

# Molekulardrucken mit auslegerlosen Rastersondentechniken\*\*

Louise R. Giam und Chad A. Mirkin\*

Auslegerlose Methoden · Molekulardrucken · Oberflächenchemie · Polymerstiftlithographie · Rastersondennanomikroskopie

**I**m letzten Jahrzehnt haben sich molekulare Druckwerkzeuge und -techniken,<sup>[1]</sup> die die direkte Übertragung und konstruktive Abgabe von Molekülen auf eine Oberfläche mit einer Auflösung im Submikrometerbereich ermöglichen, erheblich entwickelt. Diese Fortschritte haben nicht nur das molekulare Drucken einem breiten wissenschaftlichen Publikum zugänglich gemacht, sondern Forschern auch das Studium diverser und komplexer Systeme im Bereich der Grundlagen- bis zur angewandten Forschung ermöglicht. Beim molekularen Drucken können zwei grundlegende Methoden unterschieden werden: 1) weiche Lithographie,<sup>[2]</sup> auch als Mikrokontakteindrucken bekannt, und 2) Rastersondentechniken, die von der Dip-Pen-Nanolithographie (DPN) abstammen.<sup>[3]</sup> Beide Techniken sind eine klare Weiterentwicklung der konventionellen Lithographietechniken der Halbleiterindustrie, deren Funktionsweisen auf der Zufuhr von Energie und der Zerstörung von Material auf einer Oberfläche beruhen, um eine gewünschte Strukturierung zu erreichen.<sup>[4]</sup>

Die Rastersondentechnologie hatte ihren Ursprung in der Erfindung der Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM)<sup>[5]</sup> im Jahr 1981 und der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM)<sup>[6]</sup> im Jahr 1986. Mit STM war es nun möglich, individuelle Atome auf Metall- und Halbleiterproben räumlich aufzulösen, wobei der Tunnelstrom zwischen einer polarisierten Spitze und einem Substrat genutzt wurde. Die bekannten Einschränkungen der STM, vor allem bezüglich der spezifischen Bedingungen und der Notwendigkeit leitender Proben, führten zu der Idee, dass ein ähnliches Messwerkzeug für die Visualisierung von Oberflächen

unter Normalbedingungen entwickelt werden könnte, das auf der Kraft zwischen Spitz und Probe statt auf einem elektrischen Signal beruht. In diesem Fall wird die AFM-Spitze am Ende eines Auslegers (cantilever) aufgebracht, der als Kraftsensor fungiert; er ist empfindlich und flexibel in *z*-Richtung, aber starr in *x*- und *y*-Richtung.

Nach der Einführung der STM und AFM zeichnete sich rasch ab, dass diese Werkzeuge für die Konstruktion von



**Abbildung 1.** Unterschiedliche Ansätze der Rastersonden-Nanofertigung, die auf der Zufuhr von Energie oder von Molekülen beruhen.

nanoskaligen Architekturen hilfreich sein könnten. Allerdings stellte das Ziel einer hochauflösten Hochdurchsatz-Nanolithographie unter Normalbedingungen eine Herausforderung dar. Obwohl die beeindruckende, wenn auch äußerst unpraktische Verwendung einer STM-Spitze zur Aufnahme und Platzierung von einzelnen Atomen auf einer Oberfläche die prinzipielle Eignung dieser Werkzeuge für die Nanofertigung demonstrierte,<sup>[7]</sup> dauerte es noch bis 1999, bis eine AFM-basierte Technik erfunden wurde.

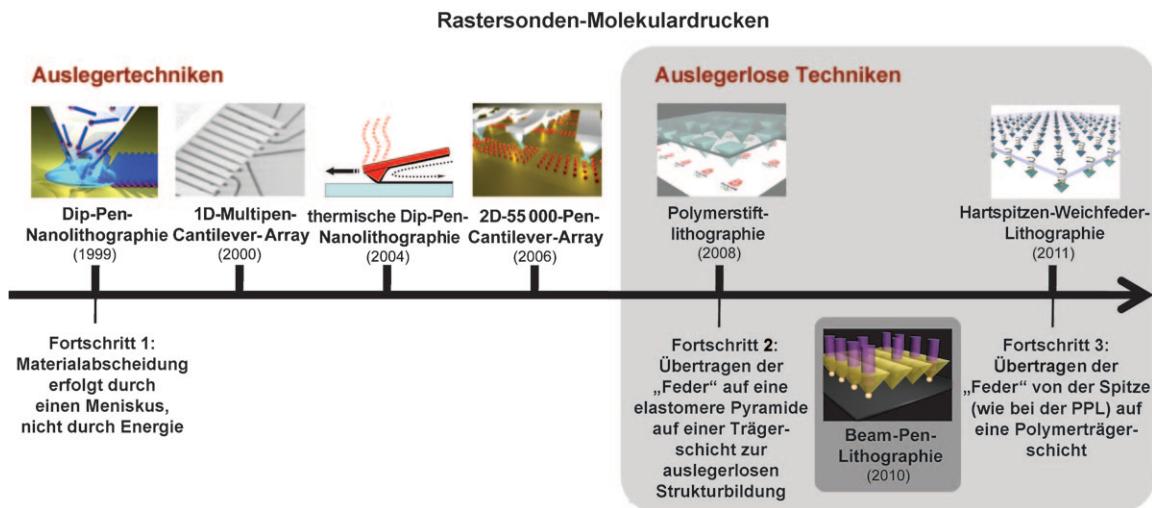
Die DPN unterscheidet sich sowohl von der Idee als auch von der praktischen Ausführung her grundlegend vom STM-Ansatz der Nanofertigung („pick-and-place“) und stellt eine drastische Abweichung von Techniken dar, die elektrische,<sup>[8]</sup> thermische,<sup>[4,9]</sup> mechanische<sup>[10]</sup> oder photochemische Energie<sup>[11]</sup> einer Oberfläche zuführen (Abbildung 1). So verwendete man bei der DPN eine AFM-Spitze als Lithographie-

[\*] L. R. Giam, Prof. C. A. Mirkin

Department of Materials Science and Engineering, International Institute for Nanotechnology, Northwestern University  
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208 (USA)  
Fax: (+1) 847-491-7713  
E-Mail: chadnano@northwestern.edu

Prof. C. A. Mirkin  
Department of Chemistry, Northwestern University  
2145 Sheridan Road Evanston, IL 60208 (USA)

[\*\*] C.A.M. dankt für die Unterstützung durch DARPA, AFOSR und NSF.  
L.R.G. dankt für ein ARCS-Stipendium.



**Abbildung 2.** Die Zeitachse zeigt die Entwicklung des Rastersonden-Molekulardruckens von den Auslegertechniken bis hin zu auslegerlosen Verfahren. Die Polymerstiftlithographie (polymer pen lithography; PPL) vereint die Vorteile von DPN und Mikrokontaktdruck und ermöglicht so in hohem Maße die parallele, einfache, robuste und preiswerte Übertragung von Molekülen auf eine Oberfläche zur Erzeugung von nano- und mikroskaligen Architekturen. Die Hartspitzen-Weichfeder-Lithographie überwindet die Größenlimitierung der elastomeren Stifte in der PPL, indem die Feder in eine Polymerträgerschicht verlagert und ein Array von scharfen Si-Spitzen verwendet wird. Die Beam-Pen-Lithographie ist zwar keine Molekulardrucktechnik, verwendet aber elastomere Pen-Arrays zur Kontrolle des Abstandes zwischen den Aperturen und einer Oberfläche, um Strukturen unter- oder oberhalb der Beugungsgrenze zu erzeugen.

werkzeug, um mit Auflösungen unter 100 nm chemische Adsorbate als Monolagen auf Goldoberflächen abzuscheiden.<sup>[3]</sup> Diese Entdeckung war ein wichtiger Meilenstein. Sie zeigte, dass ein AFM-Instrument, das mit dem zu transpor-tierenden Material bedeckt ist, und der Meniskus,<sup>[12]</sup> der sich naturgemäß an der Kontaktstelle zwischen Spitz und Substrat bildet, zur Erzeugung stabiler Nanostrukturen auf einer

Oberfläche durch aufeinanderfolgende Chemisorptionsergebnisse genutzt werden können. Seitdem hat sich die DPN als eine vielseitige und allgemeingültige Technik erwiesen, die zur Anordnung vielfältiger Nanostrukturen, einschließlich DNA,<sup>[13]</sup> Proteine,<sup>[14]</sup> Polymere,<sup>[15]</sup> Sol-Gele<sup>[16]</sup> und sowohl anorganischen als auch organischen Nanostrukturen, auf einer Vielzahl von Substraten genutzt wurde.<sup>[17]</sup>

Als eindimensionale<sup>[18]</sup> bzw. zweidimensionale Si-Ausleger-Pen-Arrays (Abbildung 2)<sup>[19]</sup> in den Jahren 2000 und 2006 erhältlich wurden, hat sich die DPN schnell von einer Serien- zu einer Paralleltechnik entwickelt. Während diese Arbeiten die technische Machbarkeit massiv paralleler Arrays demonstrieren, gibt es in Bezug auf die Ausleger-basierte Bauweise praktische Einschränkungen hinsichtlich der Fertigungskomplexität, der Pen-Dichte, der damit verbundenen Kosten und der Strategien der Array-Anordnungen.

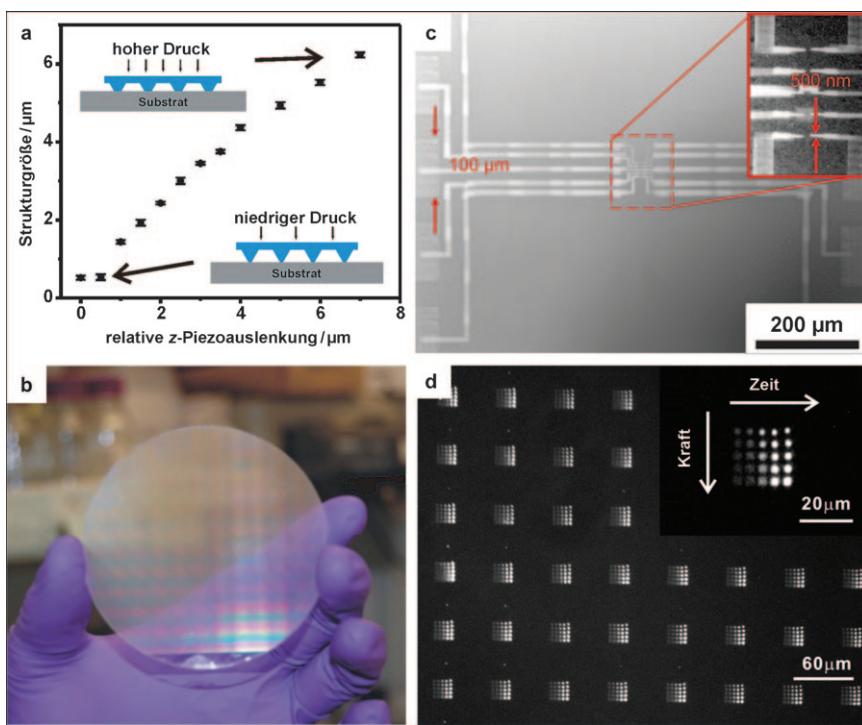
Im Jahr 2008 wurde ein neues Konzept im Bereich des molekularen Druckens eingeführt, das die Vorteile des Mikrokontaktdruckens und der Rastersondenmethoden vereinte und gleichzeitig ihre Schwächen behob – die Polymerstiftlithographie (PPL).<sup>[20]</sup> 22 Jahre nach der Erfindung der AFM und von Auslegerinstrumenten wurde mittels der PPL eine auslegerlose Musterbildung von nano- bis mikroskaligen Strukturen demonstriert. Dazu wurde ein elastomeres Array von invertierten Pyramiden auf einer transparenten Glasschicht verwendet, das dann in ein Rasterkraftmikroskop eingebaut wurde und mit Piezoreglern sehr genau kontrolliert werden konnte. Wie bei der DPN, wo ein Polymerstift im Kontakt mit der Oberfläche steht, verursacht Tintendiffusion eine Vergrößerung der Strukturgrößen mit der Verweilzeit. Anders als bei der DPN kann aber auch über die Deformation des Elastomerstifts die Strukturgröße kontrolliert werden (Abbildung 3a). Hierfür können bei der PPL die Spitzen zwischen einem scharfen Punkt und einer flachen Oberfläche



*Louise R. Giam erwarb ihren B.S. in Materialwissenschaften am Massachusetts Institute of Technology und promoviert derzeit bei Professor C. Mirkin an der Northwestern University. Ihre Doktorarbeit befasst sich mit der Entwicklung von Rastersondenlithographieinstrumenten und deren Anwendung auf biologische Systeme. Sie erhielt ein Promotionsstipendium der National Science Foundation und ein ARCS-Stipendium.*



*Chad A. Mirkin ist der Direktor des International Institute for Nanotechnology und George B. Rathmann-Professor für Chemie sowie Professor für Materialwissenschaften an der Northwestern University. Seine Forschungsinteressen reichen von der Nanotechnologie mit Schwerpunkt Rastersondenlithographie, über Mechanismen der Nanopartikelsynthese, nanopartikelbasierte Biodetektion und Therapeutika bis hin zum Kristallwachstum und der supramolekularen Chemie. Er ist Mitgründer dreier Unternehmen und Mitglied der National Academy of Sciences, der National Academy of Engineering und des Institute of Medicine.*



**Abbildung 3.** a) Kraftabhängiger Anstieg der Strukturgröße in der PPL. Bei kleinen z-Piezoauslenkungen ist die elastomere Trägerschicht ziemlich unempfindlich und erlaubt die Anordnung des Pen-Arrays in einer Weise, dass alle Spitzen Kontakt mit dem Substrat haben. b) Fotografie eines vier Zoll großen Wafers (ca. 10 nm), der 11 Millionen Polymerstifte enthält. c) Optisches Mikrobild eines in Gold geätzten Schaltkreises mit Nanometer- (Einschub) und Mikrometerstrukturen, der durch PPL hergestellt wurde.<sup>[20]</sup> d) Fluoreszenzmikrobild eines Prostata-spezifischen Antigen-Arrays (PSA-Array), das durch PPL hergestellt und mit AlexaFluor488-markierten Anti-PSA-Antikörpern sichtbar gemacht wurde. Das vergrößerte Bild (siehe Einschub) zeigt die Strukturgröße als eine Funktion der Zeit und Kraft.<sup>[23]</sup>

umschalten, um Strukturen unterschiedlicher Abmessungen zu erzeugen, auch wenn die Kontaktzeit zwischen Spalte und Substrat konstant gehalten wird.<sup>[21]</sup> Dieses wichtige Konzept der Integration von elastomerischen Pyramiden-Arrays auf festen transparenten Trägern mit Piezoreglern macht die Verwendung eines Auslegers überflüssig, weil die Feder, die ein Ausleger normalerweise darstellt, bereits in den Polymerstift eingebaut ist. Die PPL war damit die Grundlage für eine neue Entwicklungsrichtung – der auslegerfreien Erzeugung von molekulärbasierten Nanostrukturen in Rastersondenexperimenten (Abbildung 2).

Die in der PPL verwendeten Pen-Arrays sind relativ fehlertolerant, was zum Teil am verwendeten Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) und dessen Eigenschaften liegt, aber auch daran, dass die Elastomerbasis am Glasträger haftet. Diese Fehlertoleranz ist besonders dann zu beobachten, wenn das Pen-Array kleinen z-Piezoauslenkungen ausgesetzt wird, wenn also die Spitzen in den geringsten Kontakt mit einer Oberfläche treten (Abbildung 3a). Obwohl man erwarten könnte, dass die Strukturgröße linear von der z-Piezoauslenkung abhängt, ändert sie sich für kleine Auslenkungen (kleiner als 1 μm) nicht signifikant. Diese Eigenschaft erlaubt es dem Anwender, das Array auf dem gewünschten Substrat auf direkte und einfache Weise anzutragen, obwohl auch

präzisere Strategien für die Kraftmaximierung verwendet werden können.<sup>[22]</sup>

Da die PPL sehr leicht skalierbar und preiswert ist, ist sie eine attraktive Technik für das molekulare Drucken. Die Bandbreite molekularer Materialien, die durch DPN gedruckt werden können, reicht von Proteinen<sup>[23]</sup> bis zu Polymeren.<sup>[24]</sup> Diese Materialien können auch für die PPL verwendet werden. Darüber hinaus können konventionelle Photolithographiemethoden zur Herstellung der PPL-Form verwendet werden; je nach gewünschter Pen-Array-Spezifikation lassen sich mittels der Photolithographiemaske die Array-Größe, -Dichte und Stifthöhe festlegen. Nicht weniger als 11 Millionen Polymerstifte wurden auf einem vier Zoll großen Wafer (ca. 10 cm) hergestellt (Abbildung 3b).<sup>[20]</sup> Zudem beruht die PPL auf handelsüblichen Materialien, die preiswert und leicht erhältlich sind. Nach der Herstellung und dem Einbau des Pen-Arrays in ein AFM-Instrument können vollkommen verschiedene Designs erzeugt werden, von Schaltkreisen bis hin zu komplizierten Logos. Dabei wird keine neue Maske oder Form benötigt, weil das Instrument die Strukturierung kontrolliert (Abbildung 3c). Angesichts der kraftabhängigen Eigenschaften der PPL können Forscher durch einfaches Neigen des Arrays

schnell kombinatorische Strukturen über große Bereiche erzeugen. In einem einzigen Fertigungsschritt kann eine Seite des Pen-Arrays nanoskalige Strukturen erzeugen, während die andere mikroskalige Strukturen erzeugt.

Die vielen Vorteile und Fähigkeiten, die die PPL bietet, haben in jüngster Zeit das Gebiet der auslegerlosen Rastersondenmethoden für komplementäre Techniken eröffnet (Abbildung 2). Zum Beispiel kann die Transparenz von PDMS zusammen mit der präzisen z-Piezokontrolle des Stiftabstandes für massiv parallele optische Rasternahfeldmikroskopielithographie (near-field scanning optical microscopy, NSOM) genutzt werden. Diese Erweiterung der PPL wird Beam-Pen-Lithographie (BPL) genannt und ist zwar kein molekulares Druckwerkzeug, aber trotzdem von großer Bedeutung.<sup>[25]</sup> In der BPL wird das gleiche Pen-Array der PPL, ausgenommen der Spalte, mit einer opaken Metallschicht (z. B. Au) überzogen, die als Apertur fungiert. Das gesamte Array kann dann in Nah- oder Fernfeldabstand von einer photosensitiven Oberfläche positioniert werden, um Strukturen unterhalb (z. B. 100 nm große Strukturen für eine einfallende Wellenlänge von ca. 400 nm) bzw. oberhalb der Beugungsgrenze zu erzeugen, wenn Licht die Rückseite der Stifte bestrahlt. Obwohl alle Stifte im Array Kontakt zum Substrat haben, bietet die BPL die Möglichkeit, die Be-

strahlung einzelner Pens zu kontrollieren, was einen weiteren orthogonalen Parameter für die Strukturierung liefert.

PPL und BPL sind zwar für die Erzeugung von nano- und mikroskaligen Strukturen im Hochdurchsatzverfahren geeignet, dennoch ist es eine Herausforderung, Strukturabmessungen unter 100 nm zu erreichen, wie sie für die DPN charakteristisch sind. In diesem Zusammenhang wurde ein Ansatz beschrieben, der an die PPL-Strategien erinnert und Hartspitzen-Weichfeder-Lithographie (hard-tip, soft-spring lithography, HSL) genannt wird.<sup>[25]</sup> Die HSL beruht auf der Verwendung von harten Si-Spitzen (Durchmesser 22 nm), die an einen elastomeren Träger gebunden sind, um leicht Muster mit Merkmalen kleiner als 50 nm zu erzeugen. Im Unterschied zur PPL zeigt die HSL keine Kraftabhängigkeit während der Strukturierung, weil die elastomeren Schicht jegliche Verformung in *z*-Richtung absorbiert (somit reguliert nur die Tintendiffusion von der Spalte die Strukturgröße). Die konzeptuelle Bedeutung der HSL zeigt sich darin, dass sie demonstriert, wie die Feder in einem DPN- oder PPL-Experiment von einem Ausleger bzw. einer Pyramide zu einer dünnen weichen Schicht umgewandelt werden kann, die die nicht komprimierbaren Spitzen unterstützt.

Die Entwicklung der auslegerlosen Rastersondenlithographiemethoden wie PPL und HSL verändert das molekulare Drucken und ermöglicht Fortschritte in der Grundlagenforschung und Technologie. Diese einfachen und robusten Techniken für die hochauflösende Hochdurchsatzstrukturierung können leicht für eine Vielzahl von Systemen verwendet werden, die Biologie, Chemie, Physik, Technik und Nanotechnologie einschließen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die auslegerlosen Rastersonden-Molekulardruck-Werkzeuge in den kommenden Jahren das Äquivalent zu Geräten für die schnelle Prototypentwicklung werden. Die Bereiche, in denen sie vermutlich eingesetzt werden, sind die Untersuchung von Zell-Protein-Wechselwirkungen, die Herstellung und Funktionalisierung von Biomolekül-Diagnoseinstrumenten, chemische Sensoren, Katalysator-Prüfstände und nano- bis mikroskalige optoelektronische Geräte.

Eingegangen am 1. Februar 2011  
Online veröffentlicht am 22. Juni 2011  
Übersetzt von Dr. Juliane Keilitz, Toronto

[1] a) A. B. Braunschweig, F. W. Huo, C. A. Mirkin, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 353–358; b) D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 30–46; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 30–45.

- [2] Y. Xia, G. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575.
- [3] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *283*, 661–663.
- [4] P. Vettiger, J. Brugger, M. Despont, U. Drechsler, U. Durig, W. Haberle, M. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. Binnig, *Microelectron. Eng.* **1999**, *46*, 11–17.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- [6] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- [7] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524–526.
- [8] Y. Li, B. Maynor, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2105–2106.
- [9] P. E. Sheehan, L. J. Whitman, W. P. King, B. A. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1589–1591.
- [10] A. Chwang, E. Granstrom, C. Frisbie, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 285–288.
- [11] a) E. Betzig, J. Trautman, T. Harris, J. Weiner, R. Kostelak, *Science* **1991**, *251*, 1468–1470; b) E. Betzig, J. Trautman, *Science* **1992**, *257*, 189–195.
- [12] R. D. Piner, C. A. Mirkin, *Langmuir* **1997**, *13*, 6864–6868.
- [13] L. M. Demers, D. S. Ginger, S. J. Park, Z. Li, S. W. Chung, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, *296*, 1836–1838.
- [14] K. B. Lee, S. J. Park, C. A. Mirkin, J. C. Smith, M. Mrksich, *Science* **2002**, *295*, 1702–1705.
- [15] M. Su, M. Aslam, L. Fu, N. Q. Wu, V. P. Dravid, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4200–4202.
- [16] L. Fu, X. G. Liu, Y. Zhang, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 757–760.
- [17] a) X. G. Liu, L. Fu, S. H. Hong, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 231–234; b) L. R. Giam, Y. Wang, C. A. Mirkin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3779–3782; c) K. Salaita, Y. H. Wang, C. A. Mirkin, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 145–155.
- [18] S. H. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **2000**, *288*, 1808–1811.
- [19] K. Salaita, Y. H. Wang, J. Fragala, R. A. Vega, C. Liu, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7378–7381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7220–7223.
- [20] F. W. Huo, Z. J. Zheng, G. F. Zheng, L. R. Giam, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Science* **2008**, *321*, 1658–1660.
- [21] X. Liao, A. B. Braunschweig, Z. J. Zheng, C. A. Mirkin, *Small* **2010**, *6*, 1082–1086.
- [22] X. Liao, A. B. Braunschweig, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1335–1340.
- [23] Z. J. Zheng, W. L. Daniel, L. R. Giam, F. W. Huo, A. J. Senesi, G. F. Zheng, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7762–7765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7626–7629.
- [24] J. A. Chai, F. W. Huo, Z. J. Zheng, L. R. Giam, W. Shim, C. A. Mirkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 20202–20206.
- [25] F. W. Huo, G. F. Zheng, X. Liao, L. R. Giam, J. A. Chai, X. D. Chen, W. Y. Shim, C. A. Mirkin, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 637–640.
- [26] W. Shim, A. B. Braunschweig, X. Liao, J. K. Lim, G. F. Zheng, C. A. Mirkin, *Nature* **2011**, *469*, 516–521.