

Selbstorganisation und Nanofabrikation: Entwicklungen beim Mikrokontaktdrucken und bei der Dip-Pen-Nanolithographie

Wilhelm T. S. Huck*

Stichwörter:

Alkanthiole · Lithographie · Monoschichten ·
Nanotechnologie · Selbstorganisation

Seitdem sie in den späten 1980er Jahren erstmals detailliert beschrieben wurden,^[1–3] sind selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) langketiger Alkanthiole auf Gold die Methode der Wahl gewesen, um Oberflächen mit definierten Molekülfilmen zu versehen, die nahezu jede vorstellbare chemische Funktionalität tragen können. Dichtgepackte SAMs mit kristalliner Ordnung werden durch mehrstündigiges Einlegen eines gereinigten Goldsubstrats in eine verdünnte Lösung (mm) eines Alkanthiols hergestellt. Die Thiolgruppen binden über eine polare kovalente Thiolat-Gold-Bindung an die Oberfläche. Mit zunehmender Oberflächenbelegung strecken sich die Alkylketten in die all-trans-Konfiguration, und die chemischen Eigenschaften der Oberfläche werden dann von der funktionellen Gruppe am ω -Ende der langketigen Alkanthiole dominiert. Durch die einfache Bildung dieser selbstorganisierten Monoschichten können die strukturellen und chemischen Eigenschaften von Oberflächen auf molekularer Ebene eingestellt werden. SAMs wurden entsprechend als Modelloberflächen zum Studium der Proteinadsorption,^[4] um die Ladungsmobilität in halbleitenden Materialien in Feldeffekttransistoren zu

beeinflussen,^[5] sowie als ultradünne Dielektrika verwendet.^[6]

Der nächste Fortschritt folgte mit der Entdeckung des Mikrokontaktdruckens (μ CP, Abbildung 1) durch Whitesides und Kumar,^[7] das die Nanofabrikation in die Reichweite jedes Chemie-, Physik- und Biologielabors rückte, weil es ohne kostspielige Ausrüstung oder Reinrauminfrastruktur auskommt.

Das Kontaktdrucken beruht auf der schnellen Bildung von SAMs beim Kontakt mit einem Gummistempel, der Alkanthiole als Tinte überträgt. Die Stempel werden aus mikrostrukturierten Elastomeren in photolithographisch hergestellten Vorlagen geprägt. Sie bilden einen konformen Kontakt mit dem Substrat. Bei der Berührung wird an den

Kontaktstellen eine Monoschicht aus Alkanthiolmolekülen durch Diffusion auf die Oberfläche transportiert. Kontaktzeiten im Sekundenbereich genügen, um qualitativ hochwertige SAMs zu erzeugen; diese SAMs unterscheiden sich kaum von den nachweislich kristallinen SAMs, die sich in Lösung bilden.^[8] Die strukturierten SAMs können in der Folge beispielsweise die bedeckten Bereiche der Goldoberfläche gegen Nassätzten schützen. Alternativ kann auf die unbedeckten Bereiche eine zweite SAM aufgebracht werden, die eine andere Endgruppe enthält, sodass chemisch strukturierte Oberflächen entstehen.

Trotz der offensichtlichen Vorteile strukturierter SAMs als Ersatz für

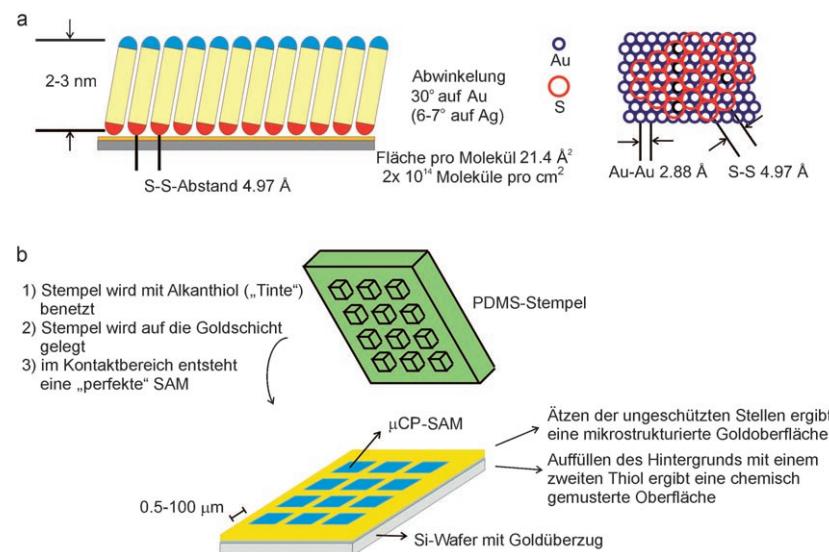


Abbildung 1. a) Struktur von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) aus Alkanthiolaten auf Gold. b) Bildung von strukturierten SAMs durch Mikrokontaktdrucken (μ CP). PDMS = Poly(dimethylsiloxan).

[*] Dr. W. T. S. Huck
Melville Laboratory for Polymer Synthesis
Department of Chemistry
University of Cambridge
Lensfield Road
Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-334-866
E-Mail: wtsh2@cam.ac.uk

Photolacke bei der Herstellung von Mikroelektronikelementen, war es sehr schwierig, das Mikrokontakte drucken in die industrielle Fabrikation von Elektronikbauteilen zu integrieren, da die unkontrollierte Übertragung und Verbreitung der Tinte zur Bildung verformter Strukturen führen können. In dem Moment, in dem der Stempel mit der Oberfläche in Kontakt ist, beginnen die Alkanthiole schnell über die Goldoberfläche zu diffundieren, wobei die SAM-geschützten Bereiche verschwinden. Weiterhin kann die Tinte auch durch die Gasphase von den nicht in Kontakt mit der Oberfläche befindlichen Stempelteilen transferiert werden. Daher wurden Tinten mit niedrigem Dampfdruck und geringer Diffusionsgeschwindigkeit sowie komplizierte Einfärbestrategien untersucht, um die Qualität der SAMs und die Kantenauflösung zu verbessern.

Im Zusammenhang mit dem Hochgeschwindigkeits-Mikrokontakte drucken gelangten Schmid und Mitarbeiter kürzlich zu einem grundlegenden Verständnis des Tintentransports und der Zeitskalen, die beim Stempelkontakt und bei der Bildung der Monoschichten maßgeblich sind.^[9] Nach einer sorgfältigen Analyse der mechanischen Abläufe beim Druckvorgang und einer numerischen Diffusionssimulation des Tintentransfers schlossen die Autoren, dass μCP bis zu drei Größenordnungen schneller durchgeführt werden kann als bislang berichtet wurde. Der Schlüssel zu diesem Erfolg ist das sorgfältige Aufbringen der Tinte auf den Stempel: Mit hohen Tintenkonzentrationen und kurzen Druckzeiten gibt es keine Entleerung von Tinte über die Vorwölbung des Stempels hinaus, was unabhängig von der Größe des mit Tinte zu versehenden Stempelteils zu homogenen SAMs führt. Praktisch bedeutet dies, dass eine Druckzeit von 3 ms (aber nicht 1 ms) bei einer Hexadecanthiol-Konzentration von 16.6 mm ausreichend ist, um eine „perfekte“ Replikation bei gedruckten und geätzten Goldstrukturen zu erzielen (Abbildung 2). Diesen Ergebnissen zufolge lassen sich die Konzentration der Tinte und die Druckzeit so abstimmen, dass perfekte SAMs resultieren (wie sich aus dem Widerstand gegenüber Ätzung erkennen lässt; die Bildung von Monoschich-

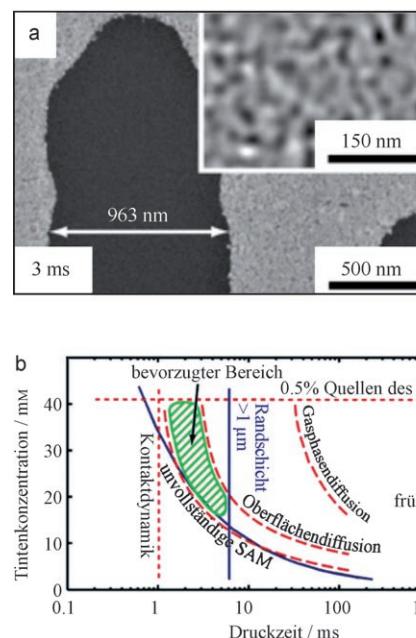


Abbildung 2. a) SEM-Aufnahmen von Bereichen, die mit dem „Hochgeschwindigkeitsdruck“ gefolgt von einem Ätzprozess beschrieben wurden, zeigen die ausgezeichnete Reproduktion durch einen 3-ms-Druckschritt mit Hexadecanthiol-Tinte (Konzentration 16.6 mm). b) Die halbquantitative Auftragung zeigt die Verfahrensbreite für das Hochgeschwindigkeits-Mikrokontakte drucken (μ CP) mit maßgeblichen Parametern: tinteninduziertes Quellen (rote gepunktete Linien), Bedingung für vollständige SAM-Bildung (blaue durchgehogene Linie: Simulation; rote unterbrochene Linie: Experiment), Oberflächendiffusion, Gasphasendiffusion.^[9]

ten mit kristalliner Ordnung darf vorausgesetzt werden) und die Oberflächendiffusion, die Diffusion durch die Gasphase, das „Auslaufen“ von Tinte und Stempelverzerrungen vermieden werden (Abbildung 2b). Mit dieser wesentlich kontrollierteren Strukturreplikation und der höheren Druckgeschwindigkeit könnte das Mikrokontakte drucken jetzt als Mikrofertigungstechnik kommerziell interessant werden. Das Aufbringen kleinerer Strukturen ist sicherlich das nächste Ziel auf dem Weg zur Nanostrukturierung. Hier stößt man allerdings auf noch ungelöste Probleme hinsichtlich geeigneter Stempelmaterialien, die sich anpassen und die Diffusion von Tinte auf dem (Sub-)100-nm-Maßstab ermöglichen müssen.

Ein grundsätzlich anderer Ansatz wurde von Mirkin und Mitarbeitern eingeführt: Ihre Dip-Pen-Nanolithographie (DPN) beruht auf einer „Bottom-up“-Strukturierung von SAMs (Abbildung 3).^[10] Die Spitzen von Rasterelektronenmikroskopen, die in Alkanthiollösungen getaucht wurden, werden über eine Goldoberfläche bewegt, und die Tintenmoleküle werden über eine

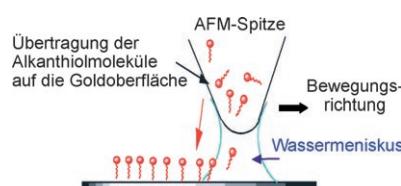


Abbildung 3. Strukturierung von Oberflächen mit Dip-Pen-Nanolithographie (DPN).

Kapillarbrücke aus oberflächengebundenem Wasser zum Substrat transportiert. Obwohl der genaue Übertragungsweg der Alkanthiole auf die Goldoberfläche stark von der Art der Tinte und der Feuchtigkeit der Umgebung beeinflusst wird, lassen sich mit der DPN 15 nm große SAM-Strukturen „schreiben“, die kleiner sind als durch Mikrokontakte drucken erzeugte Strukturen.^[11]

Die größten Nachteile der DPN sind die geringe Geschwindigkeit und die Tatsache, dass nur relativ kleine Bereiche strukturiert werden können. Das Design verlangt nach einer Parallelisierung unter Verwendung von beängstigend vielen Stiften. Genau dies haben Mirkin und Mitarbeiter erreicht und die DPN damit etwa 55000-fach beschleunigt.

nigt! Kürzlich beschrieben sie eine 2D-DPN genannte Massenparallelmethode, bei der innerhalb von 30 Minuten 1 cm² große Bereiche mit komplexen Mustern aus Einzelmerkmalen zwischen 80 und 100 nm Größe strukturiert werden können.^[12]

Die zugehörige Technologie wurde durch das „Millipede“-System inspiriert, dessen Charakteristikum eine zweidimensionale Anordnung von steuerbaren Auslegern ist.^[13] Anders als das „Millipede“-System weisen die 2D-DPN-Anordnungen keine unabhängig steuerbaren Spitzen auf, stattdessen liegt ein 1 cm² großes Bündel aus 55 000 Spitzten mit einem Spitzentradius von 60 nm in einem 90 µm × 20 µm-Raster vor (Abbildung 4 a,b). Beim Strukturieren einer Fläche von 1 cm² mit 88 Millionen Punkten beschrieb jede Spitzte 1600 mal Bereiche von 100 nm Größe. Um den Transport der Alkanthioltinte auf das Goldsubstrat zu ermöglichen, wurden Verweilzeiten von 80 ms für jeden Punkt gewählt, was zu einer Gesamtschreibdauer von etwa 0.5 s pro Punkt führte. Das in Abbildung 4d gezeigte Muster aus ca. 5×10^8 Einzelpunkten wurde in etwa 30 Minuten fertiggestellt. Diese Geschwindigkeiten sind mit denen des Mikrokontakteindruckens nicht zu vergleichen, bei dem ganze 10-cm-Wafer innerhalb weniger Millisekunden strukturiert werden (inklusive der Zeiten, die zur Bildung des konformen Kontakts

und zum Entfernen der Stempel nach dem Drucken benötigt werden).

Dafür hat die DPN einige einzigartige Vorteile: Erstens sind weder Stempelprägen noch Lithographie nötig, sodass komplexe Muster (z.B. das Bild von Thomas Jefferson auf der 5-Cent-Münze) mit einer generischen Anordnung geschrieben werden können, was Zeit und Kosten spart. Ein zweiter Vorteil besteht darin, dass die Muster prinzipiell aus SAMs mit vielen verschiedenen Endgruppen zusammengesetzt werden können – vorausgesetzt es werden Verfahren entwickelt, mit denen jede Spitzte zuverlässig mit einer anderen Tinte versehen werden kann.^[14] Beide Vorteile machen die DPN besonders reizvoll für die Herstellung von Prototypen für Oberflächen oder Funktionseinheiten, wenn nicht Größe und Durchsatz, sondern Flexibilität bezüglich Design und Material gefragt sind.

Den langfristigen Einfluss dieser bahnbrechenden Entwicklungen vorherzusagen, ist nicht einfach. Das Mikrokontakteindrucken ist als Mikrostrukturierungsmethode bereits etabliert, die beschriebene Arbeit zeigt aber das Potenzial für die drastische Verbesserung von Auflösung und Qualität, sodass das Verfahren mit anderen Mikrofabrikationstechnologien konkurrieren kann. Dies ist für die Herstellung von Druckbauteilen von Vorteil, aber es sollte

auch ein Anreiz sein, das Mikrokontakteindrucken auf den Nanometerbereich zu übertragen. Die Bedingungen des Mikrokontakteindruckens sind für das Beschreiben von (Sub)Mikrometer-Bereichen optimiert, daher ist die Strukturierung von Bereichen unter 100 nm immer noch problematisch. Die Diffusion der Tinte durch „mechanische“ Abläufe und über die Gasphase wird wesentlich stärker ins Gewicht fallen, wenn sehr kleine Bereiche bedruckt werden. Für das Nanostrukturieren ist das gewöhnlich genutzte Elastomer (ein vernetztes Poly(dimethylsiloxan) mit dem Markennamen Sylgard 184) nicht geeignet, da starke Verformungen der nanoskaligen Strukturen auftreten. Ein wesentlich härteres Material wird zur präzisen Reproduktion nanoskaliger Elemente benötigt, aber das Material muss auch ausreichend weich sein, um konforme Kontakte möglich zu machen. Zweischichtstempel, die harte und weiße Schichten aufweisen, sowie die Verwendung von Tinten mit hohem Molekulargewicht, um die Diffusion einzuschränken, wurden bereits untersucht, aber die Suche nach geeigneten Materialien für das „Nanokontakteindrucken“ (nCP) hat gerade erst begonnen.^[15]

Die DPN eignet sich als „Bottom-up“-Ansatz ausgezeichnet zur Strukturierung von SAMs im Nanometermaßstab, sie ist allerdings wesentlich weniger anwenderfreundlich und verbreitet. Die DPN-Ausrüstung entwickelt sich aber sehr schnell weiter, und Mirkins neue Resultate zeigen, dass Anwendungslösungen für mm²- und cm²-Flächen gefunden werden können. Die DPN kann Einblicke in das Verhalten von Molekülen auf der Nanometerebene,^[16] von Biomolekulanordnungen^[17] und zum epitaktischen Wachstum von Blockcopolymeren^[18] liefern. Außerdem kann sie andere Fragen zum Einfluss nanoskaliger Oberflächenmodifikationen auf das Verhalten von Materialien auf der Oberfläche beantworten. Elegant wurde dies von Coffey und Ginger für die Phasentrennung von Halbleiterpolymer-Blends auf nanostrukturierten Oberflächen gezeigt; ihre Resultate könnten zur Entwicklung effizienterer optoelektronischer Funktionseinheiten führen.^[19] Es muss allerdings hervorgehoben werden, dass viele

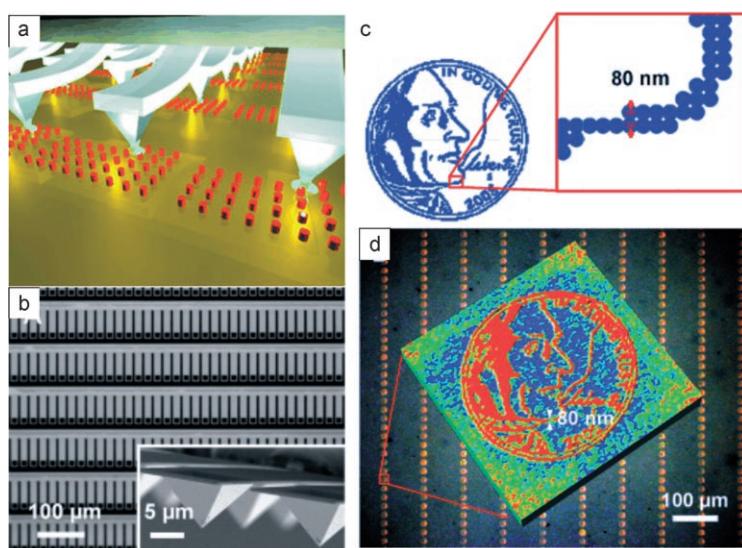


Abbildung 4. Massenparallel- oder 2D-DPN:^[12] a) künstlerische Darstellung der Ausleger (gezeigt in Bildteil b) beim Bedrucken nanoskaliger Bereiche; c, d) Schreiben komplexer Muster unter Verwendung von Punkten mit 80 nm Durchmesser.

dieser Experimente für Routineanwendungen erst dann zugänglich werden, wenn zuverlässige Methoden zum Aufbringen mehrerer Tinten in 2D-DPN-Anordnungen zur Verfügung stehen.

Ein letzter Punkt, der in der Literatur gleichsam als selbstverständlich vorausgesetzt wird, ist die beeindruckende Geschwindigkeit, mit der qualitativ hochwertige SAMs mit der DPN und besonders mit dem Mikrokontakte drucken hergestellt werden können: Kontaktzeiten im Millisekundenbereich liefern genau so hochqualitative SAMs wie das stundenlange Einlegen der Substrate in Alkanthiollösungen. Diese schnelle Bildung der SAMs wurde auf die hohe lokale Konzentration der Tinte in Oberflächennähe zurückgeführt, sodass diffusionskontrollierte Schritte ausgeschlossen werden. Ob dies als Erklärung ausreicht, ist nicht klar, da keine detaillierten Untersuchungen zur SAM-Bildung in Alkanthiollösungen vorliegen. Faszinierenderweise scheinen aber auch chemische Reaktionen, die zu neuen kovalenten Bindungen zwischen SAM-Endgruppen und Molekülen führen, wesentlich schneller abzulaufen, wenn die Moleküle mit der Mikrokontaktechnik auf die Oberfläche gedruckt werden.^[20,21] Die Bildung von Amidbindungen zwischen SAMs mit Aminoendgruppen und Carbonsäure-„Tinten“ gelingt ohne aktivierte Ester oder Katalysatoren – aber nur, wenn die „Tinten“ mit PDMS-Stempeln auf die Oberflächen gepresst werden.^[20] Eine Vororganisierung der reagierenden Moleküle auf dem PDMS-Stempel und

in der SAM könnte die Reaktionsentropie beeinflussen und vielleicht den Effekt verstärken, den die hohe lokale Konzentration der Reaktanten auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Diese ersten Experimente zeigen, dass Kontaktdrucken und DPN nicht nur auf die Strukturierung von Oberflächen abzielen, sondern auch chemische Reaktionen auf SAMs steuern können. Zukünftig sollten SAMs und Strukturierungstechniken routinemäßig bei der Fabrikation nanostrukturierter Oberflächen mit sehr komplexen Molekülen und der Synthese von Molekülen auf Oberflächen zum Einsatz kommen. Vielleicht vermitteln sie auch chemische Reaktionen, die in Lösung nicht einfach ablaufen, weil dort die Konzentration, Orientierung und externe mechanische Kräfte nicht mit derselben Genauigkeit eingestellt werden können.

Online veröffentlicht am 5. März 2007

-
- [1] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
 - [2] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Science* **1988**, *240*, 62.
 - [3] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
 - [4] K. L. Prime, G. M. Whitesides, *Science* **1991**, *252*, 1164.
 - [5] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917.
 - [6] P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet, F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2256.
 - [7] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002.
 - [8] N. B. Larsen, H. A. Biebuyck, E. Delamarche, B. Michel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3017.
 - [9] J. A. Helmuth, H. Schmid, R. Stutz, A. Stemmer, H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9296.
 - [10] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *283*, 661.
 - [11] C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 30; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 30.
 - [12] K. Salaita, Y. Wang, J. Fragala, R. A. Vega, C. Liu, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7220.
 - [13] M. I. Lutwyche, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürich, W. Häberle, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. K. Binnig, P. Vettiger, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3299.
 - [14] K. S. Ryu, X. Wang, K. Shaikh, D. Bulle, E. Goluch, J. Zou, C. Liu, C. A. Mirkin, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 136.
 - [15] H.-W. Li, B. V. O. Muir, G. Fichert, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2003**, *19*, 1963.
 - [16] K. Salaita, A. Amarnath, D. MasPOCH, T. B. Higgins, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11283.
 - [17] S. W. Lee, B. K. Oh, R. G. Sanedrin, K. Salaita, T. Fujigaya, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1133.
 - [18] S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. De Pablo, P. F. Nealey, *Nature* **2003**, *424*, 411.
 - [19] D. C. Coffey, D. S. Ginger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4564.
 - [20] T. P. Sullivan, M. L. van Poll, P. Y. W. Dankers, W. T. S. Huck, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4190.
 - [21] D. Rozkiewicz, D. Jańczewski, W. Verboom, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5292.