eingesetzt werden können.^[204] Unter Verwendung verschiedener Verhältnisse von Hydroxy- und Methylgruppen stellten sie die freie Oberflächenenergie von Siliciumsubstraten ein und fanden, dass sie so die Art des Wachstums bei der Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition, ALD) von TiO₂ steuern konnten.

Alternativ können „gemischte Oberflächen“ auch durch Reaktion von zum Teil silanisierten Oberflächen mit einem zweiten Silan hergestellt werden. Da SAMs auf SiO_2 über Inseln wachsen, bietet sich die Möglichkeit, unvollständige Monoschichten aus einer Komponente mit einer anderen Komponente aufzufüllen. Vor einiger Zeit wurde berichtet, dass kleine Domänen von OTS-Inseln mit brom-^[205] und aminoterminierten^[206] SAMs gefüllt werden können. Fadeev et al. nutzten ein sehr sperriges Silan zur Abscheidung und fanden ein Größenausschlussverhalten bei der Messung der Kontaktwinkel-Hysterese, was dafür sprach, dass immer noch Nanoporen mit einem Querschnitt von ca. 0.5 nm^2 auf der Oberfläche vorhanden und für kleinere Moleküle zugänglich waren.^[201] Auf diese Weise wurden homogen gemischte binäre Monoschichten erzeugt. Die hierbei verwendete Prozedur ist in Abbildung 5 dargestellt.

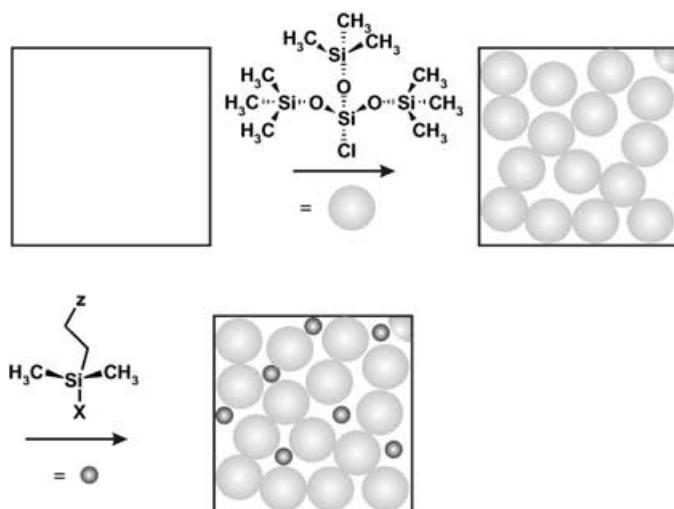


Abbildung 5. Schematische Darstellung einer zweistufigen Silanisierung.^[201]

Die Selbstorganisation großer Moleküle mit einer einzigen funktionellen Gruppe bietet eine andere Möglichkeit, Endgruppen auf Oberflächen in einem bestimmten Abstand zu positionieren. Hierfür besonders geeignete Moleküle sind Dendrone, die am fokalen Punkt (dem Ausgangspunkt eines dendritischen Keils) funktionalisiert sind (Abbildung 6). Cai et al. erhielten Submonoschichten, Monoschichten und Multischichten von Carbosilandendronen mit Trichlorsilanend-

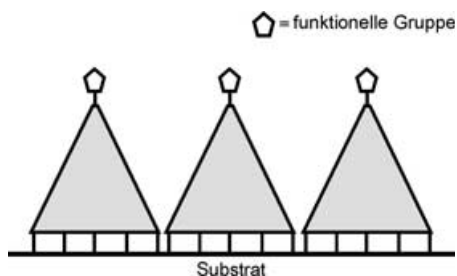


Abbildung 6. Durch Verwendung großer Moleküle kann der Abstand zwischen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche gesteuert werden.

gruppen und einer Phenylgruppe am fokalen Punkt.^[207,208] Dendronen mit peripheren Carboxygruppen und einem geschützten Amin am fokalen Punkt sammelten sich auf einer aminoterminierten SAM durch mehrfache ionische Wechselwirkungen an.^[209] AFM und Fluoreszenzmessungen wiesen die Bildung einer dicht gepackten Schicht mit Abständen von 24–34 Å zwischen den Aminogruppen nach.

SiO_2 -Oberflächen mit räumlich getrennten funktionellen Gruppen sind durch die beschriebenen Methoden relativ einfach und ohne teure Apparaturen herstellbar. Die Verfahren sind flexibel, für Ansätze im großen Maßstab geeignet und nicht auf ebene Oberflächen begrenzt. Allerdings gibt es auch einen Nachteil: Es können allein homogene Oberflächen hergestellt werden, und die funktionellen Gruppen können nicht genau positioniert oder in Mustern angeordnet werden, wie dies der Bottom-up-Ansatz zur Konstruktion von nanometergroßen Funktionseinheiten erfordert.

4.2. Musterbildung selbstorganisierter Monoschichten durch Photonen und Partikel

4.2.1. Photolithographie

Photolithographie an SAMs beruht auf der Absorption von Strahlung durch die exponierten Regionen der Monoschicht, die dadurch photolytisch gespalten werden, wodurch Teile der Oberfläche freigelegt werden. Die benötigte Ausrüstung ist gegenüber der anderer Methoden wie der Elektronenstrahlolithographie (siehe Abschnitt 4.2.2) weniger kostspielig – daher ist die Photolithographie eine beliebte Methode zu Musterbildung von SAMs. Allerdings ist die Auflösung der Muster, die auf diese Weise hergestellt werden können, beugungsbegrenzt.

Eine häufig verwendete Methode, um SAMs in bestimmten Regionen zu entfernen, ist die Bestrahlung mit Licht im tiefen UV-Bereich. Dies lässt eine aktivierte Oberfläche zurück, an der zahlreiche weitere Bearbeitungsschritte möglich sind. SAMs mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen wurden zur Immobilisierung von Fluorophoren,^[210] zur Zelladhäsion^[211] und zur Einstellung des Oberflächenpotentials verwendet.^[212,213] Die verbleibenden SAMs fanden Verwendung als Masken für Ätzprozesse bei der Mikrostrukturierung von Si-Substraten^[214,215] sowie als Schablonen zur Pd-Adhäsion und späteren stromlosen Abscheidung von ZnO .^[216] Die belichteten Flächen wurden als Schablone zur stromlosen Beschichtung von Ni ^[210,215] und zur Abscheidung von TiO_2 -Filmen genutzt.^[217] Erst kürzlich wurde von der photokatalytischen Lithographie von SAMs aus Alkylsilanen berichtet.^[218] Hierbei wurden UV-Strahlung und TiO_2 verwendet, um die SAM durch die Erzeugung hochreaktiver Sauerstoffverbindungen schnell und homogen zu entfernen.

Statt zur vollständigen Entfernung von Monoschichten kann die Photolithographie auch zur Bildung von Mustern mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen verwendet werden. Mehrere Arbeitsgruppen berichten von der Photoentschützung geschützter Aminogruppen, nach der belichtete Flächen selektiv durch die Adsorption von fluoreszierenden Partikeln entwickelt werden konnten.^[219,220] Ein hervorragendes Beispiel hierfür ist die Kombination der Photolithogra-

phie mit der Immobilisierung von Biomolekülen, um z.B. DNA-Chips herzustellen.^[221] Hier leisteten Fodor et al. Pionierarbeit.^[222–225] Sie verwendeten eine lichtgesteuerte, räumlich adressierbare Parallelsynthese, um Arrays zur schnellen DNA-Analyse aufzubauen: Das Lichtmuster, das durch eine Maske fällt, bestimmt, welche Regionen der Oberfläche zur Kupplung aktiviert werden; durch das Licht werden dabei photolabile Schutzgruppen von selektierten Flächen abgespalten. Nun werden die ersten Bausteine, die jeweils eine photolabile Gruppe enthalten, mit der Oberfläche in Berührung gebracht – sie reagieren allein mit den belichteten Flächen. Anschließend wird das Substrat durch eine weitere Maske belichtet, um es zu entschützen und anschließend mit einem zweiten Baustein zu koppeln. Die Schritte Maskierung/Bestrahlung und Kupplung werden wiederholt, um auf diese Weise verschiedene Oligomere einzuführen. Die Muster der Masken und die Reihenfolge der Reagentien bestimmen die endgültig hergestellte Sequenz mit bekannter Lokalisierung auf der Oberfläche.

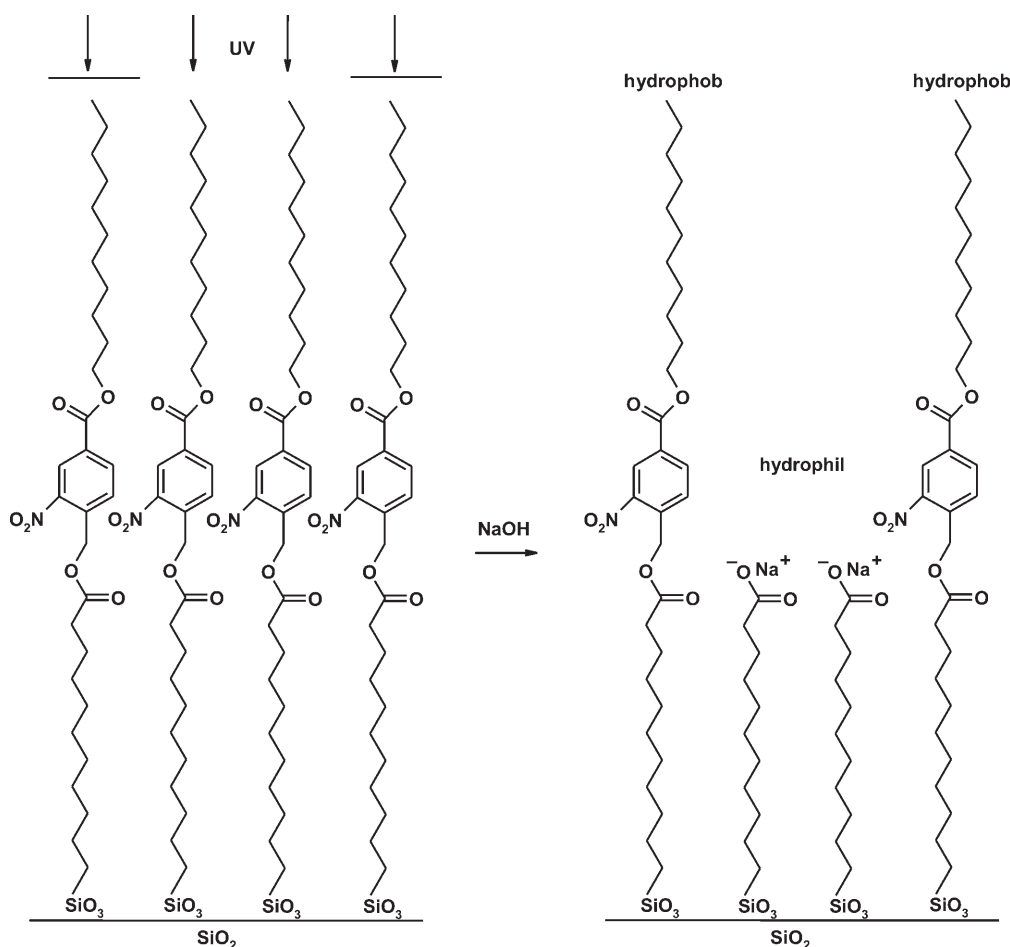
Dressick et al. und Sugimura et al. untersuchten weitere chemische Transformationen. Dressick et al. wandelten 4-(Chlormethyl)phenyl-Chromophore in Phenylaldehydeenheiten um, die ihrerseits zu Aminresten reduziert werden können.^[226] Sugimura et al. zeigten, dass OTS-SAMs unter Vakuum-UV-Strahlung nach und nach abgebaut werden und

dabei Carboxygruppen liefern; diese wurden mit funktionellen und fluorierten Silanen umgesetzt.^[214,215] Die Oberflächenbenetzbarkeit konnte auch durch photolithographische Methoden gesteuert werden: Beebe et al. lieferten zahlreiche Beiträge über ihre Experimente zur Steuerung des Flüssigkeitsstroms in Mikrokanälen.^[227–229] Durch eine Kombination von SAMs und Photolithographie versahen sie die freie Oberflächenenergie mit einem Muster (Schema 3). Solange der Druck unterhalb eines kritischen Werts gehalten wurde, konnten sie den Strom wasserhaltiger Flüssigkeiten auf hydrophile Pfade beschränken.

Kürzlich wurde die Photolithographie bei einem Aufbauverfahren angewendet.^[230] Direktes Schreiben mit einem Laser ermöglichte die Bildung weniger als 200 nm großer Oxidmuster auf H-terminiertem Si. Wurde dieses Substrat einer Lösung mit OTS-Molekülen ausgesetzt, resultierte ein selektives Wachstum auf dem Oxidmuster.

4.2.2. Elektronenstrahlolithographie

SAMs eignen sich als Photolacke mit sehr hoher Auflösung in der Elektronenstrahlolithographie. Da die Größe der Strukturen, die mit der Elektronenstrahlolithographie erzeugt werden, von der Schichtdicke des Photolacks abhängt, könnte die monomolekulare Dicke von SAMs die Rückstreuung von

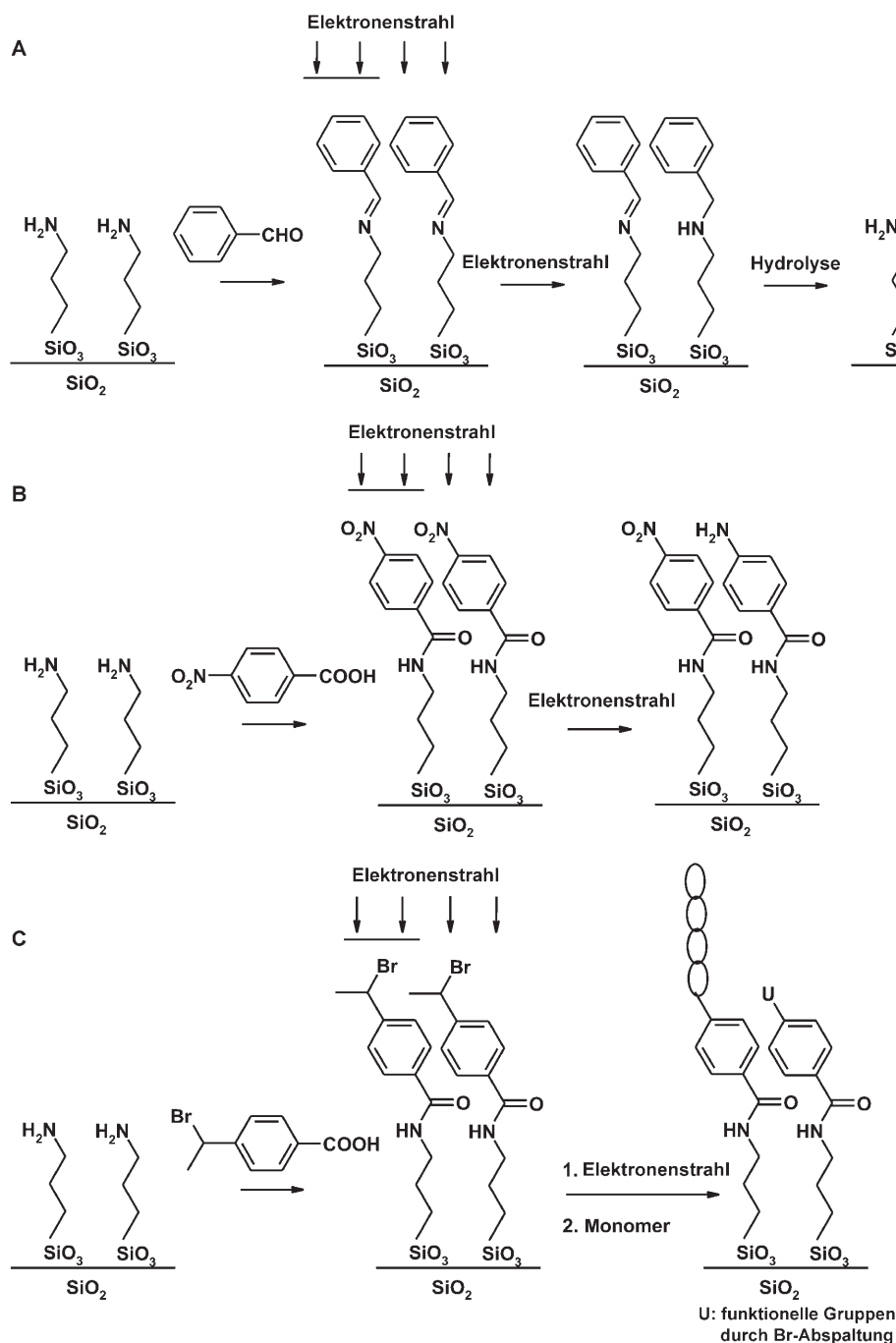


Schema 3. UV-Photolithographie zum Aufbau hydrophiler Muster innerhalb von Mikrokanälen.^[227]

Elektronen reduzieren und ultrahochauflöste Elektronenstrahlmuster liefern. In OTS und perfluorierten SAMs auf SiO_2 können Muster von einigen zehn Nanometern erzeugt werden, die dann durch nasschemisches Ätzen in das Substrat übertragen werden können.^[231–233] Durch Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM) können bei einem geringen Strahldurchmesser Muster von weniger als 10 nm Auflösung erzielt werden.^[234] Marrian et al. verwendeten zur Musterbildung von Filmen die Elektronenstrahlolithographie im Niederspannungsbereich und nutzten die Muster dann als Schablonen bei der stromlosen Metall-

beschichtung dünner Ni-Filme. Dabei ergaben sich Linienbreiten von weniger als 20 nm.^[235]

Es gibt einige Berichte zur Kombination von Elektronenstrahlolithographie mit funktionalisierten SAMs. So erzeugten Craighead et al. Muster in aminoterminierten SAMs und entwickelten sie anschließend, indem sie sie Palladiumkolloiden und ummantelten fluoreszenten Polystyrolpartikeln aussetzten.^[236] Die Kolloide und Partikel hafteten allein an den unbelichteten Teilen der Monoschichten. In anderen Arbeiten wurden Aminosilane durch eine Poly(methylmethacrylat)(PMMA)-Maske oder eine nichtfunktionalisierte SAM,



Schema 4. Chemische Umwandlungen von SAMs mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl.^[240,241]

die durch Elektronenstrahlolithographie mit einem Muster versehen worden war, abgeschieden.^[237–239] Mit diesem Verfahren wurden Kolloidpartikel und Kohlenstoffnanoröhren selektiv auf aminmodifizierten Teilen des Substrats abgesetzt.

Elektronenstrahlen können auch chemische Umwandlungen in Monoschichten induzieren: Park et al. untersuchten mehrere Wege zur Herstellung gemusterter amino- und bromterminierter SAMs und verifizierten die Reaktivität durch die Anknüpfung von Biotin/Streptavidin-Gruppen^[240] oder erweiterten die Muster vertikal durch Radikalpolymerisation.^[241] Die Umwandlungen sind in Schema 4 zusammengefasst. Die induzierten Umwandlungen wurden zur direkten Adsorption von Goldnanopartikeln genutzt.^[242] Des Weiteren wurden Muster von weniger als 50 nm Auflösung in SAMs mit eingebetteten Disulfidbrücken erzeugt.^[243] Die Musterbildung bei Phenyl(3-trimethoxysilylpropyl)disulfid-Monoschichten erfolgte durch Elektronenstrahlolithographie, wodurch Furchen von 3–4 Å Tiefe und 30 nm Breite erhalten wurden. Mit XPS wurde die Spaltung der Disulfidbrücken zu Sulfhydrylgruppen nachgewiesen, und die erhaltenen chemischen Muster wurden durch Reaktion mit *N*-(1-Pyren)maleimid entwickelt. Durch eine Kombination von Elektronenstrahlolithographie und Silanisierung in der Gasphase werden sogar kleinere chemische Muster erhalten.^[244] Durch nanometergroße Löcher in einer PMMA-Maske war die Bildung von Monoschichten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen möglich. Nach dem Entfernen der Maske wurde eine Monoschicht mit einer anderen funktionellen Gruppe abgeschieden. Auf diese Weise wurden Nanoinseln ($\varnothing \approx 20$ nm) mit einer bestimmten Funktion in einer Matrix mit einer anderen Funktion erzeugt.

4.2.3. Ionenstrahl- und Röntgenstrahlolithographie

Ionenstrahl- und Röntgenstrahlolithographie fanden seltener bei der Musterbildung von SAMs auf SiO₂ Verwendung. Die Fokussierung von niederenergetischen Ionenstrahlen ist schwierig, weshalb hierbei gewöhnlich Schattenmasken für die Musterbildung eingesetzt werden. Hochenergetische fokussierte Ionenstrahlen (focused ion beams, FIBs) sollten dagegen nanoskalige Muster erzeugen, da man hier mit Strahlen von weniger als 8 nm Durchmesser arbeiten kann.^[245] FIBs wurden bereits eingesetzt, um 10 nm breite Strukturen in dünne PMMA-Filme zu schreiben.^[246] Eine vinylterminierte Monoschicht wurde selektiv in durch einen Ionenstrahl angeätzten Regionen einer methylterminierten SAM abgeschieden. Die Auflösung hierbei betrug 1–3 μm .^[247] Ada et al. konnten im Rahmen ihrer detaillierten Untersuchungen zur Wechselwirkung niederenergetischer Ionen mit Organosilan-SAMs mithilfe der FIB-Technik 300 nm breite Lücken erzeugen.^[248] Werden Monoschichten einer niedrigen Dosis von langsamen, hochgeladenen Ionen wie Xe⁴¹⁺ und Th⁷³⁺ ausgesetzt, entstehen feinere Strukturen.^[249] AFM-Bilder zeigten Krater mit Durchmessern von 50–63 nm, die vom Auftreffen einzelner Ionen herrührten. Ebenso feine Strukturen wurden von Whitesides et al. mithilfe eines Strahls neutraler Cs-Atome erhalten.^[250]

Die Bestrahlung von Monoschichten mit einem weichen Röntgenstrahl durch eine Maske bietet eine gute Möglichkeit

zur Musterbildung. Zu den bisher bekannten Umwandlungen zählen der Verlust von Halogenen in Halogenmethylphenylsilyl-Schichten^[251,252] sowie die Spaltung von Nitrogruppen in nitrosubstituierten aromatischen SAMs.^[253] Durch die Verwendung von Masken mit nanometergroßen Strukturen gelang es La et al., Muster im Maßstab von weniger als 100 nm zu entwickeln, was auch durch AFM bestätigt wurde.^[254] Diese Muster wurden mit fluoreszenzmarkierten Oligonucleotiden derivatisiert. Die Bestrahlung von OTS-Schichten führte zur Bildung sauerstoffhaltiger Gruppen wie -OH und -C(O)H.^[255] Die Übertragung von Mustern mit Dimensionen von nur 150 nm auf das darunter liegende Substrat wurde durch Ätzung mit reaktiven Ionen unter Verwendung dünner Ni-Filme erreicht, die selektiv auf das belichtete Gebiet der OTS-SAM abgesetzt wurden.

Kürzlich wurde gezeigt, dass hybride Strategien zur Musterbildung die defektfreie Herstellung von Blockcopolymer-Nanomustern ermöglichen.^[256] Durch interferometrische Lithographie mit tiefer UV-Strahlung wurde ein Photolack auf einer Phenylethyl-Monoschicht mit einem Muster aus 45–55 nm großen Strukturen versehen. Anschließend wurde das Muster durch chemische Modifizierung mittels weicher Röntgenstrahlung in die darunter liegende SAM übertragen. Nach der Entfernung des Photolacks wurde Poly(styrol-*block*-methylmethacrylat) (PS-*b*-PMMA) durch Schleuderbeschichtung auf die SAM aufgetragen und gehärtet. SEM-Aufnahmen zeigten, dass der PMMA-Block bevorzugt die modifizierten Regionen der Oberfläche bedeckt, weshalb sich Domänenstrukturen analog dem SAM-Muster bilden (Abbildung 7).

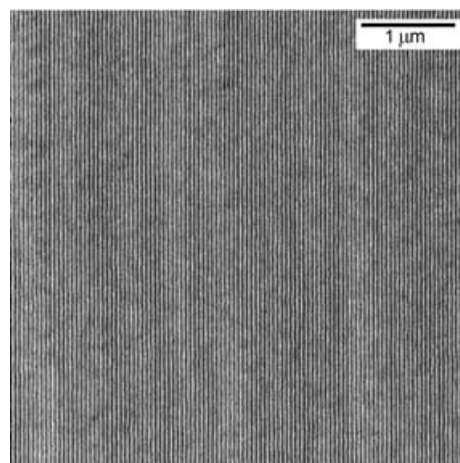


Abbildung 7. SEM-Bild von 48 nm breiten PS- und PMMA-Domänen, die durch selektive Adsorption auf einer SAM gebildet wurden. Die SAM war zuvor durch eine Kombination von UV- und Röntgenlithographie mit einem Muster versehen worden.^[256]

4.3. Weiche Lithographie

Weiche Lithographie^[257] ist der Sammelbegriff für eine ganze Anzahl lithographischer Methoden, die das Replikatformen (replica molding), den Mikrokontaktdruck (microcontact printing, μCP) und das Mikroformen (micromolding) einschließt. Bei der weichen Lithographie wird ein gemuster-

tes Elastomer als Form, Stempel oder Maske zur Musterübertragung verwendet.^[258] Weiche Lithographie bietet Vorteile gegenüber anderen lithographischen Methoden, denn sie ermöglicht die Bildung von Mustern auch auf rauen Substraten, ungewöhnlichen Materialien oder großen Flächen. Von den genannten Techniken wurde μ CP wegen der einfachen Musterbildung auf Oberflächen im (Sub-)Mikrometerbereich am häufigsten eingesetzt. Beim μ CP wird ein Elastomerstempel (für gewöhnlich Poly(dimethylsiloxan), PDMS) mit geeigneten Molekülen eingefärbt. Die Moleküle werden anschließend beim Kontakt vom Stempel auf das Substrat übertragen. μ CP wurde ursprünglich zur Bildung von Mustern auf Goldoberflächen mit Alkanthiolen entwickelt, und noch heute befasst sich der größte Teil der Literatur mit dem μ CP dieses Adsorbats auf diesem Substrat.

Berichte zur Anwendung von μ CP auf SiO_2 -Oberflächen sind dagegen eher selten. Dies könnte durch die Empfindlichkeit von Trialkoxy- und besonders Trichlorsilanen sowie die geringere Kantenauflösung von Silanen auf SiO_2 gegenüber der von Thiolen auf Gold erklärbar sein.^[259] Whitesides et al. berichteten, dass gedruckte OTS-SAMs nur teilweise ätzresistent waren; spätere Untersuchungen zeigten, dass gedruckte Muster in das darunter befindliche Siliciumsubstrat übertragen werden konnten,^[260] sogar bei Strukturen in einem Maßstab von weniger als 80 nm.^[261] Nuzzo et al. zufolge dauerte die Bildung dicht gepackter OTS-Monoschichten durch Drucken nur 30 s, durch Abscheidung aus der Lösung dagegen mehrere Minuten.^[262] Die gebildeten SAMs waren stabil, aber beim Drucken in Dimensionen unterhalb einiger Mikrometer verteilten sich die OTS-Moleküle auch auf Gebiete, die nicht mit dem Stempel in Kontakt gekommen waren. μ CP mit Docosyltrichlorsilan lieferte eine präzisere Übertragung auf das Substrat, und diese Filme eigneten sich deutlich besser als Photolack für das nasschemische Ätzen.^[263]

Die Amplifizierung eines gedruckten Musters ist auch auf andere Art erreichbar: Harada et al. amplifizierten ein gedrucktes vinylterminiertes Muster, indem sie selektiv einen Ru-Komplex anbrachten, der mit Norbornenderivaten reagierte und einen dünnen Polymerfilm ergab.^[264] Ausrichtung und räumliche Einschränkung der Polymermoleküle gelangen, indem die stark unterschiedliche Benetzbarkeit von sauberem SiO_2 und einem gedruckten OTS-Muster genutzt wurde.^[265] Nach dem Drucken wurden die verbliebenen hydrophilen Teile des Substrats mit einer dünnen Polyelektrolytschicht bedeckt, an der biologische Makromoleküle und Flüssigkristalle angelagert werden konnten. Auf diese einfache Weise gelang die Erzeugung von Mikrokanälen auf einer Oberfläche.

Die meisten Arbeiten zum Auftragen von SAMs auf SiO_2 mittels μ CP beschäftigen sich mit der Abscheidung von Metallen. Gedruckte Monoschichten können als Photolack für die chemische Gasphasenabscheidung von Kupfer^[266] oder die Abscheidung von Zinkchlorid aus einer Lösung dienen, das wiederum als Kristallisationspunkt für die stromlose Beschichtung mit Ag fungiert.^[267]

Statt eine Monoschicht zu drucken, ist es auch möglich, auf eine Monoschicht zu drucken, die aus einer Lösung abgeschieden wurde. Hidber et al. verwendeten eine aminos terminierte SAM als Haftvermittler, um (sub)mikrometergroße Muster von Pd-Kolloiden zu drucken.^[268] Die immobilisierten Kolloide fungierten als Katalysator für die stromlose Abscheidung von Kupfer, wodurch Kupferlinien von wenigen Mikrometern auf einer isolierenden Oberfläche entstanden. Kürzlich stellten Reinhoudt et al. den supramolekularen μ CP vor,^[269–271] dargestellt in Abbildung 8. Bei dieser Methode

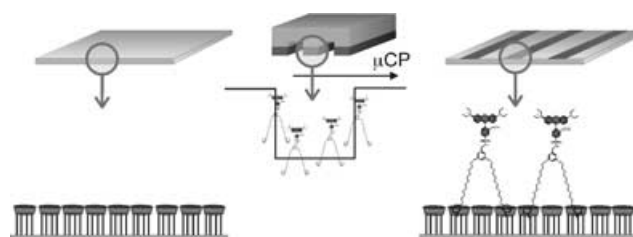
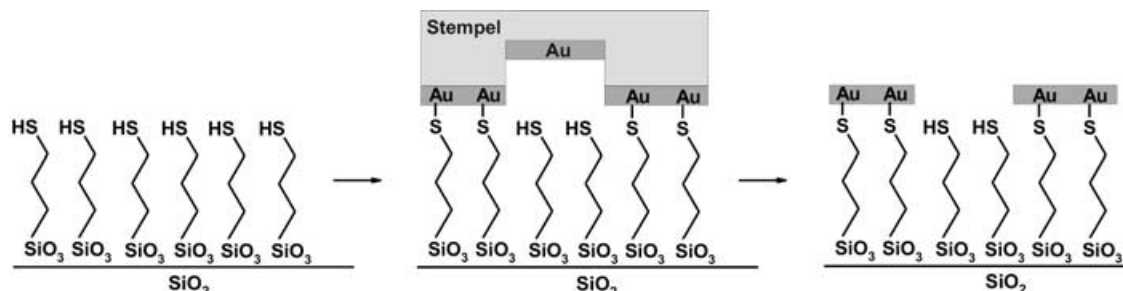


Abbildung 8. Schematische Darstellung des supramolekularen Mikrokontaktdrucks. Cyclodextrin-Wirt-Monoschichten wurden durch μ CP geeigneter Gastmoleküle mit einem Muster versehen.^[269, 270]

werden auf eine dicht gepackte Monoschicht von Cyclodextrin-Rezeptormolekülen auf SiO_2 (oder Gold) fluoreszente Gastmoleküle gedruckt, die über mehrere supramolekulare Wechselwirkungen an die Rezeptormoleküle binden. Die Muster wurden mit AFM, XPS und konfokaler Mikroskopie charakterisiert. Kontrollexperimente belegten, dass die Gastmoleküle über spezifische Wirt-Gast-Wechselwirkungen an die Rezeptoroberfläche gebunden werden. Ein Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Stabilität der Aufbauten über die Zahl der Wechselwirkungen zwischen Gastmolekülen und Wirtmonoschicht gesteuert werden kann.

Sulfanylterminierte MPTMS-SAMs können als Haftvermittler für Edelmetalle eingesetzt werden.^[272] In der Nanotransferlithographie wird ein mit Gold beschichteter PDMS-Stempel zur Übertragung dünner, aber stabiler Goldschichten auf die Monoschicht verwendet (Schema 5). In einer



Schema 5. Durch Nanotransferdruck hergestellte Metallstrukturen auf adhäsiven SAMs.^[272]

Reihe von Veröffentlichungen beschrieben Delamarche et al. ein Verfahren zur Erzeugung von NiB-Strukturen und Metallnanodrähten auf Glassubstraten.^[273–277] Sie nutzten die Haft Eigenschaften einer aminoterminierten SAM, um Pd/Sn-Kolloide zu binden, die wiederum verwendet wurden, um die stromlose Abscheidung von NiB einzuleiten. Daraufhin wurde elektrochemisch Kupfer abgeschieden, dem anschließend durch μ CP unter Verwendung einer Schutzschicht aus Thiolmolekülen ein Muster eingepägt wurde. Dieses wurde durch zwei nasschemische Ätzmethoden in das Kupfer und das NiB übertragen. Dieses Verfahren wurde entwickelt, um eine neue und möglicherweise kostengünstigere Herstellungsweise von Gate-Schichten in Dünnschichttransistor-(TFT)-LCDs zu bieten, und konnte sogar im makroskopischen Bereich (38 cm) angewendet werden.

Die Nanoimprint-Lithographie (NIL)^[278] wurde als wirkungsvolle Alternative zum μ CP von Organosilanen vorgeschlagen.^[279] Eine durch NIL erhaltene PMMA-Polymerschablone steuert die Anordnung der SAM aus der Gasphase auf einer unbedeckten Substratfläche und verhindert die Bildung einer SAM auf dem bereits bedeckten Gebiet. Nach der Entfernung des Polymers erhält man SAM-Muster, die mit anderen Silanen gefüllt werden können. Solche SAMs sind nützlich in der Nanofabrikation, um z. B. die Adsorption von Partikeln oder die Abscheidung von Metallelektroden auf SAMs zu lenken (Abbildung 9).

4.4. Rastersondenlithographie

Die Rastersondenmikroskopie bildet die Oberflächentopographie und Oberflächenchemie auf submolekularer Ebene ab. Des Weiteren kann die Sondenspitze zur Manipu-

lation von Atomen und Molekülen auf Oberflächen verwendet werden, weshalb diese Methode oft als Rastersondenlithographie bezeichnet wird.^[280] Sugimura et al. zählten zu den Ersten, die die Rastersondenspitze mit der Selbstorganisation auf SiO₂-Oberflächen kombinierten, um nanoskalige Muster zu erzeugen. Sie verwendeten die Spitze eines Rastertunnelmikroskops (scanning tunneling microscope, STM) in Gegenwart eines Organosilandampfs zur lokalen anodischen Oxidation einer Si-H-Oberfläche zu SiO₂.^[281] Dabei wurden Monoschichtstrukturen in der Größenordnung von 20 nm gebildet, die resistent gegen chemisches Ätzen waren. Andere Publikationen derselben Autoren beschrieben die Bildung von Mustern in einer homogenen Monoschicht durch das Anlegen einer Vorspannung an die Sondenspitze, was die Monoschicht in den durch die Sonde abgetasteten Bereichen effektiv entfernte. Anschließend wurden diese Gebiete mit SAMs unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung aufgefüllt, um das Oberflächenpotential zu regulieren oder Proteine selektiv mit einer räumlichen Auflösung im Nanometerbereich anzuordnen.^[282,283] Eine andere Methode zur Bildung nanoskaliger Muster ist die feldinduzierte Oxidation (field-induced oxidation, FIO) unter Verwendung eines leitenden Federhebels (Cantilever).^[284] Bei der lokalen Anwendung der FIO auf einer Oxidoberfläche in trockener Stickstoffatmosphäre wurden Hydroxygruppen der Oberfläche entfernt. Diese Hydroxygruppen sind zur Bildung einer Monoschicht notwendig, und dementsprechend wurde auf diese Weise die Monoschichtenbildung unterdrückt. Mit dieser Methode konnte eine nur 22 nm schmale Linienstruktur in einer OTS-SAM hergestellt werden. Bei FIO unter feuchten Bedingungen wurden OTS-SAMs dagegen auf der ganzen Oberfläche gebildet.

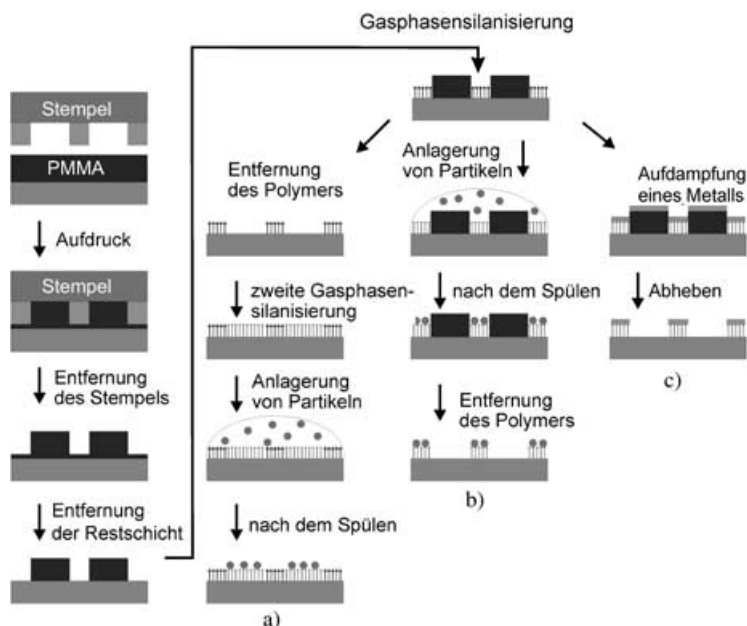
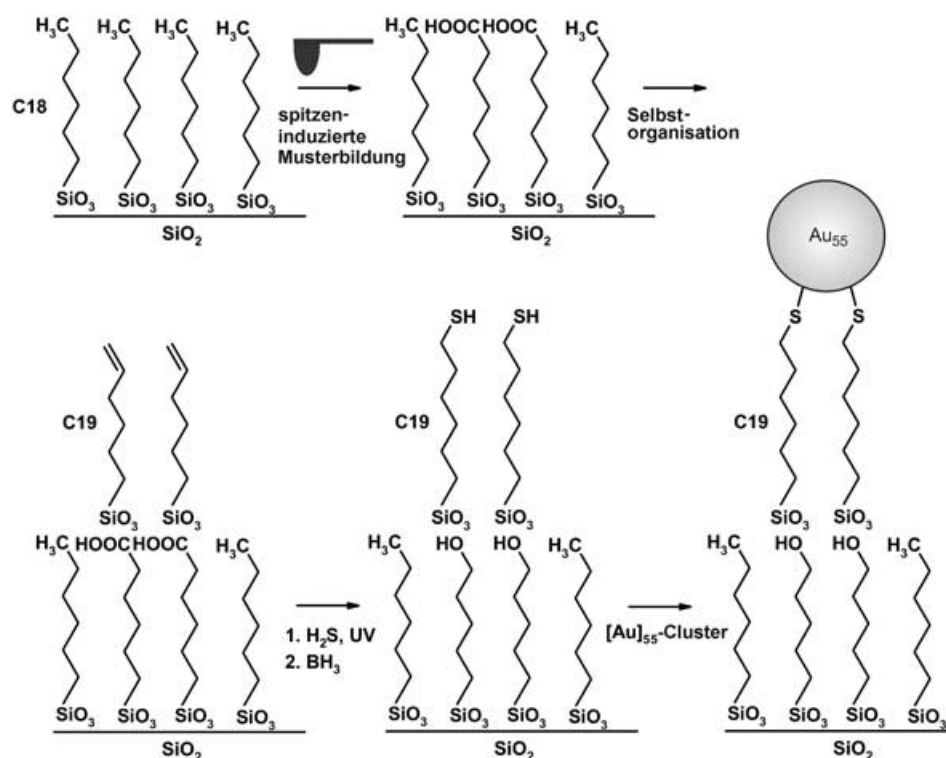


Abbildung 9. Nanoimprint-Lithographie in der Nanofabrikation. Anwendungen: a) Entfernung des Polymers, Aufdampfen eines zweiten Silans und selektive Anlagerung funktionalisierter Partikel; b) selektive Anlagerung funktionalisierter Partikel, Entfernung des Polymers; c) Aufdampfung eines Metalls, Abheben des metallbeschichteten Polymers.^[279]

4.4.1. Konstruktive Nanolithographie

Die konstruktive Nanolithographie wurde von Sagiv et al. eingeführt.^[285] Es handelt sich hierbei um eine zerstörungsfreie Methode, bei der durch das Anlegen einer Vorspannung an eine unter Umgebungsbedingungen betriebene AFM-Spitze und darauf folgende schablonengesteuerte Selbstorganisation ein Oberflächenmuster erzeugt wird. Die Vielseitigkeit dieses Verfahrens wurde anhand mehrerer Systeme demonstriert, in denen vinylterminierte SAMs und OTS-SAMs lokal elektrooxidiert wurden, um gemusterte Doppelschichten,^[286] selbstorganisierte Metallinseln,^[285,287] Metallnanopartikel^[288–290] und Nanodrähte^[289] herzustellen. Durch diese Methode konnten Strukturen mit Dimensionen von unter 50 nm erzeugt werden. Eine schematische Darstellung des Organosilanschablonenmusters und der Selbstorganisation von [Au₅₅]-Clustern auf dieser Schablone ist in Schema 6 gezeigt. Diese Methode konnte vom Nanometer- auf den Millimetermaßstab übertragen werden, indem die Elektrooxidation mit einem starren metallischen Stempel durchgeführt wurde.^[291] Andere Gruppen haben die lokale Oxi-



Schema 6. Konstruktive Nanolithographie mittels spitzeninduzierter Elektrooxidation und anschließender Selbstorganisation auf der geschriebenen Schablone. In vorgestellten Fall wurden [Au]₅₅-Cluster angelagert.^[288]

dation von SAMs durch eine Sonde zur Funktionalisierung mit kationischen Goldnanopartikeln, quartären Ammoniumsalzen und Polymeren eingesetzt.^[292,293]

Einige Jahre vor der Einführung der konstruktiven Nanolithographie durch Sagiv et al. war ein ähnliches Verfahren von Schultz et al. vorgestellt worden, bei dem eine katalytische Sonde verwendet wurde.^[294] Eine Alkylazid-Monoschicht wurde durch eine katalytische Pt-beschichtete AFM-Spitze zum Amin reduziert. Die Aminogruppen wurden daraufhin mit fluoreszenten Partikeln kovalent verknüpft und mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop abgebildet.

4.4.2. Dip-Pen-Nanolithographie

Die Dip-Pen-Nanolithographie (DPN) nutzt eine eingefärbte AFM-Spitze, um Moleküle auf einem Substrat abzuscheiden.^[200,295] Vermutlich werden dabei Moleküle von der Spitze über einen Wassermeniskus zur Oberfläche transportiert; mit dieser Methode konnten Strukturen mit Linienbreiten von nur bis zu ca. 10 nm erzeugt werden (Abbildung 10a). Beispiele aus der Literatur handeln fast ausschließlich vom Schreiben mit Thioltinten auf Goldsubstrate oder der Verwendung von Metallsalzen zur elektrostatischen Anordnung auf mit einer geeigneten Vorspannung versehenen Siliciumsubstraten.

Bisher wurden Tinten auf Silanbasis kaum verwendet, hauptsächlich wegen der Unvereinbarkeit von Chlor- und Alkoxysilanen mit dem Wassermeniskus, über den die Tinte transportiert wird. Mirkin et al. schrieben auf SiO_2 mit

Hexamethyldisilazan organische Muster mit Dimensionen von weniger als 100 nm.^[296] In zwei unlängst erschienenen Berichten wurde demonstriert, dass auch das Schreiben mit Tinten auf Trialkoxysilanbasis durchaus möglich ist: Pena et al. schrieben zwar nanoskalige APS- und MPTMS-Linien, konnten die gebildeten Strukturen aber nicht weiter derivatisieren.^[297] Sie erklärten diese mangelnde Reaktionsfähigkeit mit der Bildung von Multischichten über Wasserstoffbrücken. Jung et al. postulierten dagegen, dass DPN mit reaktiven Silanen möglich ist, sofern Vorkehrungen gegen eine Polymerisation getroffen werden.^[298] Das Schreiben bei niedriger Feuchtigkeit lieferte in der Tat 110 nm breite MPTMS-Linien, die erfolgreich mit Biotin und fluoreszenzmarkiertem Streptavidin umgesetzt werden konnten.

Eine alternative Methode, um funktionalisierte Strukturen auf die SiO_2 -Oberfläche zu schreiben, ist das Schreiben auf funktionalisierte Monoschichten. Reinhoudt et al. stellten die supramolekulare DPN vor, bei der eine AFM-Spitze mit geeigneten Gastmolekülen eingefärbt ist und eine Wirtmonoschicht aus β -Cyclodextrin als Substrat fun-

giert.^[270] Auf Wirt-Gast-Wechselwirkungen basierende Muster mit Strukturen von weniger als 500 nm Größe

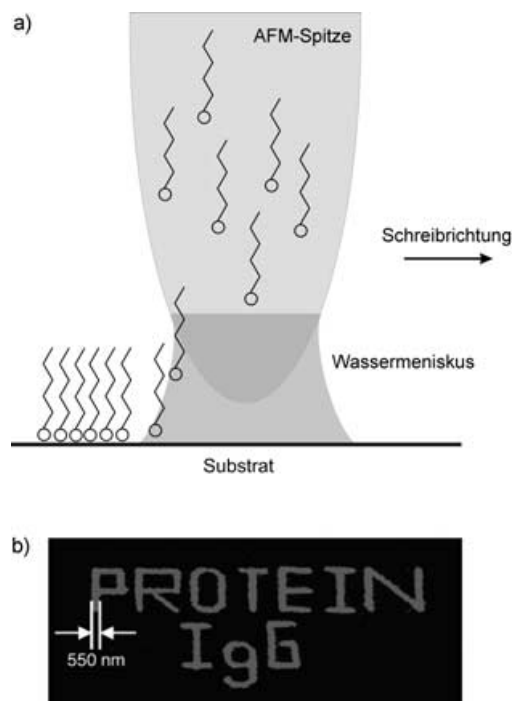


Abbildung 10. a) Schematische Darstellung der Dip-Pen-Nanolithographie (DPN). b) Fluoreszenzbild einer DPN-generierten, markierten Anti-Kaninchen-IgG-Struktur auf SiO_2 .

wurden so geschrieben und durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie und AFM abgebildet. Kovalent verankerte, nanometergroße Muster von Oligonucleotiden und maleimidverknüpftem Biotin wurden auf MPTMS-SAMs geschrieben,^[299,300] wobei die Musterbildung von maleimidverknüpftem Biotin durch Zugabe geringer Mengen nichtionischer Tenside zur Biotintinte erleichtert wurde. Die Ursache für dieses Phänomen ist vermutlich die Zunahme der Substratbenetzbarkeit.

Auch Proteine wurden direkt auf modifizierte SiO₂-Oberflächen geschrieben.^[301] In einem Experiment wurden Proteine elektrostatisch an eine negativ geladene Oberfläche angelagert (Abbildung 10b), und in einem weiteren Experiment wurden sie kovalent an eine aldehydterminierte Monoschicht gebunden. Einige Veränderungen des Schreibprozesses mussten allerdings vorgenommen werden: Erstens wurde eine mit Poly(ethylenglycol) (PEG) beschichtete AFM-Spitze verwendet, um die Proteinadsorption zu minimieren und die Aktivierungsenergie herabzusetzen, die für den Proteintransport von der Spitze zur Oberfläche benötigt wird; zusätzlich verhindert dies die Denaturierung des Proteins auf der Oberfläche der Spitze. Zweitens ist ein hoher Feuchtigkeitsgehalt (60–90%) eine Voraussetzung für das Schreiben mit schweren Molekülen; für leichte Trialkoxysilane ist dagegen ein niedriger Feuchtigkeitsgehalt ausreichend.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Seit dem ersten Bericht über SAMs auf SiO₂ im Jahre 1980 haben viele Arbeiten zu einem besseren Verständnis des Mechanismus der Monoschichtenbildung beigetragen. Faktoren wie das Lösungsmittel, die Temperatur, der Wassergehalt, die Abscheidungszeit und das Alter der Adsorbatlösung spielen eine entscheidende Rolle im Selbstorganisationsprozess. Schon kleine Veränderungen eines oder mehrerer dieser Faktoren können in sehr unterschiedlichen Eigenschaften des Assemblats resultieren, weshalb sich die Ergebnisse einiger Untersuchungen zu widersprechen scheinen. Ein Beispiel ist die Temperatur, bei der der Selbstorganisationsprozess abläuft: Bei niedrigeren Temperaturen ist das Inselwachstum bevorzugt, bei höheren ein homogenes Wachstum. Des Weiteren zeigten mehrere Untersuchungen, dass der Anordnungsprozess von nicht ganz so kovalenter Natur ist, wie lange Zeit angenommen. Adsorbatmoleküle, die kovalent an die Oberfläche binden, sind rar, und eine Vernetzung der Adsorbate könnte zu einer abnehmenden Ordnung statt einer dicht gepackten Monoschicht führen. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Monoschichten Langmuir-ähnliche Merkmale haben, was auch durch die reversible temperaturabhängige Bildung von Submonoschichten über das Inselwachstum veranschaulicht werden konnte.^[67]

Die Derivatisierung von SAMs auf SiO₂ ist für viele mögliche Anwendungen essenziell. Zwei Faktoren bestimmen die Vielseitigkeit funktionalisierter SAMs auf SiO₂: das Spektrum funktioneller Gruppen, das bei der Selbstorganisation von stabilen und geordneten SAMs toleriert wird, sowie der Umfang möglicher chemischer Nachbearbeitungsschritte. Wegen der Reaktivität von Trichlor- und Trialkoxysi-

lanen, die zur Chemisorption verwendet werden, kann nicht jede beliebige funktionelle Gruppe in den Selbstorganisationsprozess eingeführt werden. Darüber hinaus könnten sich funktionelle Gruppen und polare Oberfläche gegenseitig beeinflussen und so zur Bildung ungeordneter Monoschichten führen. Dies waren Motive zur gründlichen Untersuchung der chemischen Weiterverarbeitung von Monoschichten, sodass heute eine reichhaltige Oberflächenchemie für die weitere Derivatisierung der SAMs zur Verfügung steht. Das selektive Aufbringen von Verbindungen auf einer Oberfläche unter milden Bedingungen und unter Vermeidung unspezifischer Wechselwirkungen ist insbesondere für die Entwicklung bioanalytischer Oberflächen entscheidend. Diese Reaktionen sollten mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen kompatibel sein, die in biologisch relevanten Molekülen vorkommen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, werden oftmals difunktionelle Verknüpfungsreagentien eingesetzt.

Die Steuerung der Oberflächenchemie im Nanometermaßstab ermöglicht die Entwicklung von Arrays mit einer hohen Dichte an chemischer Information. Diese chemischen Informationen können dann in dichte, funktionelle Oberflächen wie Protein- oder DNA-Chips überführt oder als Plattform zur Herstellung funktioneller nanoskaliger Materialien (z.B. durch Selbstorganisation) genutzt werden. Die Erzeugung von Mustern mit chemischer Information auf Oberflächen ist daher von besonderer Bedeutung. Für diesen Zweck waren Elektronenstrahl- und besonders Photolithographie jahrelang die Techniken der Wahl, allerdings wurden in letzter Zeit bei weichen und sondenlithographischen Techniken große Fortschritte erzielt. Die Hauptvorteile dieser Techniken liegen in der preiswerten Ausrüstung, der erreichbaren hohen Auflösung (unter 100 nm) und der Möglichkeit, positive Muster unter milden Bedingungen herzustellen.

Die logische Fortführung von Mustern auf Oberflächen ist ihre Erweiterung zu einer dreidimensionalen Struktur, wie dies für den Bottom-up-Ansatz zur Herstellung nanoskaliger Geräte benötigt wird. Selbstorganisationstechniken dürften in der Nanofabrikation zukünftig eine große Rolle spielen. Bemerkenswerte Beispiele für diesen Trend stammen von Sagiv et al., die Selbstorganisationstechniken zur Übertragung eines chemischen Musters auf Nanostrukturen von kolloidalem Gold nutzten,^[288] sowie von Mirkin et al., die eine AFM-Spitze verwendeten, um Strukturen aus Proteinen auf eine SAM zu schreiben.^[301] Es ist zu erwarten, dass sich dieser Trend von der Zwei- zur Dreidimensionalität im kommenden Jahrzehnt fortsetzen und sich die Forschung mehr und mehr auf die Herstellung nanoskaliger Geräte konzentrieren wird.

Die Autoren danken Jacob Sagiv für seine hilfreichen Vorschläge sowie Sigrid Schüller für die deutsche Übersetzung. Sie danken dem Microchemical-Systems(MiCS)-Programm des MESA⁺-Instituts für Nanotechnologie für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 21. Februar 2005

Online veröffentlicht am 19. September 2005

- [1] *New Scientist* **1983**, 98, 20.
- [2] L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 674.
- [3] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1946**, 1, 513.
- [4] W. C. Bigelow, E. Glass, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1947**, 2, 563.
- [5] E. E. Polymeropoulos, J. Sagiv, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 1836.
- [6] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92.
- [7] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, **1991**.
- [8] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.
- [9] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 107.
- [10] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103.
- [11] R. G. Nuzzo, D. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481.
- [12] L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1983**, 99, 235.
- [13] L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1983**, 100, 67.
- [14] R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 100, 465.
- [15] J. Gun, R. Iscovici, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 101, 201.
- [16] J. Gun, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 112, 457.
- [17] S. R. Cohen, R. Naaman, J. Sagiv, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3054.
- [18] R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **1987**, 3, 1034.
- [19] R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **1987**, 3, 1045.
- [20] H. Brunner, M. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 212, 545.
- [21] V. I. Nefodov, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, VSP, Utrecht, **1988**.
- [22] J. C. Vickerman, *Surface Analysis – The Principal Techniques*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [23] B. Hagenhoff, A. Benninghoven, K. Stoppeklanger, J. Grobe, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 142.
- [24] D. L. Angst, G. W. Simmons, *Langmuir* **1991**, 7, 2236.
- [25] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1315.
- [26] S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5852.
- [27] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [28] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, 3, 316.
- [29] H. O. Finklea, L. R. Robinson, A. Blackburn, B. Richter, D. Allara, T. Bright, *Langmuir* **1986**, 2, 239.
- [30] D. L. Allara, A. N. Parikh, F. Rondelez, *Langmuir* **1995**, 11, 2357.
- [31] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar, *Langmuir* **1991**, 7, 1647.
- [32] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir* **1992**, 8, 1120.
- [33] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir* **1995**, 11, 1215.
- [34] J. D. Lefrange, J. L. Markham, C. R. Kurkjian, *Langmuir* **1993**, 9, 1749.
- [35] R. W. P. Fairbank, M. J. Wirth, *J. Chromatogr. A* **1999**, 830, 285.
- [36] R. W. Wang, S. L. Wunder, *Langmuir* **2000**, 16, 5008.
- [37] M. L. Hair, C. P. Tripp, *Colloids Surf. A* **1995**, 105, 95.
- [38] R. R. Rye, G. C. Nelson, M. T. Dugger, *Langmuir* **1997**, 13, 2965.
- [39] R. R. Rye, *Langmuir* **1997**, 13, 2588.
- [40] M. J. Stevens, *Langmuir* **1999**, 15, 2773.
- [41] R. Banga, J. Yarwood, A. M. Morgan, B. Evans, J. Kells, *Thin Solid Films* **1996**, 285, 261.
- [42] I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, J. D. Axe, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 1111.
- [43] I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowsky, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 2854.
- [44] M. Fujii, S. Sugisawa, K. Fukada, T. Kato, T. Seimiya, *Langmuir* **1995**, 11, 405.
- [45] Fujii et al. berichteten von einer besetzten Fläche von 0.43 nm² pro OTS-Kette, allerdings trockneten sie das Substrat gründlich vor der Verwendung. Dies könnte eine Erklärung für die große Fläche pro OTS-Kette und die niedrige ellipsometrische Schichtdicke sein.
- [46] S. W. Barton, A. Goudot, F. Rondelez, *Langmuir* **1991**, 7, 1029.
- [47] K. Kojio, S. R. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama, *Langmuir* **1998**, 14, 971.
- [48] K. Kojio, A. Takahara, K. Omote, T. Kajiyama, *Langmuir* **2000**, 16, 3932.
- [49] R. Maoz, J. Sagiv, D. Degenhardt, H. Möhwald, P. Quint, *Supramol. Sci.* **1995**, 2, 9.
- [50] A. Baptiste, A. Gibaud, J. F. Bardeau, K. Wen, R. Maoz, J. Sagiv, B. M. Ocko, *Langmuir* **2002**, 18, 3916.
- [51] Y. L. Wang, M. Lieberman, *Langmuir* **2003**, 19, 1159.
- [52] M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, 10, 3607.
- [53] T. Ohtake, N. Mino, K. Ogawa, *Langmuir* **1992**, 8, 2081.
- [54] K. Mathauer, C. W. Frank, *Langmuir* **1993**, 9, 3002.
- [55] K. Mathauer, C. W. Frank, *Langmuir* **1993**, 9, 3446.
- [56] K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp, H. Fuchs, *Langmuir* **1995**, 11, 2143.
- [57] R. Banga, J. Yarwood, A. M. Morgan, B. Evans, J. Kells, *Langmuir* **1995**, 11, 4393.
- [58] B. C. Bunker, R. W. Carpick, R. A. Assink, M. L. Thomas, M. G. Hankins, J. A. Voigt, D. Sipola, M. P. de Boer, G. L. Gulley, *Langmuir* **2000**, 16, 7742.
- [59] N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir* **2003**, 19, 1182.
- [60] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch, G. Friedbacher, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7190.
- [61] T. Leitner, G. Friedbacher, T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Mikrochim. Acta* **2000**, 133, 331.
- [62] M. Reiniger, B. Basnar, G. Friedbacher, M. Schleberger, *Surf. Interface Anal.* **2002**, 25, 85.
- [63] Y. Liu, L. K. Wolf, M. C. Messmer, *Langmuir* **2001**, 17, 4329.
- [64] T. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Surf. Sci.* **2003**, 532, 963.
- [65] J. V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Surf. Sci.* **1996**, 352, 369.
- [66] C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung, R. Maboudian, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4441.
- [67] M. M. Sung, C. Carraro, O. W. Yauw, Y. Kim, R. Maboudian, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1556.
- [68] A. Glaser, J. Foisner, G. Friedbacher, H. Hoffmann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 379, 653.
- [69] T. Vallant, J. Kattner, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *Langmuir* **1999**, 15, 5339.
- [70] A. G. Richter, C. J. Yu, A. Datta, J. Kmetko, P. Dutta, *Colloids Surf. A* **2002**, 198, 3.
- [71] R. Bautista, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Langmuir* **2003**, 19, 6590.
- [72] M. Goldmann, J. V. Davidovits, P. Silberzan, *Thin Solid Films* **1998**, 329, 166.
- [73] J. B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondelez, *Nature* **1992**, 360, 719.
- [74] J. B. Brzoska, I. Benazouz, F. Rondelez, *Langmuir* **1994**, 10, 4367.
- [75] A. N. Parikh, D. L. Allara, I. B. Azouz, F. Rondelez, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7577.
- [76] A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann, G. Friedbacher, *Langmuir* **2004**, 20, 5599.
- [77] M. Calistri-Yeh, E. J. Kramer, R. Sharma, W. Zhao, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, J. D. Brock, *Langmuir* **1996**, 12, 2747.
- [78] U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe, R. Maboudian, *J. Microelectromech. Syst.* **1998**, 7, 252.
- [79] R. W. Wang, G. Baran, S. L. Wunder, *Langmuir* **2000**, 16, 6298.

- [80] R. W. Wang, S. L. Wunder, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 173.
- [81] D. Devaprakasam, S. Sampath, S. K. Biswas, *Langmuir* **2004**, *20*, 1329.
- [82] N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6136.
- [83] N. Tillman, A. Ulman, T. L. Penner, *Langmuir* **1989**, *5*, 101.
- [84] M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631.
- [85] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145.
- [86] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 1074.
- [87] J. Rühe, V. J. Novotny, K. K. Kanazawa, T. Clarke, G. B. Street, *Langmuir* **1993**, *9*, 2383.
- [88] X. D. Xiao, J. Hu, D. H. Charych, M. Salmeron, *Langmuir* **1996**, *12*, 235.
- [89] X. D. Xiao, G. Y. Liu, D. H. Charych, M. Salmeron, *Langmuir* **1995**, *11*, 1600.
- [90] S. Ren, S. R. Yang, Y. P. Zhao, J. F. Zhou, T. Xu, W. M. Liu, *Tribol. Lett.* **2002**, *13*, 233.
- [91] D. G. Kurth, T. Bein, *Langmuir* **1993**, *9*, 2965.
- [92] T. T.-T. Li, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6107.
- [93] B. Zhao, D. Mulkey, W. J. Brittain, Z. H. Chen, M. D. Foster, *Langmuir* **1999**, *15*, 6856.
- [94] O. Gershevit, C. N. Sukenik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 482.
- [95] C. T. Konek, M. J. Musorrafiti, H. A. Al-Abadleh, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, F. M. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11 754.
- [96] Y. Barness, O. Gershevit, M. Sekar, C. N. Sukenik, *Langmuir* **2000**, *16*, 247.
- [97] R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, *Langmuir* **1998**, *14*, 5988.
- [98] Y. L. Wang, T. J. Su, R. Green, Y. Q. Tang, D. Styrkas, T. N. Danks, R. Bolton, J. R. Liu, *Chem. Commun.* **2000**, 587.
- [99] J. S. Park, G. S. Lee, Y. J. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13 366.
- [100] N. Tillman, A. Ulman, J. F. Elman, *Langmuir* **1989**, *5*, 1020.
- [101] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, *255*, 1230.
- [102] N. Balachander, C. N. Sukenik, *Langmuir* **1990**, *6*, 1621.
- [103] Y. W. Lee, J. Reedmundell, C. N. Sukenik, J. E. Zull, *Langmuir* **1993**, *9*, 3009.
- [104] K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura, M. Hatada, *Langmuir* **1990**, *6*, 1807.
- [105] L. A. Wenzler, G. L. Moyes, G. N. Raikar, R. L. Hansen, J. M. Harris, T. P. Beebe, L. L. Wood, S. S. Saavedra, *Langmuir* **1997**, *13*, 3761.
- [106] J. A. Chupa, S. T. Xu, R. F. Fischetti, R. M. Strongin, J. P. McCauley, A. B. Smith, J. K. Blasie, L. J. Peticolas, J. C. Bean, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4383.
- [107] M. V. Baker, J. D. Watling, *Langmuir* **1997**, *13*, 2027.
- [108] M. T. Lee, G. S. Ferguson, *Langmuir* **2001**, *17*, 762.
- [109] V. V. Tsukruk, L. M. Lander, W. J. Brittain, *Langmuir* **1994**, *10*, 996.
- [110] G. E. Fryxell, P. C. Rieke, L. L. Wood, M. H. Engelhard, R. E. Williford, G. L. Graff, A. A. Campbell, R. J. Wiacek, L. Lee, A. Halverson, *Langmuir* **1996**, *12*, 5064.
- [111] S. Onclin, A. Mulder, J. Huskens, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **2004**, *20*, 5460.
- [112] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid, F. Effenberger, *Langmuir* **1995**, *11*, 512.
- [113] S. P. Zhdanov, L. S. Kosheleva, T. I. Titova, *Langmuir* **1987**, *3*, 960.
- [114] K. M. Chen, W. B. Caldwell, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1193.
- [115] D. Q. Li, B. I. Swanson, *Langmuir* **1993**, *9*, 3341.
- [116] P. A. Heiney, K. Gruneberg, J. Y. Fang, C. Dulcey, R. Shashidhar, *Langmuir* **2000**, *16*, 2651.
- [117] J. Y. Fang, M. S. Chen, R. Shashidhar, *Langmuir* **2001**, *17*, 1549.
- [118] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 407.
- [119] A. V. Krasnoslobodtsev, S. N. Smirnov, *Langmuir* **2002**, *18*, 3181.
- [120] Z. Zhang, R. Hu, Z. Liu, *Langmuir* **2000**, *16*, 1158.
- [121] R. Rosario, D. Gust, M. Hayes, F. Jahnke, J. Springer, A. A. Garcia, *Langmuir* **2002**, *18*, 8062.
- [122] B. C. Bunker, B. I. Kim, J. E. Houston, R. Rosario, A. A. Garcia, M. Hayes, D. Gust, S. T. Picraux, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1723.
- [123] M. H. Hu, S. Noda, T. Okubo, Y. Yamaguchi, H. Komiyama, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *181*, 307.
- [124] J. Y. Tseng, M. H. Lin, L. K. Chau, *Colloids Surf. A* **2001**, *182*, 239.
- [125] E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Chem. Commun.* **2003**, 246.
- [126] Z. C. Liu, Q. G. He, P. F. Xiao, B. Liang, J. X. Tan, N. Y. He, Z. H. Lu, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 301.
- [127] I. Luzinov, D. Julthongpipit, A. Liebmann-Vinson, T. Cregger, M. D. Foster, V. V. Tsukruk, *Langmuir* **2000**, *16*, 504.
- [128] A. Kulak, Y. J. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 950.
- [129] S. Busse, M. DePaoli, G. Wenz, S. Mittler, *Sens. Actuators B* **2001**, *80*, 116.
- [130] O. Prucker, J. Rühe, *Macromolecules* **1998**, *31*, 592.
- [131] D. H. Jung, I. J. Park, Y. K. Choi, S. B. Lee, H. S. Park, J. Rühe, *Langmuir* **2002**, *18*, 6133.
- [132] B. Zhao, W. J. Brittain, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3557.
- [133] M. Husseman, E. E. Malmstrom, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russel, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424.
- [134] X. Huang, M. J. Wirth, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1694.
- [135] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovian, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716.
- [136] E. Lindner, E. Arias, *Langmuir* **1992**, *8*, 1195.
- [137] C. P. Tripp, R. P. N. Veregin, M. L. Hair, *Langmuir* **1993**, *9*, 3518.
- [138] A. Papra, N. Gadegaard, N. B. Larsen, *Langmuir* **2001**, *17*, 1457.
- [139] Z. Yang, J. A. Galloway, H. Yu, *Langmuir* **1999**, *15*, 8405.
- [140] Y.-H. M. Chan, R. Schweiss, C. Werner, M. Grunze, *Langmuir* **2003**, *19*, 7380.
- [141] R. J. Collins, I. T. Bae, D. A. Scherson, C. N. Sukenik, *Langmuir* **1996**, *12*, 5509.
- [142] S. Kato, C. Pac, *Langmuir* **1998**, *14*, 2372.
- [143] C. M. Yam, A. K. Kakkar, *Langmuir* **1999**, *15*, 3807.
- [144] R. Maoz, S. Matlis, E. DiMasi, B. M. Ocko, J. Sagiv, *Nature* **1996**, *384*, 150.
- [145] R. Maoz, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 580.
- [146] H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618.
- [147] H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, S. Akhter, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2597.
- [148] D. Q. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C. H. Zhang, J. Yang, G. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7389.
- [149] A. K. Kakkar, S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, F. Kubota, D. S. Allan, T. J. Marks, W. P. Lin, G. K. Wong, *Langmuir* **1993**, *9*, 388.
- [150] S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, D. S. Allan, T. J. Marks, Z. Y. Xu, T. G. Zhang, W. P. Lin, G. K. Wong, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6958.
- [151] S. B. Roscoe, S. Yitzchaik, A. K. Kakkar, T. J. Marks, *Langmuir* **1994**, *10*, 1337.
- [152] S. Yitzchaik, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 197.
- [153] S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, T. J. Marks, A. Malik, M. K. Durbin, W. P. Lin, G. K. Wong, P. Dutta, *Langmuir* **1996**, *12*, 4218.

- [154] M. E. van der Boom, G. Evmenenko, C. J. Yu, P. Dutta, T. J. Marks, *Langmuir* **2003**, *19*, 10531.
- [155] N. J. van der Veen, S. Flink, M. A. Deij, R. J. M. Egberink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6112.
- [156] W. Dulkeith, A. C. Morteau, T. Niedereichholtz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Möller, D. Gittins, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 203002.
- [157] R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *Adv. Chem. Phys.* **1978**, *37*, 1.
- [158] J. Kummerlen, A. Leitner, H. Brunner, F. R. Aussenegg, A. Wokaun, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1031.
- [159] J. Enderlein, *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 1.
- [160] S. Reese, M. A. Fox, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9820.
- [161] L. N. Gao, Y. Fang, X. P. Wen, Y. G. Li, D. D. Hu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1207.
- [162] M. Ayadim, J. L. H. Jiwani, A. P. DeSilva, J. P. Soumillion, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7039.
- [163] D. W. J. McCallien, P. L. Burn, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2581.
- [164] D. L. Pilloud, C. C. Moser, K. S. Reddy, P. L. Dutton, *Langmuir* **1998**, *14*, 4809.
- [165] A. Bianco, F. Gasparrini, M. Maggini, D. Misiti, A. Polese, M. Prato, G. Scorrano, C. Toniolo, C. Villani, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7550.
- [166] D. Q. Li, M. Ma, *Sens. Actuators B* **2000**, *69*, 75.
- [167] C. M. Rudzinski, A. M. Young, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1723.
- [168] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1999**, 2229.
- [169] M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1171.
- [170] L. Basabe-Desmonts, J. Beld, R. S. Zimmerman, J. Hernando, P. Mela, M. F. García Parajó, N. F. Van Hulst, A. Van den Berg, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7293.
- [171] E. Brasola, F. Mancin, E. Rampazzo, P. Tecilla, U. Tonellato, *Chem. Commun.* **2003**, 3026.
- [172] M. C. Pirrung, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1276.
- [173] D. S. Wilson, S. Nock, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 494.
- [174] T. P. Sullivan, W. T. S. Huck, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 17.
- [175] S. Margel, O. Sivan, Y. Dolitzky, *Langmuir* **1991**, *7*, 2317.
- [176] Y. Belosludtsev, B. Iverson, S. Lemeshko, R. Eggers, R. Wiese, S. Lee, T. Powdermill, M. Hogan, *Anal. Biochem.* **2001**, *292*, 250.
- [177] N. Zammattéo, L. Jeanmart, S. Hamels, S. Courtois, P. Louette, L. Hevesi, J. Remacle, *Anal. Biochem.* **2000**, *280*, 143.
- [178] S. Tasker, G. Matthijs, M. C. Davies, C. J. Roberts, E. H. Schacht, S. J. B. Tandler, *Langmuir* **1996**, *12*, 6436.
- [179] D. Barnes-Seeman, S. B. Park, A. N. Koehler, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2376.
- [180] N. Kanoh, S. Kumashiro, S. Simizu, Y. Kondoh, S. Hatakeyama, H. Tashiro, H. Osada, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5584.
- [181] H. G. Hong, P. W. Bohn, S. G. Sligar, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1635.
- [182] H. G. Hong, M. Jiang, S. G. Sligar, P. W. Bohn, *Langmuir* **1994**, *10*, 153.
- [183] G. MacBeath, A. N. Koehler, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7967.
- [184] V. Benoit, A. Steel, M. Torres, Y. Y. Lu, H. J. Yang, J. Cooper, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2412.
- [185] M. J. Odonnell, K. Tang, H. Koster, C. L. Smith, C. R. Cantor, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2438.
- [186] M. M. A. Sekar, P. D. Hampton, T. Buranda, G. P. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5135.
- [187] R. Benders, C. M. Niemeyer, D. Wöhrle, *ChemBioChem* **2001**, *2*, 686.
- [188] M. Köhn, R. Wacker, C. Peters, H. Schröder, L. Soulère, R. Breinbauer, C. M. Niemeyer, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5830.
- [189] M. B. Soellner, K. A. Dickson, B. L. Nilsson, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11790.
- [190] D. Leipert, D. Nopper, M. Bauser, G. Gauglitz, G. Jung, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3308.
- [191] M. Elbs, R. Brock, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4793.
- [192] R. A. Potyrailo, R. C. Conrad, A. D. Ellington, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3419.
- [193] G. MacBeath, S. L. Schreiber, *Science* **2000**, *289*, 1760.
- [194] C. M. Salisbury, D. J. Maly, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14868.
- [195] D. L. Pilloud, F. Rabanal, B. R. Gibney, R. S. Farid, P. L. Dutton, C. C. Moser, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1926.
- [196] Y. H. Rogers, P. Jiang-Baucom, Z. J. Huang, V. Bogdanov, S. Anderson, M. T. Boyce-Jacino, *Anal. Biochem.* **1999**, *266*, 23.
- [197] P. S. Stayton, J. M. Olinger, M. Jiang, P. W. Bohn, S. G. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9298.
- [198] P. J. Hergenrother, K. M. Depew, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7849.
- [199] M. C. Pirrung, J. D. Davis, A. L. Odenbaugh, *Langmuir* **2000**, *16*, 2185.
- [200] D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 30; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 30.
- [201] A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir* **1999**, *15*, 7238.
- [202] F. Q. Fan, C. Maldarelli, A. Couzis, *Langmuir* **2003**, *19*, 3254.
- [203] K. R. Finnie, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **2001**, *17*, 1250.
- [204] J. P. Lee, Y. J. Jang, M. M. Sung, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 873.
- [205] N. Kumar, C. Maldarelli, C. Steiner, A. Couzis, *Langmuir* **2001**, *17*, 7789.
- [206] J. Buseman-Williams, J. C. Berg, *Langmuir* **2004**, *20*, 2026.
- [207] Z. D. Xiao, C. Z. Cai, A. Mayeux, A. Milenkovic, *Langmuir* **2002**, *18*, 7728.
- [208] C. M. Yam, A. Mayeux, A. Milenkovic, C. Z. Cai, *Langmuir* **2002**, *18*, 10274.
- [209] B. J. Hong, J. Y. Shim, S. J. Oh, J. W. Park, *Langmuir* **2003**, *19*, 2357.
- [210] C. S. Dulcey, J. H. Georger, V. Krauthamer, D. A. Stenger, T. L. Fare, J. M. Calvert, *Science* **1991**, *252*, 551.
- [211] D. A. Stenger, J. H. Georger, C. S. Dulcey, J. J. Hickman, A. S. Rudolph, T. B. Nielsen, S. M. McCort, J. M. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8435.
- [212] N. Saito, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai, N. Nakagiri, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 172.
- [213] K. Hayashi, N. Saito, H. Sugimura, O. Takai, N. Nakagiri, *Langmuir* **2002**, *18*, 7469.
- [214] H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai, *Langmuir* **2000**, *16*, 885.
- [215] H. Sugimura, T. Hanji, O. Takai, T. Masuda, H. Misawa, *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 103.
- [216] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 418.
- [217] Y. Masuda, W. S. Seo, K. Koumoto, *Langmuir* **2001**, *17*, 4876.
- [218] J. P. Lee, M. M. Sung, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 28.
- [219] U. Jonas, A. del Campo, C. Krüger, G. Glasser, D. Boos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5034.
- [220] M. Nakagawa, K. Ichimura, *Colloids Surf. A* **2002**, *204*, 1.
- [221] M. C. Pirrung, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 473.
- [222] S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. C. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu, D. Solas, *Science* **1991**, *251*, 767.
- [223] A. Pease, D. Solas, E. Sullivan, M. Cronin, C. Holmes, S. Fodor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 5022.

- [224] G. McGall, J. Labadie, P. Brock, G. Wallraff, T. Nguyen, W. Hinsberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 13555.
- [225] G. H. McGall, A. D. Barone, M. Diggelmann, S. P. A. Fodor, E. Gentelen, N. Ngo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5081.
- [226] S. L. Brandow, M. S. Chen, R. Aggarwal, C. S. Dulcey, J. M. Calvert, W. J. Dressick, *Langmuir* **1999**, 15, 5429.
- [227] B. Zhao, J. S. Moore, D. J. Beebe, *Science* **2001**, 291, 1023.
- [228] B. Zhao, J. S. Moore, D. J. Beebe, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4259.
- [229] B. Zhao, N. O. L. Viernies, J. S. Moore, D. J. Beebe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5284.
- [230] T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Langmuir* **2004**, 20, 3525.
- [231] M. J. Lercel, R. C. Tiberio, P. F. Chapman, H. G. Craighead, C. W. Sheen, A. N. Parikh, D. L. Allara in *Proceedings of the 16th international Symposium on Electron, Ion, and Photon Beams*, Bd. 11, AVS, San Diego, Kalifornien (USA), **1993**, 2823.
- [232] M. J. Lercel, G. F. Redinbo, F. D. Pardo, M. Rooks, R. C. Tiberio, P. Simpson, H. G. Craighead, C. W. Sheen, A. N. Parikh, D. L. Allara, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1994**, 12, 3663.
- [233] P. M. StJohn, H. G. Craighead, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, 14, 69.
- [234] M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh, K. Seshadri, D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 1504.
- [235] 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.
- [236] C. K. Harnett, K. M. Satyalakshmi, H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2466.
- [237] T. Sato, D. G. Hasko, H. Ahmed, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, 15, 45.
- [238] K. H. Choi, J. P. Bourgoin, S. Auvray, D. Esteve, G. S. Duesberg, S. Roth, M. Burghard, *Surf. Sci.* **2000**, 462, 195.
- [239] R. Krupke, S. Malik, H. B. Weber, O. Hampe, M. M. Kappes, H. von Löhneysen, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1161.
- [240] Y. J. Jung, Y. H. La, H. J. Kim, T. H. Kang, K. I. Ihm, K. J. Kim, B. Kim, J. W. Park, *Langmuir* **2003**, 19, 4512.
- [241] I. S. Maeng, J. W. Park, *Langmuir* **2003**, 19, 4519.
- [242] P. M. Mendes, S. Jacke, K. Critchley, J. Plaza, Y. Chen, K. Nikitin, R. E. Palmer, J. A. Preece, S. D. Evans, D. Fitzmaurice, *Langmuir* **2004**, 20, 3766.
- [243] X. J. Wang, W. C. Hu, R. Ramasubramaniam, G. H. Bernstein, G. Snider, M. Lieberman, *Langmuir* **2003**, 19, 9748.
- [244] A. Pallandre, K. Glinel, A. M. Jonas, B. Nysten, *Nano Lett.* **2004**, 4, 365.
- [245] R. L. Kubena, J. W. Ward, F. P. Stratton, R. J. Joyce, G. M. Atkinson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 3079.
- [246] R. L. Kubena, R. J. Joyce, J. W. Ward, H. L. Garvin, F. P. Stratton, R. G. Brault, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, 6, 353.
- [247] P. C. Rieke, B. J. Tarasevich, L. L. Wood, M. H. Engelhard, D. R. Baer, G. E. Fryxell, C. M. John, D. A. Laken, M. C. Jaehnig, *Langmuir* **1994**, 10, 619.
- [248] E. T. Ada, L. Hanley, S. Etchin, J. Melngailis, W. J. Dressick, M.-S. Chen, J. M. Calvert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, 13, 2189.
- [249] T. Schenkel, M. Schneider, M. Hattass, M. W. Newman, A. V. Barnes, A. V. Hamza, D. H. Schneider, R. L. Cicero, C. E. D. Chidsey, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, 16, 3298.
- [250] R. Younkin, K. K. Berggren, K. S. Johnson, M. Prentiss, D. C. Ralph, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1261.
- [251] D. Suh, J. K. Simons, J. W. Taylor, T. S. Koloski, J. M. Calvert in *Proceedings of the 16th international Symposium on Electron, Ion, and Photon Beams*, Bd. 11, AVS, San Diego, Kalifornien (USA), **1993**, 2850.
- [252] W. J. Dressick, C. S. Dulcey, S. L. Brandow, H. Witschi, P. F. Neeley, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17, 1432.
- [253] Y. H. La, H. J. Kim, I. S. Maeng, Y. J. Jung, J. W. Park, K. J. Kim, T. H. Kang, B. Kim, *Langmuir* **2002**, 18, 2430.
- [254] Y. H. La, Y. J. Jung, H. J. Kim, T. H. Kang, K. I. Ihm, K. J. Kim, B. Kim, J. W. Park, *Langmuir* **2003**, 19, 4390.
- [255] X. M. Yang, R. D. Peters, T. K. Kim, P. F. Nealey, S. L. Brandow, M. S. Chen, L. M. Shirey, W. J. Dressick, *Langmuir* **2001**, 17, 228.
- [256] S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Nature* **2003**, 424, 411.
- [257] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 551.
- [258] Y. N. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1823.
- [259] Y. N. Xia, M. Mrksich, E. Kim, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9576.
- [260] P. M. S. John, H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 1022.
- [261] D. Wang, S. G. Thomas, K. L. Wang, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1593.
- [262] N. L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1997**, 13, 3382.
- [263] K. R. Finnie, R. Haasch, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **2000**, 16, 6968.
- [264] Y. Harada, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **2003**, 19, 5104.
- [265] T. Pfohl, J. H. Kim, M. Yasa, H. P. Miller, G. C. L. Wong, F. Bringezu, Z. Wen, L. Wilson, M. W. Kim, Y. Li, C. R. Safinya, *Langmuir* **2001**, 17, 5343.
- [266] N. L. Jeon, P. G. Clem, D. A. Payne, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1996**, 12, 5350.
- [267] C. E. Moran, C. Radloff, N. J. Halas, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 804.
- [268] P. C. Hidber, W. Helbig, E. Kim, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, 12, 1375.
- [269] T. Auletta, B. Dordi, A. Mulder, A. Sartori, S. Onclin, C. M. Bruinink, M. Péter, C. A. Nijhuis, H. Beijleveld, H. Schönherr, G. J. Vancso, A. Casnati, R. Ungaro, B. J. Ravoo, J. Huskens, N. F. Van Hulst, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 373; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 369.
- [270] A. Mulder, S. Onclin, M. Péter, J. P. Hoogenboom, H. Beijleveld, J. ter Maat, M. F. García Parajó, B. J. Ravoo, J. Huskens, N. F. van Hulst, D. N. Reinhoudt, *Small* **2005**, 1, 242.
- [271] V. Mahalingam, S. Onclin, M. Péter, B. J. Ravoo, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **2004**, 20, 11756.
- [272] Y. L. Loo, R. L. Willett, K. W. Baldwin, J. A. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7654.
- [273] E. Delamarche, M. Geissler, R. H. Magnuson, H. Schmid, B. Michel, *Langmuir* **2003**, 19, 5892.
- [274] E. Delamarche, M. Geissler, J. Vichiconti, W. S. Graham, P. A. Andry, J. C. Flake, P. M. Fryer, R. W. Nunes, B. Michel, E. J. O'Sullivan, H. Schmid, H. Wolf, R. L. Wisniewski, *Langmuir* **2003**, 19, 5923.
- [275] M. Geissler, H. Kind, P. Schmidt-Winkel, B. Michel, E. Delamarche, *Langmuir* **2003**, 19, 6283.
- [276] M. Geissler, H. Wolf, R. Stutz, E. Delamarche, U. W. Grummt, B. Michel, A. Bietsch, *Langmuir* **2003**, 19, 6301.
- [277] E. Delamarche, J. Vichiconti, S. A. Hall, M. Geissler, W. Graham, B. Michel, R. Nunes, *Langmuir* **2003**, 19, 6567.
- [278] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Science* **1996**, 272, 85.
- [279] P. Maury, M. Péter, V. Mahalingam, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 451.
- [280] S. Kramer, R. R. Fuijter, C. B. Gorman, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4367.
- [281] H. Sugimura, N. Nakagiri, N. Ichinose, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 3686.
- [282] H. Sugimura, N. Nakagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9226.
- [283] H. Sugimura, T. Hanji, K. Hayashi, O. Takai, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 524.
- [284] A. Inoue, T. Ishida, N. Choi, W. Mizutani, H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1976.
- [285] R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 424.
- [286] R. Maoz, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 55.

- [287] R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 725.
- [288] S. T. Liu, R. Maoz, G. Schmid, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1055.
- [289] S. Hoepfner, R. Maoz, S. R. Cohen, L. F. Chi, H. Fuchs, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1036.
- [290] C. S. Liu, R. Maoz, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2004**, 4, 845.
- [291] S. Hoepfner, R. Maoz, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2003**, 3, 761.
- [292] D. Wouters, U. S. Schubert, *Langmuir* **2003**, 19, 9033.
- [293] Z. M. Fresco, I. Suez, S. A. Backer, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8374.
- [294] W. T. Müller, D. L. Klein, T. Lee, J. Clarke, P. L. McEuen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 272.
- [295] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, 283, 661.
- [296] A. Ivanisevic, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7887.
- [297] D. J. Pena, M. P. Raphael, J. M. Byers, *Langmuir* **2003**, 19, 9028.
- [298] H. Jung, R. Kulkarni, C. P. Collier, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12096.
- [299] L. M. Demers, D. S. Ginger, S.-J. Park, Z. Li, S.-W. Chung, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, 296, 1836.
- [300] H. Jung, C. K. Dalal, S. Kuntz, R. Shah, C. P. Collier, *Nano Lett.* **2004**, 4, 2171.
- [301] J. H. Lim, D. S. Ginger, K. B. Lee, J. Heo, J. M. Nam, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2309.

Quality counts...

The best of chemistry every week



Wiley-VCH

P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim
Germany
Phone +49 (0) 6201-606-400
Fax +49 (0) 6201-606-184
e-mail: angewandte@wiley-vch.de

www.angewandte.org

Angewandte Chemie International Edition is a journal of the GDCh, the German Chemical Society

GDCh

WILEY-VCH