

Ortsselektive Polymerisationen an Oberflächen durch Langmuir-Blodgett-Lithographie**

Marion K. Brinks, Michael Hirtz, Lifeng Chi,* Harald Fuchs und Armido Studer*

Polymerisationen an Oberflächen unter Bildung von so genannten Polymerbürsten wurden sehr erfolgreich zur gezielten Einstellung („tuning“) von Oberflächeneigenschaften wie Benetzbarkeit, Bioadhäsion und Oberflächenaktivität eingesetzt.^[1] Polymerbürsten lassen sich durch kovalente Anknüpfung von Polymerisationsinitiatoren an Oberflächen mit anschließender Polymerisation („Grafting-from“-Ansatz) herstellen (oberflächeninitiierte Polymerisation, SIP).^[2] Zur Herstellung von Polymerbürsten fanden radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP),^[3] Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP)^[4] und RAFT-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer)^[5] Anwendung. Ortsselektive Polymerisation an der Oberfläche führt zu strukturierten Polymerbürsten. Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung im Mikro- und Nanometerbereich haben in jüngster Zeit große Bedeutung in verschiedenen Forschungsgebieten erlangt. Die ortsselektive Anknüpfung von Polymerisationsinitiatoren kann durch Mikrokontaktdruck,^[6] Photolithographie,^[7] Elektronenstrahl-Lithographie^[8] und andere Verfahren erfolgen. Diese Strukturierungstechniken sind den „Top-down“-Verfahren zuzuordnen.

Alternativ dazu bietet die Selbstorganisation im „Bottom-up“-Verfahren einen interessanten Ansatz zur Strukturierung von Oberflächen.^[9] Blockcopolymer-Lithographie^[10] und Nanosphere-Lithographie^[11] basieren auf Selbstorganisation. Hier beschreiben wir erstmals die Verwendung der Langmuir-Blodgett(LB)-Lithographie zur Initiatoranknüpfung in periodischen Streifenstrukturen für die Herstellung strukturierter Polymerbürsten.^[12] Die Streifenbreite und die Periodizität lassen sich dabei steuern. Zudem ist die LB-Lithographie ein

kostengünstiges Verfahren, das sich zur Strukturierung großer Flächen (mehrere cm²) einsetzen lässt. Wir zeigten kürzlich, dass gemischte Monolagen bestehend aus L- α -Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC) und Farbstoffen mit der LB-Technik in periodischen Streifenmustern (Submikrometerbereich) auf Oberflächen übertragen werden können.^[13] Die Herausforderung lag nun in der Identifizierung eines Polymerisationsinitiators, der a) LB-Filme bildet, b) aus einem LB-Film als Mischung mit DPPC periodisch in einem Streifenmuster auf eine Oberfläche übertragen wird und c) eine reaktive funktionelle Gruppe zur kovalenten Oberflächenanknüpfung trägt (Abbildung 1). Als Polymerisationsmethode wählten wir die NMP.^[3,14] Die Synthese des Initiators **4**, der die oben aufgeführten Bedingungen erfüllen sollte, ist in Schema 1 dargestellt.

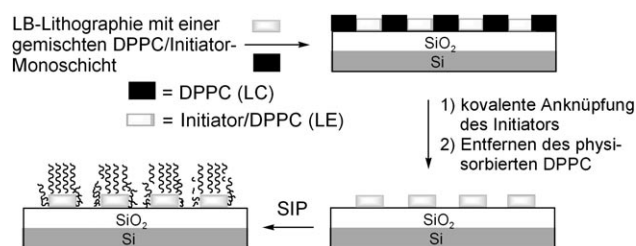
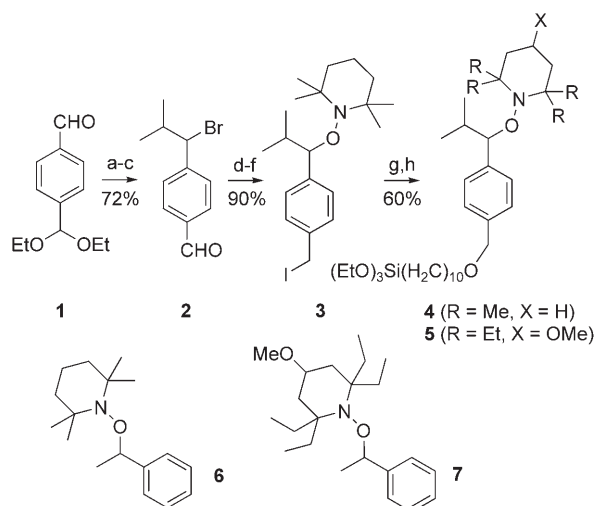


Abbildung 1. Konzept zur Herstellung strukturierter Polymerbürsten (LC = kondensierte Phase, LE = fluide Phase).



Schema 1. a) *i*PrMgCl, Et₂O; b) aq. HCl; c) HBr (33% in AcOH), CH₂Cl₂; d) TEMPO, Cu, Cu(OTf)₂ (kat.), 4,4'-Bis-*tert*-Butylpyridin (kat.), Benzol; e) LAH, THF; f) TMSCl, NaI, CH₃CN; g) NaH, CH₂=CH-(CH₂)₈OH, THF; h) HSi(OEt)₃, Karstedt-Katalysator.

[*] M. K. Brinks,^[a] Prof. A. Studer
Organisch-Chemisches Institut und
NRW Graduate School of Chemistry
Westfälische Wilhelms-Universität
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-6523
E-Mail: studer@uni-muenster.de

M. Hirtz,^[a] Prof. L. Chi, Prof. H. Fuchs
Physikalisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: chi@uni-muenster.de

[†] Beide Autoren haben im gleichen Umfang zu dieser Arbeit beigetragen.

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für M.K.B.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 424) für die finanzielle Unterstützung.

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

Die Reaktion von **1** mit *i*PrMgCl, anschließende Acetalspaltung und nachfolgende Bromierung lieferten das Bromid **2** (72%). Die Transformation von **2** in das entsprechende Alkoxyamin erfolgte unter Zugabe des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl-Radikals (TEMPO) durch Cu-Katalyse.^[15] Aldehydreduktion (Lithiumaluminiumhydrid) und Iodierung mit TMSI/NaI führten zum benzylicen Iodid **3**. Veretherung ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OH}/\text{NaH}$) und nachfolgende Hydrosilylierung mit dem Karstedt-Katalysator und HSi(OEt)₃ lieferten **4**. Die Synthese des Alkoxyamins **5**, das eine sterisch sehr anspruchsvolle Nitroxid-Einheit trägt,^[16] gelang in einer analogen Sequenz (siehe Hintergrundinformationen).

Als Mischung mit DPPC bildet **4** stabile Monolagen an der Luft-Wasser-Grenzschicht.^[17] Die Druck-Fläche-Isothermen von **4**, DPPC und einer Mischung aus **4** mit DPPC sind in den Hintergrundinformationen abgebildet. Im LE-Bereich der Mischphase erfolgte die Übertragung gemischter Monolagen (2.5–15 Mol-% **4** in DPPC) auf oxidierte Si-Wafer. Als Beispiel sei eine Kraftmikroskopie (AFM)-Aufnahme eines aus einer Mischung von DPPC mit 10 Mol-% **4** beschichteten Si-Wafers aufgeführt (Abbildung 2a). Deutlich zu erkennen ist ein periodisches Streifenmuster mit Streifen bestehend aus DPPC (Breite = $(0.27 \pm 0.01) \mu\text{m}$) und Kanälen aus DPPC und **4** (Breite = $(0.26 \pm 0.02) \mu\text{m}$). In Übereinstimmung mit früheren Studien beläuft sich der Höhenunterschied zwischen den Streifen und den Kanälen auf ca. 1 nm.^[13] Zur kovalenten chemischen Anknüpfung der Initiatoren wurde der be-

schichtete Wafer bei 80°C unter Vakuum (0.01 bar) während 2 h erhitzt. Das physisorbierte DPPC wurde durch Waschen des Wafers mit CHCl_3 entfernt. SIP in Styrol bei 125°C während 24 h mit 0.2 Mol-% **6** als zusätzlichem Regulator^[3] lieferte die Polymerbürsten. Physisorbiertes Polystyrol (PS) wurde durch Waschen mit CH_2Cl_2 entfernt. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 2b zeigt exemplarisch die erfolgreiche Bildung periodischer Polystyrolstreifen (Streifenbreite = $(0.26 \pm 0.03) \mu\text{m}$; Kanalbreite = $(0.20 \pm 0.02) \mu\text{m}$) mit einer Höhe von $(8.0 \pm 0.2) \text{ nm}$. Die Streifenbreite lässt sich über die Konzentration von **4** in der Mischphase einstellen. Die schmalsten Streifen wurden in den Experimenten mit 10 und 12.5 Mol-% erhalten. Sowohl Erhöhung als auch Erniedrigung der Konzentration von **4** führt zu breiteren Streifen, die Kanalbreite bleibt dabei nahezu konstant (Abbildung 2c).^[18]

Die Dichte der Polymerketten auf dem Wafer lässt sich über die Bürstenhöhe und das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) des oberflächengebundenen Polymers bestimmen.^[19] Wie in der Literatur vorgeschlagen, wurde zur Vereinfachung der Analyse M_n am durch den zusätzlichen Initiator hergestellten Polymer bestimmt.^[19] Es resultierten Dichten im Bereich von 0.09 bis 0.14 Ketten nm^{-2} . Die Bürsten sind somit dem „mittleren Dichteregime“ zuzuordnen (siehe Hintergrundinformationen).^[20] Wegen der relativ niedrigen Kettendichte kann die Höhe der Bürsten durch Verlängerung der Polymerisationsdauer nicht weiter erhöht werden.^[19]

Die TEMPO-vermittelte NMP funktioniert nur an Styrolderivaten.^[3] Um unsere Methode auf Acrylsäurederivate auszuweiten, führten wir Strukturierungen mit **5** durch. Alkoxyamin **5** trägt ein Nitroxid, das auch die Polymerisation von Acrylaten steuert.^[16] LB-Lithographie mit einer Monolage aus DPPC und 10 Mol-% **5** lieferte geordnete Streifenstrukturen. Es zeigte sich, dass mit **5** die Strukturierung regelmäßiger ist. Dies weist auf eine bessere Kompatibilität von DPPC mit **5** hin. Die Zahl der vertikalen Streifen, die bei der LB-Lithographie mit **4** bei höheren Konzentrationen auftraten, nahm deutlich ab. SIP in Styrol unter Zugabe von **7** als zusätzlichem Initiator während 24 h lieferte periodische PS-Streifen mit einer Streifenhöhe von $(5.3 \pm 0.2) \text{ nm}$ (Abbildung 3a). Initiatorimmobilisierung und SIP in *n*-Butylacrylat unter Zugabe von **7** bei 105°C für 24 h führte zu strukturierten Poly-*n*-butylacrylatbürsten (Höhe = $(4.7 \pm 0.2) \text{ nm}$, Strei-

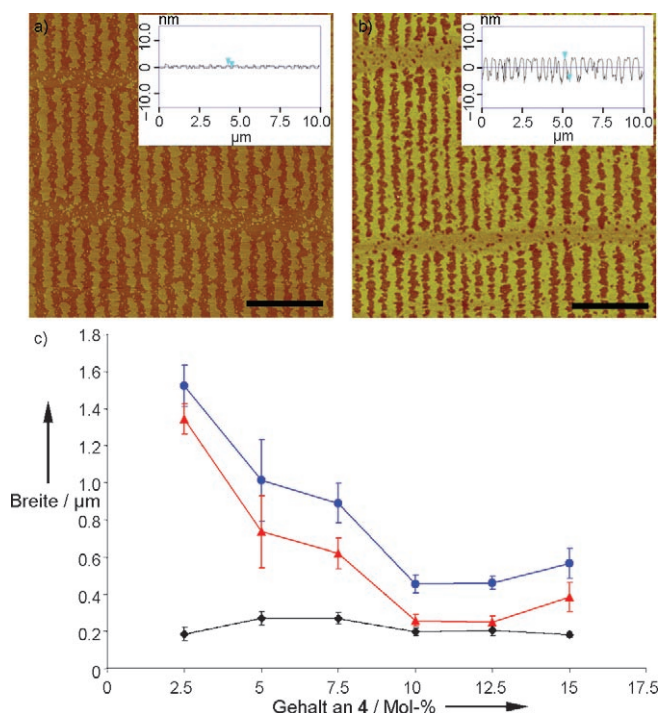


Abbildung 2. a,b) AFM-Aufnahmen einer Probe, hergestellt mit 10 Mol-% **4** vor (a) und nach SIP (b; Einschübe zeigen die zugehörigen Höhenprofile; schwarzer Balken: $2.5 \mu\text{m}$). c) Periodizität (Summe aus Streifen- und Kanalbreite, blaue Punkte), Streifenbreite (rote Dreiecke) und Kanalbreite (schwarze Vierecke) in Abhängigkeit von der Konzentration von **4**. Die experimentellen Daten wurden mit Linien verknüpft.

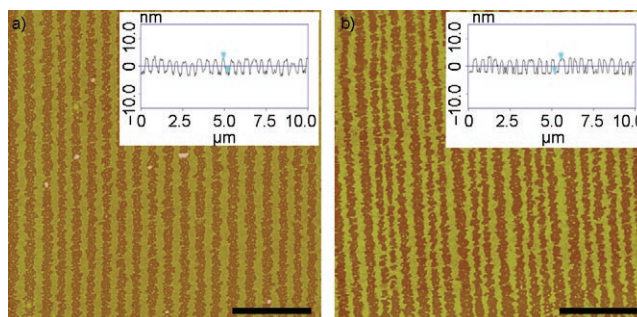


Abbildung 3. a) AFM-Aufnahme nach SIP in Styrol mit **5**. b) AFM-Aufnahme nach SIP in *n*-Butylacrylat mit **5** (Einschübe zeigen die zugehörigen Höhenprofile; schwarzer Balken: $2.5 \mu\text{m}$).

fenbreite = $(0.18 \pm 0.03) \mu\text{m}$, Kanalbreite = $(0.29 \pm 0.05) \mu\text{m}$; Abbildung 3b).

Zusammenfassend gelang uns erstmals die Anwendung der LB-Lithographie mit dynamischer Selbstorganisation zur ortsspezifischen kovalenten Oberflächenanknüpfung (Si-Wafer) von Polymerisationsinitiatoren. Nitroxid-vermittelte oberflächeninduzierte Polymerisation führt zu periodischen Polystyrol- und Poly-*n*-butylacrylat-Streifen. Die Streifenbreite kann dabei von 0.2 bis 1.3 μm variiert werden. Die Strukturierungsmethode ist kostengünstig und ermöglicht die Strukturierung großer Flächen (mehrere cm^2 , siehe Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 12. Dezember 2006,
veränderte Fassung am 23. Februar 2007
Online veröffentlicht am 29. Mai 2007

Stichwörter: Kraftmikroskopie · Lithographie · Polymerbürsten · Radikalische Polymerisation · Selbstorganisation

- [1] B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 677; G. K. Jennings, E. L. Brantley, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1983; S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 14.
- [2] O. Prucker, J. Rühe, *Macromolecules* **1998**, 31, 592; O. Prucker, J. Rühe, *Macromolecules* **1998**, 31, 602.
- [3] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661.
- [4] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921; M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689.
- [5] „Controlled/Living Radical Polymerization“: E. Rizzardo, J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, S. H. Thang, *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768, 278.
- [6] D. M. Jones, J. R. Smith, W. T. S. Huck, C. Alexander, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1130; T. A. von Werne, D. S. Germack, E. C. Hagberg, V. V. Sheares, C. J. Hawker, K. R. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3831; S. Edmondson, W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1327; F. Zhou, W. T. S. Huck, *Chem. Commun.* **2005**, 5999.
- [7] M. Husemann, M. Morrison, D. Benoit, J. Frommer, C. M. Mate, W. D. Hinsberg, J. L. Hedrick, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1844; F. Zhou, L. Jiang, W. Liu, Q. Xue, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1979; F. J. Xu, Y. Song, Z. P. Cheng, X. L. Zhu, C. X. Zhu, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Macromolecules* **2005**, 38, 6254.
- [8] U. Schmelmer, R. Jordan, W. Geyer, W. Eck, A. Götzhäuser, M. Grunze, A. Ulman, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 559; H.-P. Brack, C. Padeste, M. Slaski, S. Alkan, H. H. Solak, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1004; S. J. Ahn, M. Kaholek, W.-K. Lee, B. LaMattina, T. H. LaBean, S. Zauscher, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 2141; M. Kaholek, W.-K. Lee, J. Feng, B. LaMattina, D. J. Dyer, S. Zauscher, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3660.
- [9] M. Geissler, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1249.
- [10] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, 276, 1401.
- [11] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 5599.
- [12] M. Gleiche, L. F. Chi, H. Fuchs, *Nature* **2000**, 403, 173; S. Lenhert, L. Zhang, J. Mueller, H. P. Wiesmann, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 619.
- [13] X. Chen, M. Hirtz, H. Fuchs, L. Chi, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2881; X. Chen, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Fuchs, L. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9592.
- [14] A. Studer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 267.
- [15] K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* **1998**, 31, 5955.
- [16] C. Wetter, J. Gierlich, C. A. Knoop, C. Müller, T. Schulte, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1156; T. Schulte, K. O. Siegenthaler, H. Luftmann, M. Letzel, A. Studer, *Macromolecules* **2005**, 38, 6833.
- [17] C. Devaux, J. P. Chapel, E. Beyou, P. Chaumont, *Eur. Phys. J. E* **2002**, 7, 345.
- [18] Das Experiment mit 15 Mol-% **4** in der Mischphase zeigte Unregelmäßigkeiten im Streifenmuster.
- [19] Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda in *Advances in Polymer Science*, Vol. 197 (Hrsg.: R. Jordan), Springer, Berlin, **2006**, S. 1.
- [20] C. Yoshikawa, A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, T. Kimura, K. Yamamoto, A. Kishida, *Macromolecules* **2006**, 39, 2284.