

- werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Für weitere Details siehe Hintergrundinformationen.
- [11] a) $C_5H_4=CH_2$: P. A. Baron, R. D. Brown, F. R. Burden, P. J. Domaille, J. E. Kent, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *43*, 401–410; b) $C_5H_4=CMe_2$: J. F. Chaing, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 261–265.
- [12] Allgemein kann mit $\eta^5 \rightarrow \eta^3 : \eta^2$ -Umlagerungen („ring-slippage“) das Reaktionsverhalten zahlreicher Metallocenkomplexe gut erklärt werden: a) J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307–318; b) H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323–329; c) M. J. Veiros, L. F. Calhorda, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *186*, 37–51.
- [13] G. Hidalgo, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: W. A. Herrmann), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 95.
- [14] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849–1853.
- [15] Die Signale wurden mittels H,H-COSY-, HMQC-, HMBC-, 2D-NOESY- und sel-1D-NOESY-Spektren zugeordnet, die Nummerierung entspricht der von **3a**.
- [16] G. Frenking, T. Wagener, J. Stroot, R. Beckhaus, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] a) J. Heinrichs, Dissertation, RWTH Aachen, **1999**; b) J. Stroot, Dissertation, Universität Oldenburg, **2001**.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm for Structure Solutions, Universität Göttingen, **1997**.

Herstellung eines Mikrokettengewebes durch gleichzeitige elektrochemische Metallabscheidung auf einer Ebene und mehreren Zylindern**

Hongkai Wu, Sue Whitesides und George M. Whitesides*

In diesem Beitrag berichten wir über eine Methode zur Herstellung komplexer 3D-Mikrostrukturen aus mehreren Untereinheiten. Auf diese separaten Untereinheiten werden Muster aufgebracht und durch eine entsprechende Anordnung dieser Muster kann die Gesamtstruktur zusammengesetzt werden. Die breite Anwendbarkeit dieser Methode wird anhand der Herstellung eines Mikrokettengewebes demonstriert, einer besonderen Struktur, die auch von anderen Arbeitsgruppen untersucht wird.^[1, 2]

Wir zerlegten die in Abbildung 1 gezeigte Struktur (H) in zwei Gruppen von Linien und Kurven: Das eine Muster wurde auf einer Ebene aufgebracht, das andere auf mehrere Zylinder. Bei entsprechender Anordnung ergänzen die

[*] Prof. G. M. Whitesides, H. Wu
Department of Chemistry and Chemical Biology
Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-495-9857
E-mail: gwhitesides@gmwgroup.harvard.edu

Prof. S. Whitesides
School of Computer Science, McGill University
3480 University Street #318, Montreal, PQ H3A 2A7 (Kanada)

[**] G.M.W. und H.W. bedanken sich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die „Defense Advanced Research Projects Agency“ und die „National Science Foundation“ (ECS-9729405). S.W. dankt der NSERC und FCAR für die Unterstützung.

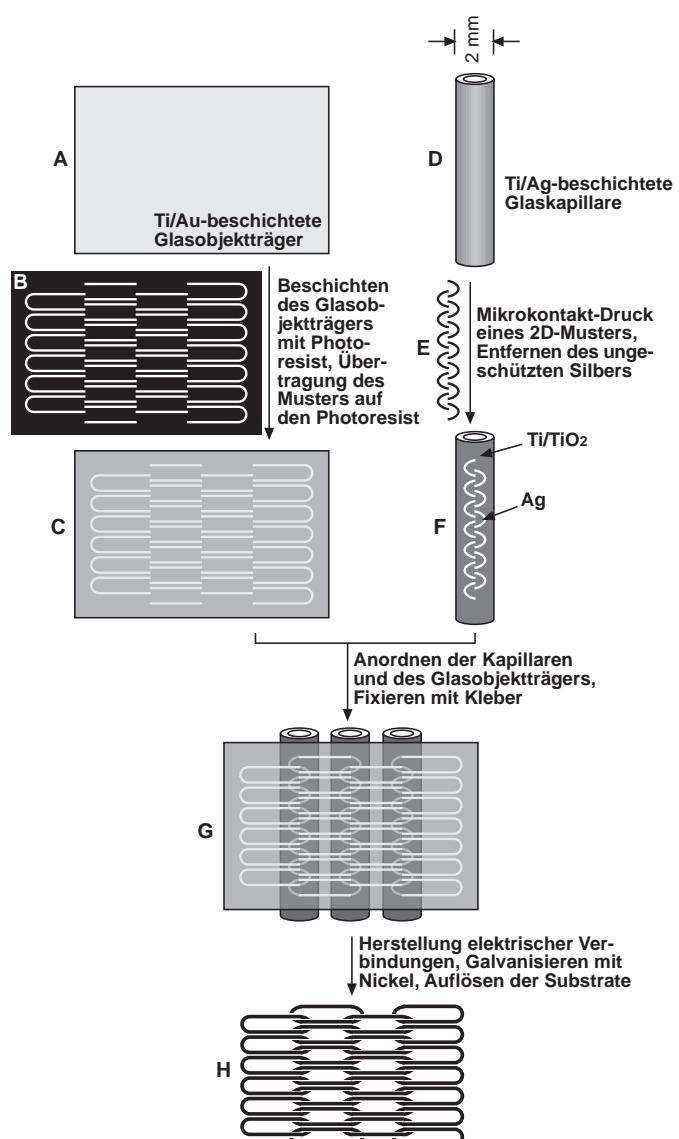


Abbildung 1. Die Herstellung eines Mikrokettengewebes unter Verwendung eines planaren Substrates und mehrerer Zylinder. Der Prozess beginnt mit dem Aufdampfen einer Titan-Adhäsionsschicht sowie einer Goldschicht auf einen Glasobjekträger. Nach dem Beschichten des Glases (A) mit positivem Photoresist, wurde das Muster (B) durch Photolithographie (C) übertragen. Glaskapillaren wurden in einem „ebeam evaporator“ mit Titan und Silber bedampft (D). Mikrokontakt-Drucken von Hexadecanthiol mit einem Polydimethylsiloxanstempel (mit dem Muster E) führte zu einem Mikromuster einer selbstorganisierten Monoschicht auf der Kapillare (F). Die Oberfläche des Titans passiviert an der Luft, und es findet keine Nickelabscheidung am nichtleitenden Ti/TiO_2 -Film statt. Objekträger und die Kapillaren werden so angeordnet, dass sich die darauf befindlichen Teilstrukturen zu dem erwünschten Mikrokettengewebe ergänzen (G). Nach der Elektrolyse mit Nickel entstanden die Drähte des Gewebes, und das fertige Mikrokettengewebe wurde vom Substrat abgelöst (H).

Muster auf der Ebene die auf den Zylindern derart, dass sich zwei benachbarte Linien auf der Ebene mit zwei Kurven auf den benachbarten Zylindern zu einem Oval verbanden. Dieses Oval war mit vier weiteren Ovalen verknüpft, sodass in der Gesamtanordnung ein Mikrokettengewebe entstand.

Das 2D-Muster wurde durch Photolithographie auf einen Photoresist übertragen, der auf einen mit Gold bedampften

Objekträger aufgebracht war (Abbildung 1). Die verbleibenden Muster wurden durch Mikrokontakt-Drucken (μ CP) auf Zylinder übertragen.^[3] Objekträger und Zylinder wurden dann so angeordnet, dass sich die darauf befindlichen Muster zu einem Templat der gewünschten Gesamtstruktur ergänzten. Isotropes Galvanisieren des Templates mit Nickel lieferte das Mikrokettengewebe aus miteinander verknüpften, durchgehenden Kettengliedern. Während des Galvanisierens wurden die Substrukturen miteinander verschweißt.^[4] Nach dem Auflösen des Substrates erhielten wir das freistehende Kettengewebe aus Drähten mit einem Durchmesser von ca. 100 μ m (Abbildung 2).

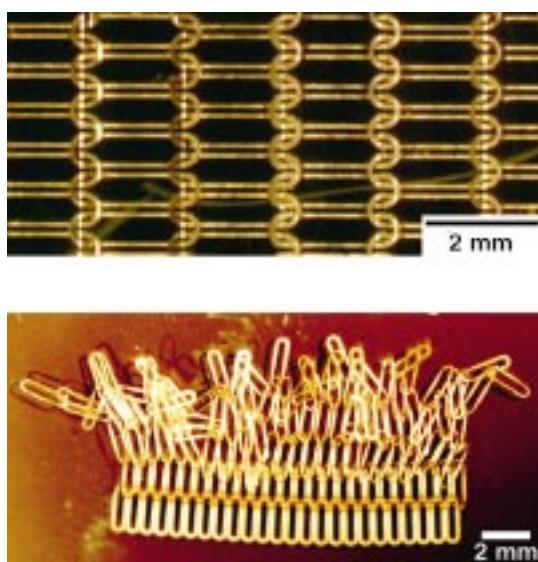


Abbildung 2. Das obere Bild zeigt das aus freibeweglichen, miteinander verbundenen Gliedern aufgebaute Mikrokettengewebe (5 \times 24 Glieder), das aus einem Objekträger und fünf Zylindern hergestellt wird. Das untere Bild zeigt die Gesamtansicht auf das Gewebe.

Durch Zusammensetzen von Mustern auf getrennten Substraten können topologisch und topographisch komplexe 3D-Mikrostrukturen hergestellt werden. Wie glatt die Verbindungen an den Berührungs punkten der einzelnen Substrate werden, hängt vom Design der Muster ab und davon, wie sie sich berühren (hier schließen die planaren Muster tangential an jene auf den Zylindern an und ergeben deshalb glatte Übergänge). Mikrostrukturen mit unterschiedlicher Topologie und Topographie können mit dieser Methode hergestellt werden: Generell können wir jede beliebige 3D-Drahtstruktur herstellen, welche sich so auf eine Ebene aufbringen lässt, dass alle Drahtüberschreuzungen auf vertikalen Linien in der Ebene verlaufen. Dabei sind gleich viele Zylinder erforderlich wie vertikale Linien durch die Überkreuzungen.^[5]

Experimentelles

Die Maske für die Photolithographie wurde durch schnelle Prototypenherstellung erzeugt, dazu wurde das Mikromuster mit einem CAD-Programm und einem kommerziell erhältlichen, hochauflösenden Drucker (5010 dpi) auf transparenten Folien erstellt.^[3, 6] Für das μ CP wurden Muster durch UV-Photolithographie in einen negativen Photoresist (NANO XP SU-8, MicroChem Corp., Newton, MA) auf Silicium-Wafern

übertragen. Zusätzlich wurden Muster in positiven Photoresist (Shipley 1813, MicroChem Corp., Newton, MA) auf einen Objekträger aufgebracht, der durch „ebeam evaporation“ mit einer dünnen Schicht Gold bedampft wurde.

Die Oberfläche der Silicium-Wafer mit dem Mikromuster wurde durch Behandeln mit Perfluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrichlorsilandämpfen (United Chemical Technologies, Inc., Bristol, PA) im Vakuum-Exsikkator hydrophobiert; Poly(dimethylsiloxan)(PDMS)-Präpolymer (Sylgard 184, Dow Corning, Midland, MI) wurde auf den Wafer gegossen und bei 60°C für ca. 3 h ausgehärtet. Der elastische PDMS-Stempel wurde dann abgezogen und für das μ CP verwendet.^[3] Wir beschichteten Objekträger mit ca. 1.5 nm Titan und ca. 15 nm Gold durch „ebeam evaporation“. Kapillaren wurden während des Aufdampfens (ca. 50 nm Titan und 70 nm Silber) um zwei aufeinander senkrecht stehende Achsen gedreht, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erhalten.^[7] Das μ CP auf die Kapillaren erfolgte mit Hexadecanol (technisch, 92%, Aldrich). Zur präzisen Ausrichtung des Stempels und der Kapillaren wurde ein Laser und eine dreh- und verschiebbare Plattform verwendet.^[8]

Nachfolgend wurde nichtderivatisiertes Silber in einem Cyanoferratbad (0.001M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.01M $K_3[Fe(CN)_6]$, 0.1M $Na_2S_2O_3$) während ca. 30 s weggeätzt. Die Substrate mit Mikromuster wurden manuell unter einem Binokularmikroskop ausgerichtet und in dieser Position mit schnell härtendem Epoxyharz immobilisiert, welches auf die Enden der Kapillaren und der Objekträger aufgebracht wurde. Nach elektrischer Kontaktierung mit „silver epoxy“ (SPI Supplies, West Chester, PA) wurde durch Elektrolyse Nickel auf die gemusterten Objekträger und Kapillaren abgeschieden. Wir verwendeten dafür ein Nickelsulfatbad (Techni-Nickel „S“, Technic Inc., Providence, RI) bei 45°C und einer Stromdichte von ca. 20 mA cm⁻² für ca. 4 Stunden (bis die Enden der einzelnen Untereinheiten verbunden waren).

Im letzten Schritt wurden die Substrate entfernt: Der Photoresist wurde in Aceton gelöst, während Titan und Glas mit konz. HF weggeätzt wurden; **Vorsicht:** konz. HF verursacht schwere Verätzungen; jeglicher Kontakt ist zu vermeiden. Der Goldfilm konnte durch einminütiges Behandeln im Ultraschallbad entfernt werden.

Eingegangen am 18. Dezember 2000 [Z 16298]

- [1] S. Tomlin, *Nature* **1999**, 399, 23.
- [2] D. Jones, *Nature* **1999**, 402, 31.
- [3] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 550.
- [4] R. J. Jackman, G. M. Whitesides, *CHEMTECH* **1999**, 29(5), 18.
- [5] H. Wu, S. Brittain, J. Anderson, B. Grzybowski, S. Whitesides, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12691.
- [6] D. Qin, Y. Xia, J. A. Rogers, R. J. Jackman, X.-M. Zhao, G. M. Whitesides in *Microsystem Technology in Chemistry and Life Sciences*, Vol. 194 (Hrsg.: A. Manz, H. Becker), Springer, Berlin, **1998**, S. 1.
- [7] J. A. Rogers, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, *J. Microelectromech. Syst.* **1997**, 6, 184.
- [8] J. A. Rogers, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, J. L. Wagner, A. Vengsarkar, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 7.