

- [10] J. M. Newsam in *Solid State Chemistry: Compounds* (Hrsg.: A. K. Cheetham, P. Day), Clarendon, Oxford, 1992.
- [11] G. S. Smith, P. B. Isaacs, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 842.
- [12] E. A. Knyazev, A. N. Akulov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1973**, 18, 139–141.
- [13] R. M. Barrer, F. W. Bultitude, I. S. Kerr, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1521–1528.
- [14] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Science* **1997**, 388, 735–740.

Oberflächeninitiierte Polymerisation zur Verstärkung selbstorganisierter, durch Mikrokontakt-Druck gemusterter Monoschichten**

Marc Husemann, David Mecerreyes, Craig J. Hawker,*
James L. Hedrick,* Rahul Shah und
Nicholas L. Abbott*

Polymerfilme mit komplexen Mustern werden normalerweise mit einer Kombination aus Düsen-Gußformen (spin-casting) und photolithographischen Methoden hergestellt.^[1] Die so strukturierten Polymerfilme finden bei der Fabrikation mikroelektronischer Bauteile^[2] oder als selektive Schutzschichten gegen Ätzmittel^[3] und als redoxaktive Sonden^[4] Verwendung. Auch wenn diese gemusterten Polymerfilme erfolgreich eingesetzt werden, ist ihr Gebrauch durch die eingeschränkte Stabilität gegenüber Lösungsmitteln und in chemischen Folgereaktionen^[5] sowie durch Schwierigkeiten bei der Beschichtung großer Flächen oder Flächen komplizierter Topographie^[6] eingeschränkt. Zur Bearbeitung der letztgenannten Probleme haben Whitesides und Mitarbeiter das Mikrokontakt-Drucken (μ CP)^[7] entwickelt, mit dem man selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) auf ebenen und gekrümmten Oberflächen herstellen kann.^[8] Aus Alkanthiolaten auf Gold und Silber hergestellte, selbstorganisierte Monoschichten wurden als Maske gegen naßchemische Ätzmittel verwendet.^[9] Allerdings schränken einige Eigenschaften der Monoschichten ihre Nützlichkeit als Ätzmasken ein: Sie sind anfällig für Defekte^[10] und schützen nicht gegen trockene Ätzmittel wie

reaktive Ionen. Außerdem stimmen die Zeitskalen der vollständigen Herstellung und der hochauflösten Strukturierung der SAMs nicht überein.^[11]

Wir stellen hier den ersten Teil eines Forschungsprogrammes vor, das Polymerisation als Verfahren nutzt, um auf chemischem Wege die Oberflächenmusterung zu verstärken: Die durch Mikrokontakt-Drucken aufgebrachte Musterung mit organischen Molekülen wird in eine Musterung mit Polymerbürsten überführt.^[12] Die Herstellung makromolekularer Schutzschichten statt molekularer ermöglicht es, Fehlstellen in den Monoschichten zu maskieren und sie so gegen eine Vielzahl von Ätzmitteln resistent zu machen. Wir sehen hierin auch einen Zugang zu einer hochauflösten Musterung von Polymeren: Die oberflächeninitiierte Polymerisation verdeckt fehlerhafte Regionen der sich schnell bildenden SAMs und kann so den lateralen Transport der Thiomoleküle, aus denen die SAM besteht, minimieren. Diese Arbeit stellt zudem eine generelle Methode zur Musterung von Polymerfilmen auf Oberflächen vor.

Die Strategie, die diesem neuartigen Prozeß zugrundeliegt, ist in Abbildung 1 dargestellt. Zuerst wird eine unreaktive SAM aus $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ durch Mikrokontakt-Drucken unter Standardbedingungen auf eine Goldoberfläche aufgebracht.^[7] Dann trägt man ein zweites, funktionalisiertes Thiol, in

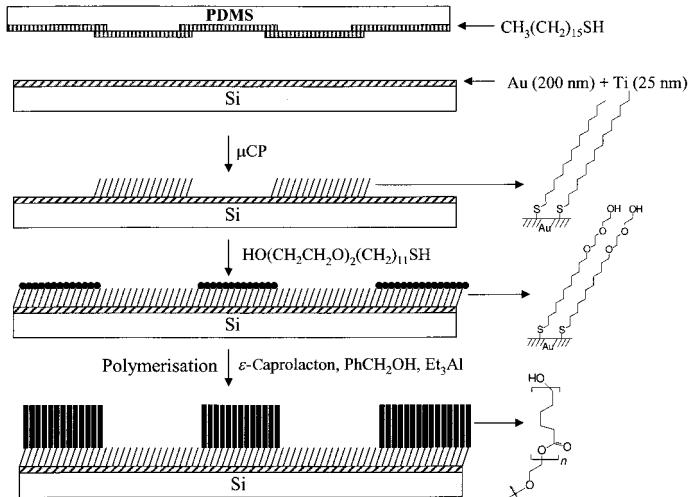


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Vorgehensweise für die Verstärkung einer gemusterten SAM, die durch Mikrokontakt-Drucken einer gemusterten Polymerbürste erhalten wird.

diesem Fall $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ **1**, selektiv auf die noch freien Regionen der Goldoberfläche auf, indem man diese einfach in eine Lösung des funktionalisierten Thiols taucht. Dadurch erhält man eine Oberflächenmusterung mit Bereichen Hydroxy-funktionalisierter und nichtfunktionalisierter SAMs.^[13] Das Muster ist also ein direktes Abbild des ursprünglichen PDMS-Stempels, wobei die funktionalisierten Regionen das Negativbild darstellen (PDMS = Polydimethylsiloxan). Die Wahl des Alkanthiols **1**, das am anderen Ende eine Diethylenglykolgruppe enthält, als initierende Untereinheit ergab sich nach Versuchen mit einfacher funktionalisierten Thiolen wie $\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ **2**. Wir stellten fest, daß die Oberflächeneigenschaften der mit **2** gebildeten SAMs

[*] Dr. C. J. Hawker, Dr. J. L. Hedrick, M. Husemann, D. Mecerreyes
IBM Almaden Research Center
650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099 (USA)
Fax: (+1) 408-927-3310
E-mail: hedrick@almaden.ibm.com

N. L. Abbott,^[+] R. Shah^[+]
Department of Chemical Engineering and Materials Science
University of California at Davis, Davis, CA 95616 (USA)

[+] Gegenwärtige Adresse:
Department of Chemical Engineering
1415 Engineering Drive, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[**] Wir danken dem National Science Foundation Materials Research Science and Engineering Center (Grant DMR-9400354) für das Center for Polymeric Interfaces and Macromolecular Assemblies und der IBM Corporation für finanzielle Unterstützung.

sich mit der Zeit schnell änderten (Abbildung 2) und daß diese Oberflächen nicht zuverlässig zur Herstellung von Polymeren verwendet werden konnten.^[14] Demgegenüber blieben die Oberflächeneigenschaften der aus **1** gebildeten SAMs über längere Zeit unverändert und gestatteten zuverlässig und reproduzierbar die Synthese Hydroxy-funktionalisierter Oberflächen.

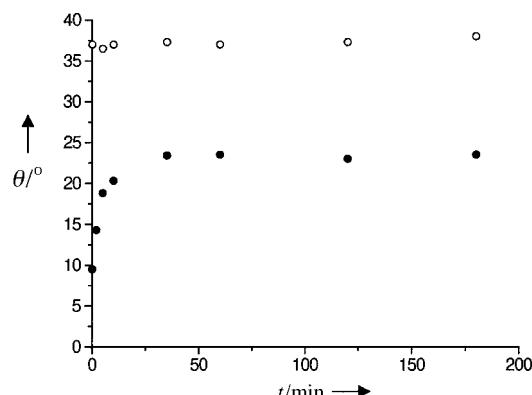


Abbildung 2. Entwicklung des Benetzungswinkels θ von Wasser auf SAMs aus **1** (○) oder **2** (●) in Abhängigkeit von der Zeit.

Der abschließende Schritt dieser Strategie ist die Ringöffnungs-Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton in den funktionalisierten Bereichen der gemusterten SAM. Reaktive Hydroxygruppen können direkt bei der ROP verwendet werden, denn sie sind als effektive Initiatoren für cyclische Ester wie Lactone und Lactide in Gegenwart geeigneter organometallischer Promotoren wie Aluminiumalkoxiden bekannt.^[15] In ersten Versuchen wurden die Hydroxy-funktionalisierten SAMs mit Triethylaluminium versetzt, anschließend wurde ϵ -Caprolacton zugegeben. Diese Vorgehensweise führte aber entweder zu unkontrolliertem Wachstum des Polymers von der Oberfläche aus oder zur Zerstörung der gemusterten Oberfläche. Wahrscheinlich ist dies auf die extrem niedrige Konzentration der Initiatorstellen auf dem gemusterten Substrat zurückzuführen, die zu einer Anfälligkeit gegenüber Spuren von Verunreinigungen führte, sowie auf das extrem große Molverhältnis von ϵ -Caprolacton zu den Initiatorstellen, woraus sich ein unkontrollierter Polymerisationsgrad der von der Oberfläche aus wachsenden Ketten ergab. Diese Schwierigkeiten konnten umgangen werden, wenn man eine bestimmte Menge eines „freien“ Initiators wie Benzylalkohol zur Reaktionsmischung gab. Der dynamische Austausch zwischen dem „freien“ und dem oberflächengebundenen Initiator regelt die Polymerisation und ermöglicht dadurch eine Kontrolle des Polymerisationsgrades und der Dicke der von der Oberfläche aus wachsenden Ketten.^[16] Die so modifizierte Vorgehensweise ermöglichte das kontrollierte Wachstum von Polymerbürsten in weniger als 3 Stunden bei 25–30 °C. Abbildung 3 zeigt, daß die Dicke des Polycaprolactonfilms linear vom Polymerisationsgrad des vom „freien“ Initiator in Lösung gebildeten Polymers abhängt. Dieser Polymerisationsgrad ist seinerseits abhängig vom anfänglichen Verhältnis von Benzylalkohol zu Caprolacton.^[17] Das „lösliche“ Polycaprolacton wurde durch wiederholtes Wa-

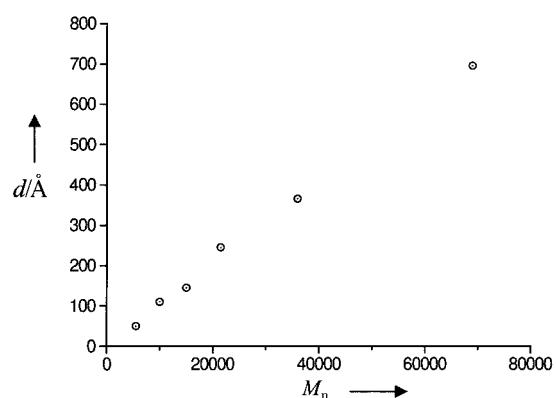


Abbildung 3. Ellipsometrisch bestimmte Dicke der Polycaprolactonbürsten in Abhängigkeit vom Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n des „freien“ Polymers, das durch Zugabe des „freien“ Initiators gebildet wird.

schen der Goldwafer mit Toluol und Dichlormethan vollständig entfernt.

Die chemische Verstärkung der gemusterten Hydroxy-funktionalisierten SAM in räumlich abgegrenzte Polymerbürsten wurde durch Kraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) bestätigt (Abbildung 4). Die Bereiche der Oberfläche, die Hydroxygruppen präsentieren, waren durchgängig

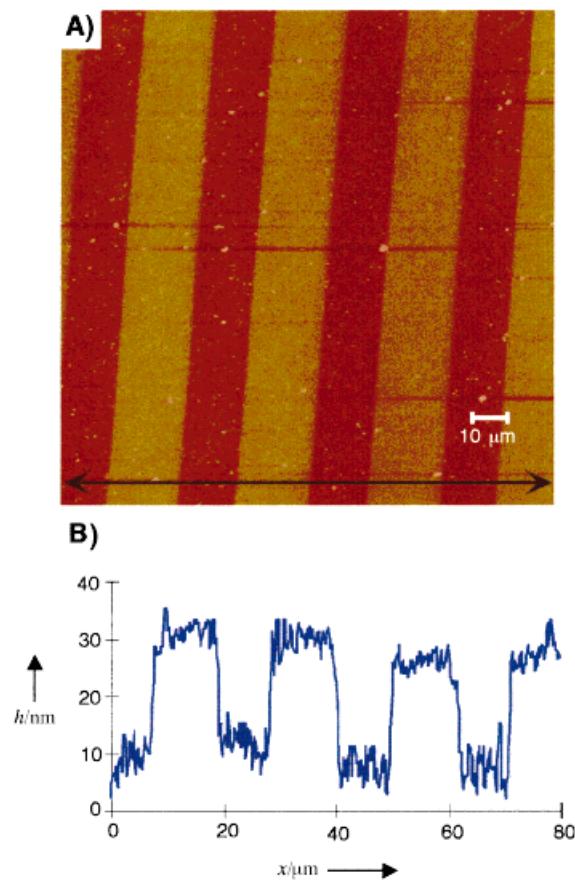


Abbildung 4. AFM-Aufnahme und Querschnittsansicht von Polycaprolactonbürstenmustern. A) Kontakt-AFM-Bild geringer Auflösung; B) Querschnittsansicht der Polymerbürste mit der Höhe h an der Stelle x im Muster. Die Lage der Querschnittsansicht ist in (A) durch einen Doppelpfeil gekennzeichnet.

mit Polymerfilmen bedeckt. Die aus den AFM-Bildern abgeschätzte Dicke der Polymerfilme lag dicht an der ellipsometrisch ermittelten. Beispielsweise wurde für eine Polymerbürste durch AFM eine Dicke von 28 ± 4 nm und ellipsometrisch eine Dicke von 27 ± 3 nm ermittelt. Hochauflöste AFM-Bilder lassen eine Überstruktur im Polymer erkennen, die auf die Semikristallinität der Polycaprolacton-Bürsten zurückzuführen sein könnte.

Wir haben hier eine neuartige Strategie vorgestellt, mit der man Polymerbürstenmuster auf Mikrokontakt-bedruckten Goldoberflächen herstellen kann. Das wichtigste Charakteristikum dieser Methode ist die Verwendung der oberflächeninitiierten Polymerisation, um die SAM-Musterung chemisch zu einem makromolekularen Film zu verstärken. Dieses Verfahren ermöglicht nicht nur die Herstellung dünner gemusterter Polymerfilme, ohne dabei die Verwendung teurer photolithographischer Techniken nötig zu machen, sie nutzt SAMs auch so, daß selbst strukturelle Fehler in der ursprünglichen Monoschicht toleriert werden sollten. Die Erweiterung dieser Strategie auf andere lebende und kontrollierte Polymerisationen und die Eigenschaften dieser neuartigen dünnen Filme gegenüber Ätzmitteln und als Maske werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Materialien und Substrate: Goldfilme (200 nm) wurden durch Elektronenstrahlverdampfung auf Glasträgern abgeschieden, die zur Verbesserung der Adhäsion zwischen Gold und Glas mit Titan (10–25 nm) grundiert worden waren. Den Elastomerstempel erhielt man aus einer Mischung aus PDMS-Vorpolymer und seinem Vulkanisator Sylgard 184CA (10:1 w/w), die auf saubere Polystyrol-Petri-Schalen gegossen wurde. Um eine vollständige Vernetzung der Polymermischung zu gewährleisten, wurde die Schale für mindestens 12 h auf 60°C temperiert. Nachdem man die Mutterform entfernt hatte, spülte man den elastomeren Stempel noch dreimal mit Ethanol und trocknete ihn 30 s im N₂-Strom. Die Thioldervate wurden nach Whitesides et al. hergestellt.^[10]

Mikrokontakt-Drucken: Als Tinte verwendete man eine 3 mm Hexadecan-thiol-Lösung in Ethanol. Der Stempel wurde mit der Tinte benetzt, indem man ihn mit einem in der Tinte getränkten Baumwolltupfer abwischte. Das überschüssige Lösungsmittel wurde innerhalb von 30 s im N₂-Strom vom Stempel verdampft. Der Stempel wurde per Hand auf ein polykristallines Goldsubstrat gelegt und nach einer Kontaktzeit von ca. 5 s wieder entfernt. Das bestempelte Goldsubstrat wurde mit Ethanol gewaschen, 30 s im N₂-Strom getrocknet und 30 min in eine 1 mm Lösung von **1** in Ethanol getautaucht. Die Träger wurden schließlich mit Ethanol gewaschen und im N₂-Strom getrocknet.

Polymerisation: Die Diethylaluminiumalkoxide wurden in einem Handschuhkasten unter Argon hergestellt. Triethylaluminium (0.55 mL einer 2.0 M Lösung, 1.1 Äquiv., 1.1 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Benzylalkohol (103 µL, 1.0 mmol) in wasserfreiem Toluol (15 mL) gegeben. Diese Mischung wurde bei Raumtemperatur 30 min heftig gerührt. Die entweder mit SAMs aus **1** oder mit gemusterten SAMs aus **1** und Hexadecan-thiol beschichteten Goldfilme wurden dann in dieser Mischung 1 h aufbewahrt, bevor das Toluol im Vakuum entfernt wurde. Man gab nun zuerst wasserfreies Toluol (75 mL) und dann ϵ -Caprolacton (11.1 mL, 100 mmol) zu und rührte den Ansatz zum Polymerisieren 3 h bei Raumtemperatur. In die viskose Mischung goß man Essigsäure (5 mL), rührte weitere 5 min und wusch dann die Goldwafer mehrfach mit Dichlormethan, Toluol, THF und Ethanol. Um das Molekulargewicht und die Polydispersität des in Lösung entstandenen Polymers zu bestimmen, wurde der Überstand der Polymerisationsmischung zur Fällung in Methanol (500 mL) gegossen, und der entstehende Niederschlag wurde abgetrennt und getrocknet. Die Polydispersitäten dieser Mischungen lagen

in der Regel zwischen 1.2 und 1.4, und die Molekulargewichte wichen um maximal $\pm 10\%$ vom theoretischen Wert ab.

Eingegangen am 16. September 1998 [Z12421]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 647–649

Stichwörter: Kraftmikroskopie • Materialwissenschaften • Mikrokontakt-Drucken • Polymere • Polymerisationen

- [1] Q. J. Niu, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 667.
- [2] S. A. MacDonald, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 151.
- [3] F. P. Zamborini, R. M. Crooks, *Langmuir* **1997**, *13*, 122.
- [4] K. Aoki, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1981**, *125*, 315.
- [5] R. Zerushalmi-Royen, J. Klein, L. Fetters, *Science* **1994**, *263*, 793.
- [6] N. L. Leon, P. Clem, D. Y. Jung, W. Lin, G. S. Girolami, D. A. Payne, R. G. Nuzzo, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 891; b) N. L. Leon, K. Finnie, K. Branshaw, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1997**, *13*, 3382.
- [7] Übersicht: Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550.
- [8] R. J. Jackman, J. L. Wilbur, G. M. Whitesides, *Science* **1995**, *269*, 664.
- [9] A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1498.
- [10] A. Kumar, H. A. Biebuyck, N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9188.
- [11] E. Delamarche, H. Schmid, A. Bietsch, N. B. Larsen, H. Rothuizen, B. Michel, H. A. Biebuyck, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3324.
- [12] Kürzlich wurde berichtet über die Herstellung von Polymerbürsten durch oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation von Vinyl-Monomeren (O. Prucker, J. Rühe, *Macromolecules* **1998**, *31*, 592), durch lebende kationische Polymerisation von 2-Oxazolinen (R. Jordan, A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 243) und durch lebende radikalische Polymerisation von Vinyl-Monomeren (Lit. [16]).
- [13] Yan et al. beschrieben kürzlich eine alternative Vorgehensweise bei der Musterung einer SAM: Eine vollständig ausgebildete SAM wird mit einem reaktiven Derivat Mikrokontakt-bedruckt, wodurch eine Oberflächenmusterung entsteht: L. Yan, X.-M. Zhao, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6179. Ein alternativer Zugang zu Polymerbürstenmustern wurde von Crooks et al. beschrieben: W. M. Lackowski, P. Ghosh, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [14] S. D. Evans, R. Sharma, A. Ulman, *Langmuir* **1991**, *7*, 156.
- [15] P. DuBois, R. Jerome, P. Teyssie, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1991**, *42*, 103; b) N. Ropson, P. DuBois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7589.
- [16] C. J. Hawker, J. L. Hedrick, E. E. Malmstrom, D. Benoit, J. Dao, G. G. Barclay, *Polym. Prep.* **1998**, *39*(1), 626.
- [17] Der Polymerisationsgrad wird berechnet, indem man die Stoffmenge des Monomers durch die Stoffmenge des „freien“ Initiators teilt, da der Anteil der oberflächengebundenen Gruppen vernachlässigbar klein ist.