

Erzeugung nanostrukturierter Polymerbürsten auf chemisch identischem Untergrund durch Elektronenstrahlaktivierungslithographie**

Soeren Schilp, Nirmalya Ballav und Michael Zharnikov*

Die Morphologie ist neben der Chemie ein wichtiger Parameter, um die Eigenschaften von Oberflächen und Grenzschichten zu steuern. Beeindruckende Beispiele aus der Natur sind der Lotuseffekt, der zu superhydrophoben Oberflächen führt, oder auch Strukturen auf Fischhäuten, die eine starke Anhaftung von Algen und Parasiten vermeiden. Um künstliche Oberflächen mit ähnlichen oder sogar noch raffinierteren Eigenschaften für industrielle Anwendungen und die wissenschaftliche Forschung zu produzieren, werden Technologien benötigt, mit denen es möglich ist, die Morphologie einer Oberfläche auf der Nanometerskala zu bestimmen. Ein vielversprechender Ansatz ist dabei die Herstellung von dreidimensionalen Polymerbürstenstrukturen durch Kombination von oberflächeninitierter Polymerisation (SIP) und Elektronenstrahlolithographie (EBL)^[1,2] oder chemischer Elektronenstrahlolithographie (EBCL).^[3-7] Die Vorteile von EBL und EBCL bei Verwendung eines fokussierten Elektronenstrahls oder interferometrischer Strukturierung liegen im hohen lateralen Auflösungsvermögen sowie im Zugang zu komplexen Mustern durch Anpassung der Bestrahlungsdosis. Sowohl EBL-SIP als auch EBCL-SIP gehen von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) aus, auf denen Polymerbürsten mit 100–200 nm Höhe und Strukturbreiten im Submikrometerbereich erzeugt werden. Während EBL-SIP die Strukturierung eines Photolacks mit anschließendem Aufbringen einer Metallstruktur und einer SAM-Funktionalisierung vorsieht,^[1] nutzt EBCL-SIP die Strukturierung eines SAM-Templats.^[3-7] Eine Vorgehensweise beruht auf der Verwendung von aromatischen SAMs wie Biphenylthiol mit Nitroendgruppen auf Gold.^[3-6] Da diese Filme die Bestrahlung quasi unbeschadet überstehen, können die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert werden,^[8] die in der anschließenden SIP als reaktive Ankergruppen an der Oberfläche dienen. In einem weiteren Ansatz werden aliphatische statt aromatischer SAMs verwendet, wobei ein nichtsubstituiertes Primärsubstrat durch Elektronenbestrahlung gegen ein Substrat ausgetauscht wird, das eine für SIP notwendige Endgruppe trägt (z. B. -NH₂).^[7] Ein charakteris-

tisches Merkmal durch EBL-SIP oder EBCL-SIP hergestellter Polymerbürsten ist deren chemische Inhomogenität: Die Bürsten sind aus einem Polymer aufgebaut, die Bereiche zwischen den dreidimensionalen Strukturen enthalten dagegen zum Beispiel Nitrogruppen (im Fall des aromatischen Templa^[3-6]) oder Methylgruppen (im Fall der aliphatischen Matrix).^[7] Demzufolge lassen sich Effekte, beispielsweise bei der Untersuchung von biologisch relevanten Modellsystemen, nicht eindeutig auf die Morphologie oder die Chemie der Oberfläche zurückführen. Hier zeigen wir, wie dieser Nachteil durch Verwendung eines geeigneten Primärtempla^{ts} – einer SAM mit größtenteils desaktivierte, für SIP verwendbaren Endgruppen – umgangen werden kann. Während das Wachstum auf diesem Templat mit SIP in einem dünnen, homogenen Polymerbürstenuntergrund resultiert, werden durch Anwendung der Elektronenstrahlaktivierungslithographie (EBAL) die Aminogruppen freigegeben und dadurch das kontrollierte Wachstum der dreidimensionalen Polymerstrukturen auf dem Untergrund begünstigt, sodass eine chemisch homogene morphologische Struktur entsteht.

Als Primärtemplate wurden SAMs von 11-Aminoundecanethiol-hydrochlorid (AUDT) auf Gold präpariert. Als Modellpolymer wurde PNIPAM (Poly-*N*-isopropylacrylamid) verwendet. Die PNIPAM-Polymerbürsten wachsen auf aminofunktionalisierten Templa^{ts} durch oberflächeninitiierte radikalische Atomübertragungspolymerisation (SI-ATRP) des Monomers NIPAM (*N*-Isopropylacrylamid).^[4,7] Um die SI-ATRP auszulösen, wird zunächst das Initiatormolek^l Bromisobutylbromid (BIBB) an die Aminogruppe gekuppelt (Abbildung 1).

Trotz der hohen Aminogruppendichte auf dem unbehandelten AUDT-Templat tritt ein Bürstenwachstum nur in geringem Maße auf. Abbildung 2 zeigt C1s- und N1s-Photoemissionsspektren dieses Templa^{ts} vor und nach der Polymerisation. Während die unbehandelten SAMs die für Alkylketten (C1s) und Aminogruppen (N1s) typischen Charakteristika aufweisen,^[9] nimmt die Intensität beider Signale nach der Polymerisation unter Standardreaktionsbedingungen merklich zu (siehe auch Lit. [1, 4, 7]). Darüber hinaus stimmen sowohl die chemischen Verschiebungen der C1s- und N1s-Emissionen mit der chemischen Zusammensetzung von PNIPAM überein, als auch das Auftreten einer weiteren Emission bei 288.3 eV, die den C=O-Gruppen von PNIPAM zugeordnet werden kann. Messungen mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Ellipsometrie ergaben eine Polymerschichtdicke von ungefähr 4 nm, was weit unter dem hinsichtlich der Aminogruppendichte zu erwartenden Wert von 100–200 nm liegt. Sobald die unbehandelte AUDT-SAM jedoch mit Elektronen bestrahlt wurde, wuchs die PNIPAM-Schicht kontinuierlich durch Polymerisation. Als

[*] S. Schilp,^[+] Dr. N. Ballav,^[+] Dr. M. Zharnikov

Angewandte Physikalische Chemie, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-6199
E-Mail: Michael.Zharnikov@urz.uni-heidelberg.de

[+] Diese Autoren haben den gleichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

[**] Wir bedanken uns bei M. Grunze für dessen Unterstützung. Die Arbeit wurde von der DFG (ZH 63/9-2) und dem Integrated Project „AMBIO“ im 6. EU-Forschungsrahmenprogramm gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801858> zu finden.

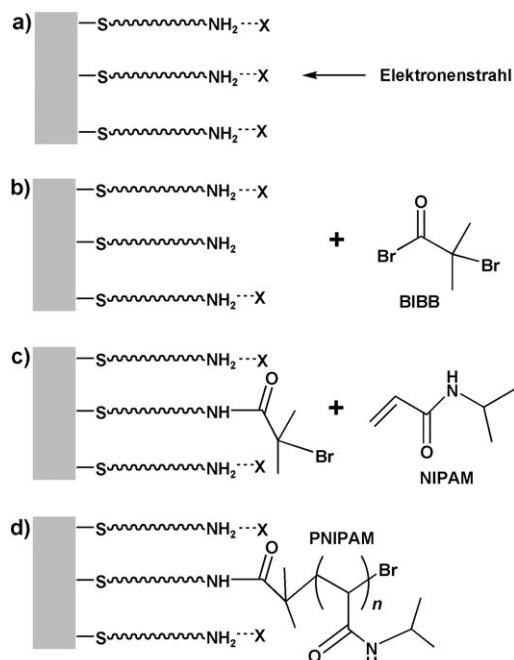


Abbildung 1. Die EBAL/SI-ATRP-Methode mit einem AUDT-Templat: a) Aktivierung der Aminogruppen durch einen Elektronenstrahl. b) Selektive Kupplung des Oberflächeninitiators (BIBB) an die aktivierte Stellen. c) Beginn der Polymerisation. d) Die erhaltenen PNIPAM-Polymerbürsten. Es ist anzumerken, dass das Bürstenwachstum – in weSENTLICH geringerem Ausmaß – auch an den nichtaktivierten Stellen auftritt.

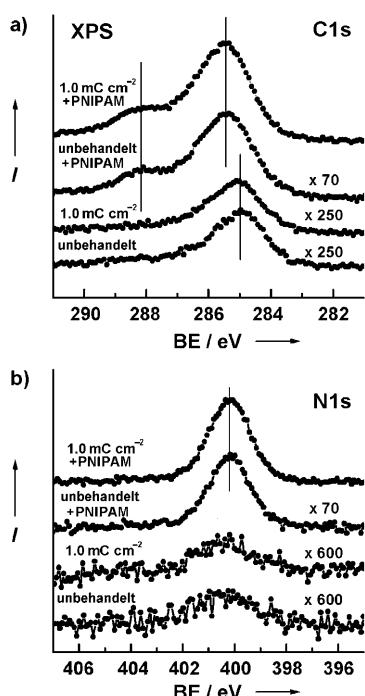


Abbildung 2. C1s- (a) und N1s-XPS-Spektren (b) von unbeschalteten sowie bestrahlten AUDT-Templaten vor und nach PNIPAM-Bürstenwachstum durch SI-ATRP. Die Spektren sind zum besseren Vergleich unterschiedlich skaliert und vertikal verschoben. Die Positionen der charakteristischen chemischen Verschiebungen sind durch dünne, durchgezogene Linien markiert. BE = Bindungsenergie.

Beispiel sind in Abbildung 2 die C1s- und N1s-XPS-Spektren einer AUDT-SAM nach Bestrahlung (1 mC cm^{-2} , 10 eV) und anschließender Polymerisation abgebildet. Sowohl C1s- als auch N1s-Emission zeigen eine wesentlich höhere Intensität als die analog polymerisierten Filme von unbestrahltem AUDT. Für diese Dosis wurde mit XPS und Ellipsometrie eine Polymerschichtdicke von ungefähr 20 nm ermittelt. Wie bereits erwähnt, resultierten höhere Dosen in noch dickeren Polymerschichten, sodass das Au4f-Signal des Substrats nicht mehr durch XPS detektierbar war.

Nun stellt sich die Frage nach dem Grund für die unterdrückte Reaktivität des ursprünglichen AUDT-Templats und dem aktivierenden Effekt der Elektronenbestrahlung. Der Vergleich der XPS-Spektren des unbehandelten und des bestrahlten AUDT-Films zeigte bis auf eine etwas geringere Intensität keine ausgeprägten Unterschiede (siehe Abbildung 2). Bei einer Dosis von 1 mC cm^{-2} wurden Schichtdicken von jeweils ca. 20.3 Å und ca. 17.9 Å gemessen, was auf eine Verringerung der Schichtdicke durch Bestrahlung hindeutet. Die Tatsache, dass 20.3 Å den Wert für die erwartete Schichtdicke eines AUDT-SAMs von ca. 15 Å signifikant übersteigt,^[10] lässt die Annahme zu, dass es sich um eine schwach gebundene Spezies an der Grenzfläche zwischen SAM und der Umgebung handelt, die durch Elektronenbestrahlung teilweise desorbiert. Diese Spezies konnte weder als Hydrochloridrückstand, noch als physisorbiertes AUDT oder als oxidierte Aminogruppe identifiziert werden, da die XPS-Spektren keines der jeweils zu erwartenden Signale zeigte. Allerdings war im XPS-Spektrum der AUDT-SAM ein ausgeprägtes O1s-Signal bei 532.6 eV zu erkennen, das unter Bestrahlung kontinuierlich kleiner wurde (z.B. um den Faktor 2 bei 1 mC cm^{-2}). Somit könnte es sich bei dieser schwach gebundenen Spezies um Wassermoleküle handeln, die an eine oder mehrere benachbarte Aminogruppen koordiniert sind.

Um einen weiteren Hinweis darauf zu erhalten, dass der aktivierende Effekt der Elektronenbestrahlung nicht mit der Bildung von bestrahlungsinduzierten Defekten zusammenhängt,^[11] sondern mit der Aktivierung der Aminogruppen des AUDT-Templats, wurde der SI-ATRP-Prozess mit einer SAM aus einem nichtsubstituierten Alkanthiol (Dodecanethiol, DDT) auf Gold ausgeführt.

XPS- und Ellipsometriedaten zufolge wuchsen weder auf unbeschalteten noch bestrahlten (bis 3 mC cm^{-2}) DDT-SAMs erkennbare PNIPAM-Bürsten. Die gemessenen Schichtdicken betrugen jeweils 0.5 und 1.0 nm, was weit unter den Messwerten für ein bestrahltes AUDT-Templat liegt.

Die obigen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die meisten Aminogruppen einer unbeschalteten AUDT-SAM hinsichtlich der Polymerisation aufgrund sauerstoffhaltiger „Quencher“-Moleküle deaktiviert sind. (Die Deaktivierung von Aminogruppen wurde für andere SAM-Systeme früher beschrieben.^[12]) Offensichtlich ist die Bindung des Quenchers an AUDT schwächer als dessen kovalente Bindung zum Goldsubstrat, aber stark genug, um ausgiebige Spülprozesse bei der Polymerisation zu überdauern. Während die Identität des Quenchers momentan noch nicht geklärt ist, so ist dessen Auswirkung auf den oben beschriebenen Polymerisationsprozess unter Verwendung von AUDT als Templat offen-

sichtlich. Fest steht aber, dass der Quencher durch Elektronenbestrahlung entfernt werden kann, wobei sich die Aminogruppendichte über die Dosis steuern lässt. Dieses Phänomen ist die physikalische Grundlage der Kombination von EBAL mit SIP oder SI-ATRP (siehe Abbildung 1). In Abbildung 3 sind einige Beispiele von PNIPAM-Polymerbürsten

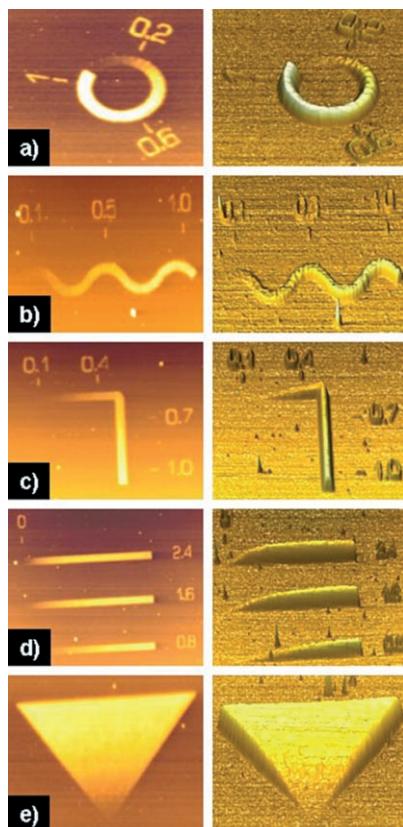


Abbildung 3. AFM-Aufnahmen (links: Draufsicht, rechts: dreidimensionale Darstellung) von durch EBAL/SI-ATRP erzeugten PNIPAM-Strukturgradienten mit AUDT-SAM-Templaten: a) „Schnecke“, b) „Schlange“, c) „Winkel“, d) „Streifen“ und e) „Dreieck“. Die Bestrahlungsdosen wurden in manchen Aufnahmen direkt neben die Gradienten geschrieben. Die Größen der Draufsichten (a)–(e) betragen 15×15, 25×25, 25×25, 30×30 bzw. 20×20 μm^2 .

aufgeführt, die mit dieser Methode hergestellt wurden. Die AFM-Aufnahmen zeigen Gradientenmuster mit den Formen „Schnecke“, „Schlange“, „Winkel“, „Streifen“ und „Dreieck“. Auf die Wiedergabe von einfachen Kreis- und Streifenmustern (mit konstanter Höhe) wurde hier zugunsten von komplexen Strukturgradienten verzichtet, um die Vielseitigkeit der EBAL-Methode zu verdeutlichen. Die Höhenprofile der Gradienten weisen einen kontinuierlichen, stufenlosen Anstieg der Bürstenhöhe bis zu einer Sättigungshöhe auf, die für die Mehrheit der Bürsten bei ca. 110 nm liegt. Die Sättigungshöhe bei einer Dosis von ungefähr 0.8 mCcm^{-2} ist vermutlich auf die beiden gegenläufigen Effekte der fast vollständigen Aktivierung der Aminogruppen und der beträchtlichen Beschädigung der SAM bei höheren Dosen (einschließlich der Zersetzung von $-\text{NH}_2$) durch Elektronenbestrahlung zurückzuführen.^[11] Somit liegt der dynamische

Bereich der EBAL/SI-ATRP-Methode für 1 keV Elektronenenergie bei einer Dosis von 0–0.8 mCcm^{-2} .

Wie die Ergebnisse in Abbildung 3 zeigen, können in diesem dynamischen Bereich Polymerbürstenstrukturen mit unterschiedlichen Formen und einer Höhe von 0–110 nm hergestellt werden. Dass sich diese dreidimensionalen Strukturen auf einem homogenen, glatten Polymeruntergrund befinden, wurde durch AFM-Kontrollmessungen an einem PNIPAM-Film auf unbehandeltem AUDT bestätigt (siehe die Hintergrundinformationen). Es ist anzumerken, dass die Sättigungsdosen von EBAL (1 keV) und homogener Bestrahlung (10 eV) quantitativ übereinstimmen, wenn man einen Skalierungsfaktor hinsichtlich der kinetischen Energien berücksichtigt.^[6]

Unsere neue Methode ermöglicht das Aufbringen von dreidimensionalen Polymerbürstenstrukturen auf Substraten, die zu chemisch homogenen Morphologien führen. Auf der Nanometerskala können verschiedene Formen mit komplexen Gradienten erzeugt werden. Somit können Effekte der Oberflächenstruktur unabhängig vom Einfluss der Oberflächenchemie untersucht werden. Darüber hinaus nutzt die Methode käufliche Verbindungen und erfordert nur eine geringe Bestrahlungsdosis (unter 1 mCcm^{-2}).

Experimentelles

Die Goldsubstrate wurden durch thermische Abscheidung von jeweils 100 nm Gold (99.99% rein), nach vorherigem Aufbringen einer 5 nm Titanschicht, auf polierten monokristallinen Siliciumwafern (100) (Silicon Sense) hergestellt. Die erhaltenen Goldschichten zeigten vornehmlich (111)-Orientierung bei einer Korngröße von 20–50 nm.

Dodecanthiol (DDT), *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM), Bromisobutylbromid (BIBB), Triethylamin (NEt_3), *N,N,N',N'',N'''-Penta*methyl*diethyltriamin* (PMDETA), Kupfer(I)-bromid (CuBr), Ethanol, Methanol und Dichlormethan wurden bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Deutschland) und 11-Aminoundecanthon-hydrochlorid (AUDT) wurde bei Asemblon Inc. (USA) erworben. Die mit NMR-Spektroskopie und HPLC bestimmte Reinheit von AUDT betrug über 99%. Mehrere Chargen dieser Verbindung lieferten reproduzierbare Ergebnisse. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Herstellung der SAM-Template erfolgte durch 24-stündiges Einlegen der frischen Goldsubstrate in eine 1 mM Lösung von AUDT oder DDT in Ethanol bei Raumtemperatur. Im Fall von AUDT wurden 3 Vol.-% NEt_3 hinzugefügt, um HCl zu neutralisieren.^[10] Die beschichteten Wafer wurden anschließend ausgiebig mit Ethanol gespült und im Argonstrom getrocknet. Die Proben wurden nicht mit Essigsäure gespült.^[10]

Die Bestrahlung mit Elektronen einer kinetischen Energie von 10 eV wurde mit einer Elektronenkanone („Floodgun“) bei einem Kammerdruck von ca. 5×10^{-9} mbar ausgeführt. Der Abstand zwischen Substrat und Elektronenquelle betrug ca. 11 cm, um eine gleichmäßige Belichtung zu erhalten.

XPS-Messungen wurden mit einem LHS-12-Spektrometer und einer $\text{Al}_{\text{K}\alpha}$ -Röntgenquelle (290 W) bei einem Druck unterhalb von 1.5×10^{-9} mbar durchgeführt. Die Spektren wurden in den $\text{Au}4\text{f}$ -, $\text{C}1\text{s}$ -, $\text{N}1\text{s}$ -, $\text{O}1\text{s}$ - und $\text{S}2\text{p}$ -Bereichen gemessen. Die Bindungsenergie (BE) wurde auf den Wert des $\text{Au}4\text{f}_{7/2}$ -Peaks der DDT/Au-Probe bei 84.0 eV BE normiert.

Für ellipsometrische Messungen wurde ein Ellipsometer M-44 der Firma J. A. Woollam Co. Inc. (USA) verwendet. Die Daten wurden mit der beigefügten Software ausgewertet. Der Einfallwinkel

betrug 75° und wurde anhand eines Silicium-Referenzwafers kalibriert. Für die Berechnung der Schichtdicken wurde ein einheitlicher Brechungsindex von 1.45 angenommen.

Zur Strukturierung durch EBAL wurde ein LEO-1530-Raster-elektronenmikroskop (Carl Zeiss AG) mit zugehörigem Pattern Generator Elphy Plus (Raith GmbH) verwendet. Die Elektronenstrahlenergie betrug 1 keV bei einem Druck von ca. 5×10^{-6} mbar.^[4]

Die SI-ATRP von NIPAM wurde nach einem aus der Literatur bekannten Protokoll ausgeführt (siehe die Hintergrundinformationen).^[1,4,7]

AFM-Aufnahmen wurden im Kontaktmodus mit einem Auto-probe-CP-Rastersondenmikroskop (Park Scientific Instruments, USA) erhalten.

Eingegangen am 21. April 2008

Online veröffentlicht am 24. Juli 2008

Stichwörter: Chemische Lithographie · Elektronenbestrahlung · Polymerbürsten · Selbstorganisierte Monoschichten

-
- [1] S. J. Ahn, M. Kaholek, W. K. Lee, B. LaMattina, T. H. LaBean, S. Zauscher, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2141.
 - [2] W.-K. Lee, M. Patra, P. Linse, S. Zauscher, *Small* **2007**, *3*, 63.
 - [3] U. Schmelmer, R. Jordan, W. Geyer, W. Eck, A. Gölzhäuser, M. Grunze, A. Ulman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 559.
 - [4] Q. He, A. Küller, M. Grunze, J. Li, *Langmuir* **2007**, *23*, 3981.
 - [5] U. Schmelmer, A. Paul, A. Küller, M. Steenackers, A. Ulman, M. Grunze, A. Gölzhäuser, R. Jordan, *Small* **2007**, *3*, 459.
 - [6] M. Steenackers, A. Küller, N. Ballav, M. Zharnikov, M. Grunze, R. Jordan, *Small* **2007**, *3*, 1764.
 - [7] N. Ballav, S. Schilp, M. Zharnikov, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1421.
 - [8] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Gölzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 805.
 - [9] M. Zharnikov, A. Shaporenko, A. Paul, A. Gölzhäuser, A. Scholl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5168.
 - [10] H. Wang, S. Chen, L. Li, S. Jiang, *Langmuir* **2005**, *21*, 2633.
 - [11] M. Zharnikov, M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 1793.
 - [12] V. Chechik, C. J. M. Stirling, *Langmuir* **1997**, *13*, 6354.