

# Superoleophobe Silicon-Beschichtungen mit ultrakleinen Abrollwinkeln<sup>\*\*</sup>

Junping Zhang und Stefan Seeger

Durch die wasserabweisenden Eigenschaften von Strukturen in der Natur, wie der Lotuspflanze<sup>[1]</sup> und dem Körper der Wasserspinne,<sup>[2]</sup> inspiriert, wurden künstliche superhydrophobe Oberflächen entwickelt, die große Aufmerksamkeit in der akademischen und industriellen Forschung erregt haben.<sup>[3]</sup> Es ist bekannt, dass die Kombination von geeigneter Oberflächenrauigkeit und wasserabweisenden Materialien mit niedriger Oberflächenenergie eine erfolgreiche Strategie ist, um superhydrophobe Oberflächen zu erzeugen.<sup>[4]</sup> Die Herstellung von Oberflächen, die der Benetzung durch nichtpolare Flüssigkeiten widerstehen, ist jedoch sehr viel komplizierter, da diese Flüssigkeiten eine sehr geringe Oberflächenspannung aufweisen (zum Beispiel  $27.5 \text{ mN m}^{-1}$  für Hexadecan und  $23.8 \text{ mN m}^{-1}$  für Decan im Vergleich zu  $72.8 \text{ mN m}^{-1}$  für Wasser).

Auf der Grundlage von Kenntnissen zur Herstellung superhydrophober Oberflächen versuchen viele Gruppen mit Hilfe verschiedener Strategien, auch superoleophobe Oberflächen zu erzeugen.<sup>[5,6]</sup> Die meisten dieser Oberflächen zeigen den gewünschten Effekt jedoch nur in Kontakt mit nichtpolaren Flüssigkeiten mit einer Oberflächenspannung größer  $27 \text{ mN m}^{-1}$ . Darüber hinaus haben die Tropfen zwar häufig große Kontaktwinkel ( $\text{CA} \approx 150^\circ$ ), sie adhären an der Oberfläche jedoch stark und können so nicht abrollen, selbst wenn die Substrate sehr stark geneigt werden.<sup>[6]</sup> Tatsächlich ist es eine große Herausforderung, superoleophobe Oberflächen herzustellen, auf denen die Tropfen nichtpolarer Flüssigkeiten leicht abrollen (Abrollwinkel  $< 10^\circ$ ), da die Wechselwirkungen der Tropfen mit der Oberfläche sehr schwach sein müssen.<sup>[7]</sup> Hierfür sind die Oberflächenrauigkeit und eine sehr geringe Oberflächenspannung von zentraler Bedeutung. Bisher sind nur wenige Arbeiten publiziert worden, die solche geringen Abrollwinkel auch für nichtpolare Flüssigkeiten beschreiben; hierbei wurden Textilgewebe als Substrate verwendet oder besonders strukturierte Topographien (z.B. „overhang structures“ oder „re-entrant curvatures“).<sup>[8]</sup> Jedoch ist die Herstellung solcher Strukturen auf besondere Substratmaterialien, zum Beispiel Silicium oder Aluminiumfolie, eingeschränkt oder verlangt komplizierte

Ätzmethoden wie Lithographie und Anodisierung, was insgesamt die Anwendbarkeit deutlich einschränkt.

Wir stellen hier einen neuartigen einfachen „Grow-from“-Ansatz für die Herstellung von superoleophoben Oberflächen unter Verwendung einer Kombination von geeigneten Organosilanen vor. Die Beschichtung von Oberflächen mit Organosilanen ist aufgrund der günstigen Eigenschaften und der Einfachheit des Prozesses gut bekannt.<sup>[9]</sup> Die Struktur und die Eigenschaften der Beschichtung werden durch eine Reihe von Faktoren bestimmt, einschließlich der Zahl der reaktiven Gruppen der Silane, der Struktur der Alkylgruppen und der Redaktionsbedingungen.<sup>[10]</sup> Diese Vielfalt der Parameter eröffnet eine große Zahl an Möglichkeiten, Beschichtungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen. Im Jahr 2003 stellten wir erstmals eine neue Gruppe von Nanostrukturen unter dem Namen „Siliconnanofilamente“ vor, zu deren Bildung wir Organosilane auf verschiedenen Substraten aus der Gasphase abschieden.<sup>[11,12]</sup> Die Schichten zeigen ausgezeichnete Superhydrophobie und chemische Stabilität auch gegen Umwelteinflüsse.

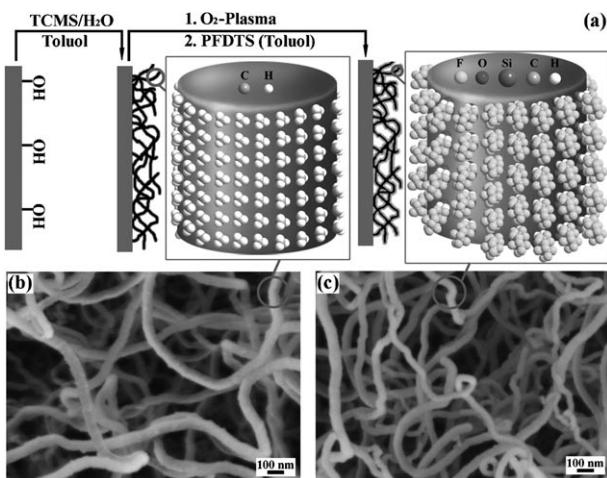
Für die Herstellung der superoleophoben Schichten wurden in den hier vorgestellten Experimenten Siliconnanofilamente mit verschiedenen Mikrostrukturen aus einer flüssigen Toluolphase auf Glasoberflächen hergestellt, wobei die einfache Regulierung der Wasserkonzentration während der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von Trichlormethylsilan (TCMS) zur Variation der Nanostrukturen führte. Anschließend wurden die Nanofilamente durch ein Sauerstoffplasma aktiviert und mit  $1H,1H,2H,2H$ -Perfluorodecyltrichlorsilan (PFDTs) modifiziert (Abbildung 1). Die so erhaltenen superoleophoben Oberflächen zeichnen sich durch große Kontaktwinkel, sehr kleine Abrollwinkel, ausgezeichnete Transparenz, chemische Stabilität sowie Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse aus.

In Toluol gelöstes TCMS hydrolysiert in Gegenwart von Wasser und bildet ein Polymernetzwerk aus einer großen Menge von Siliconnanofilamenten auf der Oberfläche des Substrats (Abbildung 1). Die Nanofilamente haben Durchmesser von 50–90 nm und Längen von mehreren Mikrometern; somit sind sie etwas dicker und länger als Nanofilamente, die wir durch das Gasphasenverfahren erhalten.<sup>[11]</sup> Das zufällige Wachstum der Siliconnanofilamente führt zu einer rauen Oberfläche. Die Methylgruppen auf der Oberfläche der Filamente verringern die Oberflächenspannung. Eine ähnliche Konformation von Methylgruppen auf Polyvinylalkohol wurde bereits von Feng et al. vorgeschlagen.<sup>[13]</sup> Nach der Beschichtung mit TCMS zeigte die Oberfläche superhydrophile Eigenschaften ( $\text{CA}_{\text{Wasser}} \approx 170^\circ$ , Abrollwinkel $_{\text{Wasser}} \approx 3.6^\circ$ ) und superoleophile Eigenschaften ( $\text{CA}_{\text{Hexadecan}} \approx 0^\circ$ ). Da diese Filamente weitgehend stabil gegen eine wei-

[\*] Dr. J. P. Zhang, Prof. S. Seeger  
Physikalisch-Chemisches Institut  
Universität Zürich Irchel  
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 446356813

[\*\*] Wir danken dem Alfred-Werner-Legat und der Universität Zürich für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101008> zu finden.

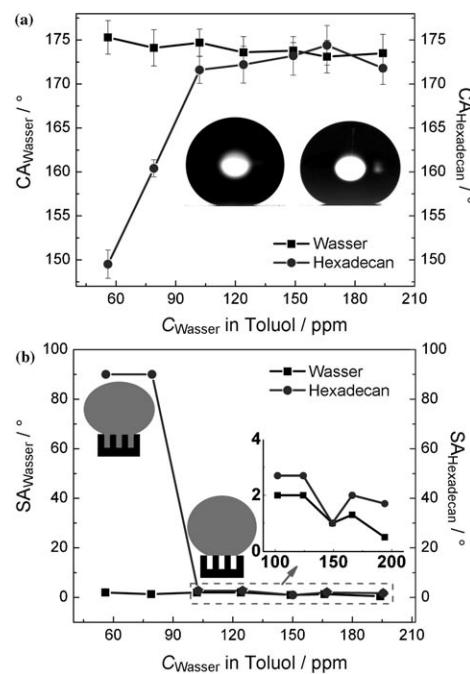


**Abbildung 1.** a) Bildung von Siliconnanofilamenten durch Polymerisation von TCMS und nachfolgende Beschichtung mit PFDTs. b,c) SEM-Aufnahmen von TCMS-beschichtetem (b) und TCMS/PFDTs-beschichtetem Glas (c); beide Proben wurden mit 124 ppm Wasser hergestellt.

tere Modifizierung sind, ist vor der Behandlung mit PFDTs ein Aktivierungsschritt erforderlich. In unserer Arbeit wurde ein Sauerstoffplasma angewendet, um die hydrophoben Methylgruppen auf der Oberfläche der Filamente in hydrophile OH-Gruppen umzuwandeln, wobei das Siliconnanofilament-Gerüst intakt bleibt. Die Oberflächen wurden dadurch superhydrophil und superoleophil. Wurde die so behandelte Oberfläche nun mit PFDTs in wasserfreiem Toluol behandelt, reagierten die PFDTs-Moleküle bevorzugt an den Hydroxygruppen der Nanofilament-Oberfläche.

Wurden die Glassubstrate bei kleiner Wasserkonzentration mit TCMS beschichtet, wurden große Kontaktwinkel und kleine Abrollwinkel erhalten (Abbildung S1). Mit zunehmender Wasserkonzentration nahmen der Kontaktwinkel leicht ab und der Abrollwinkel leicht zu. Nach der Beschichtung mit PFDTs zeigten die Substrate eine sehr starke Superhydrophobie. Die Kontakt- und Abrollwinkel blieben weitgehend konstant, wenn die Wasserkonzentration während der Filamentbildung zwischen 56 und 196 ppm variiert wurde (Abbildung 2), d.h. die Wasserkonzentration hat keinen bedeutenden Einfluss auf die Benetzungseigenschaften von Wasser.

Wassertropfen auf den TCMS- und TCMS/PFDTs-beschichteten Glasoberflächen befinden sich im Cassie-Baxter-Zustand. Dagegen ist der Effekt der Wasserkonzentration verschieden, wenn anstelle von Wasser Hexadecantropfen als benetzungsfähige Flüssigkeit verwendet werden (Abbildung 2). Sowohl der Kontaktwinkel als auch der Abrollwinkel für Hexadecan hängen sehr stark von der Wasserkonzentration in Toluol während der Beschichtung ab. Bei geringer Wasserkonzentration (56 und 79 ppm) adhären die Hexadecantropfen sehr stark an der TCMS/PFDTs-beschichteten Glasoberfläche, selbst wenn der Kontaktwinkel ca. 150° betrug. Dies deutet darauf hin, dass sich die Tropfen im Wenzel-Zustand befinden. Dieses Phänomen wird für die meisten superoleophoben Beschichtungen beschrieben.<sup>[6]</sup> Eine signifikante Zunahme des Kontaktwinkels von Hexa-



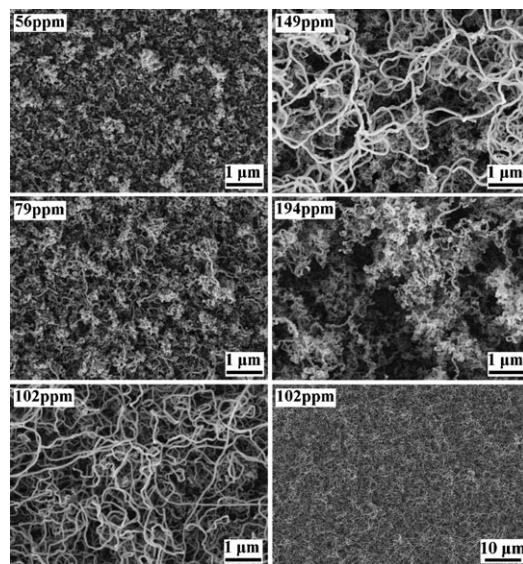
**Abbildung 2.** Kontaktwinkel (a) und Abrollwinkel (b) von Wasser und Hexadecan auf TCMS/PFDTs-beschichteten Glasoberflächen als Funktion der Wasserkonzentration in Toluol während der TCMS-Beschichtung. Kleines Bild in (a): 5- $\mu$ L-Tropfen von Wasser (links) und Hexadecan (rechts). Ein Abrollwinkel von 90° in (b) beschreibt eine Adhäsion des Tropfens selbst bei einer Oberflächenneigung von 90°.

decan wurde bei weiterer Erhöhung der Wasserkonzentration auf 102 ppm beobachtet; eine darüber hinausgehende Erhöhung der Wasserkonzentration auf 194 ppm hat dagegen keinen weiteren Einfluss auf den Kontaktwinkel. Wird die Wasserkonzentration von 79 auf 102 ppm erhöht, ändert sich der Abrollwinkel für Hexadecan auf etwa 3°, was wir auf einen Übergang vom Wenzel- zum Cassie-Baxter-Zustand zurückführen. Wurde die Wasserkonzentration weiter auf bis zu 194 ppm erhöht, betrug der Abrollwinkel von Hexadecan auf allen TCMS/PFDTs-beschichteten Glasoberflächen weniger als 3°.

Zum Vergleich wurden PFDTs-beschichtete Glasoberflächen ohne Nanofilamente hergestellt. Die Kontaktwinkel von Wasser und Hexadecan auf diesen Proben betrugen 117.7° bzw. 79.6°. Diese Winkel zählen zu den höchsten Werten für selbstorganisierte Fluoralkylsilane auf flachen Substraten.<sup>[14]</sup> Entsprechend dem Wenzel-Modell führt die Oberflächenrauigkeit zu einer erhöhten Oleophobie, wenn der Kontaktwinkel für organische Flüssigkeiten < 90° beträgt. Die Oberfläche wird superoleophil, wenn Nanofilamente aufgebracht werden. Dies ist vergleichbar mit einem Lotusblatt, dessen Superhydrophobie aus einer rauen Oberfläche und der Beschichtung mit einer hydrophoben wachsartigen Substanz resultiert.<sup>[15]</sup>

Somit konnte gezeigt werden, dass die Änderungen des Kontaktwinkels und Abrollwinkels für beide Flüssigkeiten, Wasser und Hexadecan, auf die Einführung von Siliconnanofilamenten und die jeweilige Wasserkonzentration während der Filamentbildung zurückzuführen sind. Die Nanofilamente wirken als Gerüst der superoleophoben Beschich-

tung. Das Verhalten der Hexadecantropfen auf der superoleophoben Schicht ist eng mit der Topographie dieses Gerüsts verknüpft, die einfach durch die Einstellung der Wasserkonzentration während der TCMS-Beschichtungsreaktion in Toluol reguliert werden kann (Abbildung 3 und S2). Eine dichte, ungefähr 600 nm dicke Schicht bestehend aus dünnen



**Abbildung 3.** Strukturen TCMS-beschichteter Oberflächen, die mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen in Toluol während des Polymerisationsprozesses hergestellt wurden.

und kurzen Siliconnanofilamenten bildete sich auf der flachen Glasoberfläche bei einer Wasserkonzentration von 56 ppm. Mit zunehmender Konzentration auf 79 ppm erschien eine kleine Menge langer und dicker Nanofilamente, und eine Zunahme der Schichtdicke auf etwa 1.5 μm und der Oberflächenrauigkeit wurde beobachtet. Die erhaltene Oberflächentopographie ist unter diesen Bedingungen ausreichend, um die Hexadecantropfen im Wenzel-Zustand zu stabilisieren. Wurde die Wasserkonzentration weiter auf 102 ppm erhöht, so kam es zu einer drastischen Änderung der Oberflächenmorphologie. Alle Nanofilamente wurden dicker (ungefähr 60 nm Durchmesser, Abbildung S3) und mehrere Mikrometer lang. Die Filamente bildeten eine ungefähr 4 μm dicke Schicht, was zu einer erhöhten Oberflächenrauigkeit führt. Eine solche Oberflächentopographie kann mehr Luft im Nanofilamentnetzwerk einfangen und ist somit in der Lage, Hexadecantropfen vom Wenzel-Zustand in den Cassie-Baxter-Zustand zu überführen. Wurde die Wasserkonzentration weiter auf 124 ppm erhöht, konnten mit Ausnahme einer weiteren Zunahme der Schichtdicke auf etwa 6 μm keine weiteren Änderungen beobachtet werden. Dagegen verringerte sich die Zahl und die Länge der Nanofilamente, und einige kleine Filamente bildeten sich in der unteren Schicht, wenn die Wasserkonzentration auf 149 bzw. 166 ppm erhöht wurde. Eine weitere Zunahme der Wasserkonzentration auf 194 ppm führte zum nahezu vollständigen Verschwinden aller dicken und langen Nanofilamente, und nur kleine Filamente verblieben an der Oberfläche, was auch zu

einer Abnahme der Schichtdicke auf etwa 4 μm führte. Die kleinen Filamente, die bei geringer Wasserkonzentration gebildet wurden, überlagerten sich jedoch in lockerer Art und Weise, was ausreichend war, um Hexadecantropfen im Cassie-Baxter-Stadium zu halten. Die bei einer Wasserkonzentration von 194 ppm beobachteten sehr geringen Abrollwinkel deuten ebenso darauf hin, dass die Nanofilamente nicht notwendigerweise dick und lang sein müssen. Wichtiger für die Superhydrophobie erscheint hingegen die Rauigkeit der Schicht. Die Behandlung der Nanofilamente mit PFDTs führte nicht zu einer beobachtbaren Änderung der Oberflächenmorphologie (Abbildung S4).

Nachdem der Zusammenhang zwischen der Wasserkonzentration in Toluol während der TCMS-Beschichtung, der Struktur der Beschichtung und dem Verhalten der Hexadecantropfen bestätigt war, wurde die Superoleophobie der Beschichtung weitergehend untersucht, indem der Kontaktwinkel, der Abrollwinkel und das kinetische Verhalten verschiedener Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen bestimmt wurden. Die Kontaktwinkel und Abrollwinkel der Flüssigkeiten auf der TCMS/PFDTs-beschichteten Glasoberfläche sind in Tabelle 1 dargestellt. Von der Oberfläche der TCMS-beschichteten Probe konnten nur

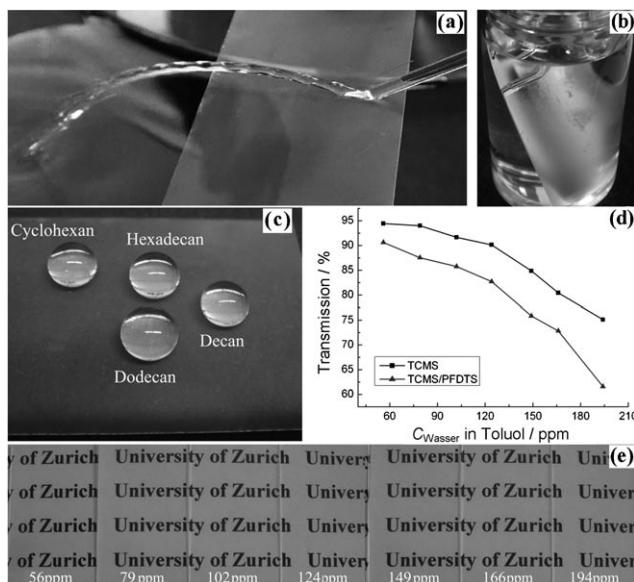
**Tabelle 1:** Kontakt- und Abrollwinkel von Flüssigkeiten auf TCMS- und TCMS/PFDTs-beschichteten Glasoberflächen.<sup>[a]</sup>

	TCMS		TCMS/PFDTs		Oberflächen <span style="font-variant: small-caps;">spannung</span> <sup>[b]</sup> [mN m <sup>-1</sup> ]
	CA [°]	SA [°]	CA [°]	SA [°]	
Wasser	167.8	5.2	173.1	1.3	72.8
Diiodmethan	90.9	90	165.7	1.3	50.8
Mineralöl	0	–	172.2	1.2	32
Toluol	0	–	168.4	2.5	28.4
p-Xylol	0	–	171.1	3.0	28.3
n-Hexadecan	0	–	174.4	2.0	27.5
n-Dodecan	0	–	167.2	2.3	25.4
Cyclohexan	0	–	156.6	5.7	25
n-Decan	0	–	162.5	5.3	23.8

[a] 5 mL Flüssigkeit; die Proben wurden bei 166 ppm Wassergehalt beschichtet. [b] Bei 20 °C (aus Lit. [16]).

Wassertropfen leicht abrollen. Der Kontaktwinkel nahm mit abnehmender Oberflächenspannung ab. Flüssigkeitstropfen mit einer Oberflächenspannung  $\leq 32 \text{ mN m}^{-1}$  (Mineralöl) spreizten sehr schnell und bildeten Flüssigkeitsfilme auf der TCMS-beschichteten Glasoberfläche (Mineralöl, Toluol, Xylol usw.). Für diese Flüssigkeiten war der Kontaktwinkel nahezu 0°, und ein Abrollwinkel konnte nicht bestimmt werden. Die Glasoberfläche war vollständig benetzt, nachdem sie in Toluol eingetaucht war (Film S1).

Dagegen zeigten die Proben nach der weiteren Modifizierung der Nanofilamente mit PFDTs ein vollständig verschiedenes Verhalten aufgrund der Einführung der Flouralkylgruppen (Abbildung 4c). Für alle untersuchten Flüssigkeiten, sogar Cyclohexan und Decan, ergaben sich große Kontaktwinkel (über 155°) und kleine Abrollwinkel (unter 6°) auf der TCMS/PFDTs-beschichteten Glasoberfläche. Die Flüssigkeitstropfen rollten sehr leicht selbst von einer nur um



**Abbildung 4.** TCMS/PFDTS-beschichtete Glasoberflächen a) mit einem reflektierten Toluolstrahl, b) in Toluol und c) mit Tropfen diverser nicht-polarer Flüssigkeiten. d) Transmission von TCMS- und TCMS/PFDTS-beschichteten Glasoberflächen bei 600 nm Wellenlänge als Funktion der Wasserkonzentration in Toluol während der TCMS-Polymerisation. e) TCMS/PFDTS-beschichtete Glasoberfläche auf Papier. Die in (a)–(c) gezeigten Proben wurden mit 166 ppm Wassergehalt hergestellt.

3° geneigten Oberfläche ab (Film S2). Dies kann einer Luftsicht zwischen der Festkörperoberfläche und der Flüssigkeit zugeordnet werden,<sup>[17]</sup> mit anderen Worten, die Tropfen befinden sich im Cassie-Baxter-Zustand. Selbst Flüssigkeitsstrahlen von Toluol und Decan wurden von der Oberfläche reflektiert, ohne eine Spur zu hinterlassen (Abbildung 4a und Film S3). Die TCMS/PFDTS-beschichtete Glasoberfläche zeigte eine Reflexion in Toluol und blieb vollständig trocken nach der Entnahme, was ein direkter Nachweis der Luftsicht ist (Film S1 und Abbildung 4b). Dies bedeutet, dass der größte Teil der Fläche unter dem Flüssigkeitstropfen eine Flüssig-Dampf-Grenzfläche ist, was zu einer sehr schwachen Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und der Schicht führt. Dies wird auch durch die folgenden Eigenschaften der Tropfen von nichtpolaren Flüssigkeiten unterstützt: Bei der Bewegung der Probe unter dem Tropfen (oder der Bewegung des Tropfens entlang der Oberfläche) konnte keine Deformation des Tropfens beobachtet werden (Film S4). Während der Kontaktwinkelmessung konnte die Grenzflächenspannungskraft  $F_{n-l}$  zwischen der Nadel und dem kleinen Toluoltropfen (ungefähr 2 µL, gebildet durch die Verdampfung eines größeren Tropfens) die Gravitationskraft ( $G_l$ ) auf den Tropfen plus die Kraft  $F_{s-l}$  zwischen dem Tropfen und der Oberfläche überkompensieren (Abbildung S5). Der kleine Toluoltropfen kann sehr leicht von der TCMS/PFDTS-beschichteten Glasoberfläche mit einer Nadel aufgenommen werden. Außerdem können sich die Toluol- und Decantropfen völlig frei auf der Oberfläche bewegen.

Der Effekt der Wasserkonzentration in Toluol während der Nanofilamentbildung zeigt sich auch durch die Veränderung der Transparenz der Proben. Das Wachstum der Sili-

connanofilamente bei kleiner Wasserkonzentration führt zu antireflektiven Eigenschaften der Schicht, und die Transmission bei 600 nm Lichtwellenlänge konnte von 91.2% (unbeschichtete Glasoberfläche) auf ungefähr 94% erhöht werden (Abbildung 4d und S6). Mit zunehmender Wasserkonzentration nahmen die Dicke und Rauigkeit der Nanofilamentschicht zu, und es war eine Abnahme der Transmission zu beobachten. Auch die Modifizierung der Filamente mit PFDTS führte zu einer Abnahme der Transmission (Abbildung 4). Die Transmission der Proben mit Nanofilamenten, die bei Wasserkonzentrationen unter 124 ppm hergestellt wurden, war größer als 82% bei 600 nm Lichtwellenlänge. Die hohe Transparenz folgt aus dem sehr gleichmäßigen Wachstum der Nanofilamente (Abbildung 3, unten rechts), das die Streuung verringert. Diese Beobachtung ist bemerkenswert, da superoleophobe Beschichtungen Mikrostrukturauflagen der Oberfläche erfordern, was der Transmission entgegensteht.

In einer Serie von Experimenten wurde die Stabilität der superoleophoben Schichten untersucht (Tabelle S1). Die Ergebnisse zeigen, dass die Schichten stabil gegen Umwelteinflüsse, Ozon und starkes UV-Licht sind. Nach Erhitzen auf 200°C für 24 h wurde sogar eine erhöhte Superoleophobie beobachtet. Die Behandlung mit 1 m Natronlauge für 1 h ergab keine Änderungen der Kontaktwinkel und Abrollwinkel. Ein leichter Anstieg des Abrollwinkels wurde nach der Behandlung mit 1 m Schwefelsäure für 1 h beobachtet. Während die Beschichtung über eine ausgezeichnete Stabilität gegen chemische und Umwelteinflüsse verfügt, ist eine Verbesserung der mechanischen Stabilität für einige Anwendungen erforderlich, wie für andere superhydrophile oder superoleophobe Schichten auch.

Zusammenfassend konnten wir superoleophobe Oberflächen mit großem Kontaktwinkel und sehr kleinem Abrollwinkel für nichtpolare Flüssigkeiten durch die Kombination von Organosilanen in einem einfachen „Grow-from“-Prozess herstellen. Die Topographie der Filamentschichten, die hinsichtlich der Superoleophobie eine wichtige Rolle spielt, kann auf einfache Weise durch die Wasserkonzentration in Toluol während der Beschichtung beeinflusst werden. Darüber hinaus zeigt die superoleophobe Beschichtung sehr gute Transmission, chemische Stabilität und Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse. Wir sind überzeugt, dass sich mit dieser Technik superoleophobe Schichten auf zahlreiche Substrate aufbringen lassen, da die Siliconnanofilamente sehr einfach auf vielen verschiedenen Substraten hergestellt werden können.

Eingegangen am 9. Februar 2011  
Online veröffentlicht am 6. Juni 2011

**Stichwörter:** Abrollwinkel · Oberflächenchemie · Silane · Siliconnanofilamente · Superoleophobie

- [1] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, 202, 1–8.
- [2] X. F. Gao, L. Jiang, *Nature* **2004**, 432, 36–36.
- [3] a) H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, O. Mert, *Science* **2003**, 299, 1377–1380; b) J. Genzer, K. Efimenco, *Science* **2000**, 290, 2130–2133; c) L. Jiang, Y. Zhao, J. Zhai, *Angew. Chem.* **2004**,

- 116, 4438–4441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4338–4341; d) N. R. Chiou, C. M. Lu, J. J. Guan, L. J. Lee, A. J. Epstein, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 354–357; e) J. K. Yuan, X. G. Liu, O. Akbulut, J. Q. Hu, S. L. Suib, J. Kong, F. Stellacci, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 332–336; f) M. J. Liu, Y. m. Zheng, J. Zhai, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 368–377.
- [4] a) Z. J. Cheng, L. Feng, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3219–3225; b) E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. S. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13458–13459; c) F. Shi, Z. Q. Wang, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1005–1009; d) Y. Li, L. Li, J. Q. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6265–6269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6129–6133; e) S. M. Kang, I. You, W. K. Cho, H. K. Shon, T. G. Lee, I. S. Choi, J. M. Karp, H. Lee, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9591–9594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9401–9404.
- [5] A. Steele, I. Bayer, E. Loth, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 501–505.
- [6] a) H. J. Li, X. B. Wang, Y. L. Song, Y. Q. Liu, Q. S. Li, L. Jiang, D. B. Zhu, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1793–1796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1743–1746; b) Q. D. Xie, J. Xu, L. Feng, L. Jiang, W. H. Tang, X. D. Luo, C. C. Han, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 302–305; c) L. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3063–3078; d) J. Zimmermann, M. Rabe, G. J. R. Artus, S. Seeger, *Soft Matter* **2008**, *4*, 450–452; e) T. Darmanin, F. Guittard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7928–7933.
- [7] K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1042–1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1011–1012.
- [8] a) A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *Science* **2007**, *318*, 1618–1622; b) A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18200–18205; c) W. Choi, A. Tuteja, S. Chhatre, J. M. Mabry, R. E. Cohen, G. H. McKinley, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2190–2195; d) W. C. Wu, X. L. Wang, D. A. Wang, M. Chen, F. Zhou, W. M. Liu, Q. J. Xue, *Chem. Commun.* **2009**, 1043–1045.
- [9] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum, New York, **1991**, S. 79–113.
- [10] a) B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, V. Zaikovski, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10488–10489; b) L. C. Gao, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9052–9053.
- [11] a) J. Zimmermann, S. Seeger, G. Artus, S. Jung, WO 2004113456, **2004**; b) G. R. J. Artus, S. Jung, J. Zimmermann, H. P. Gautschi, K. Marquardt, S. Seeger, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2758–2762.
- [12] a) J. Zimmermann, F. A. Reifler, G. Fortunato, L. C. Gerhardt, S. Seeger, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3662–3669; b) J. Zimmermann, M. Rabe, D. Verdes, S. Seeger, *Langmuir* **2008**, *24*, 1053–1057; c) A. Stojanovic, G. Artus, S. Seeger, *Nano Res.* **2010**, *3*, 889–894; d) J. Zimmermann, R. Reifler, S. Seeger, *Text. Res. J.* **2009**, *79*, 1565–1570; e) J. Zimmermann, G. R. J. Artus, S. Seeger, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5972–5979.
- [13] L. Feng, Y. L. Song, J. Zhai, B. Q. Liu, J. Xu, L. Jiang, D. B. Zhu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 824–826; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 800–802.
- [14] M. J. Pellerite, E. J. Wood, V. W. Jones, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4746–4754.
- [15] Y. T. Cheng, D. E. Rodak, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 144101.
- [16] <http://www.surface-tension.de>.
- [17] C. Luo, H. Zheng, L. Wang, H. P. Fang, J. Hu, C. H. Fan, Y. Cao, J. Wang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9331–9334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9145–9148.