

Mesoskopische Ringe durch kontrollierte Benetzung poröser Membranen**

Hui Xu und Werner A. Goedel*

Die fortschreitende Verkleinerung von mikroelektronischen, -optischen und -mechanischen Bauelementen ermöglicht es, zunehmend mehr und zunehmend komplexere Funktionen auf einem Chip unterzubringen sowie die Größenabhängigkeit physikalischer Effekte zu untersuchen. Konventionelle Strukturierungstechniken wie Photo- oder Elektronenstrahl-lithographie stoßen in ihrer räumlichen Auflösung oder Schreibgeschwindigkeit zunehmend an Grenzen, sodass eine Reihe von unkonventionellen Strukturierungsmethoden vorgeschlagen wurde, die auf der Selbstorganisation von Blockcopolymeren, Micellen oder Partikeln zu regelmäßigen zwei- oder dreidimensionalen Anordnungen auf Längenskalen von weniger als einem Mikrometer beruhen.^[1–5]

In den meisten dieser Untersuchungen wurden sphärische Partikel verwendet. Die Selbstorganisation von spärlichen Partikeln führt aber nur zu einer begrenzten Zahl von hochsymmetrischen periodischen Strukturen. Weitere interessante periodische Strukturen lassen sich im Prinzip durch die Selbstorganisation nichtsphärischer Partikel wie Scheiben oder Ringe erzeugen. Unabhängig von ihrer räumlichen Anordnung haben derartige Partikel generell interessante physikalische Eigenschaften: Zum Beispiel führt der Einschluss eines magnetischen Flusses im Inneren eines elektrisch leitenden Ringes zu „persistenter Strömen“,^[6–8] und die Photolumineszenz eines ringförmigen Halbleiterpartikels kann mit Elektronenübertragungsprozessen wechselwirken.^[9] Während die Herstellung von sphärischen oder stabförmigen Partikeln eingehend in der Literatur beschrieben wurde,^[10–21] existieren nur wenige Publikationen zur Herstellung abge-

flachter Ellipsoide^[22–24] oder Ringe definierter Größe. Einige Publikationen berichten über die unkonventionelle Synthese von substratgebundenen Ringen durch Entnetzungsprozesse,^[25,26] selektive Benetzung von kolloidbelegten Substraten,^[27,28] Lithographie unter Verwendung von Kolloidmasken^[29] und selektive Zersetzung von Kern-Schale-Partikeln.^[30] Nicht-substratgebundene Ringe sind z. B. durch Ringschluss von Nanoröhren^[31] und -bändern^[32] und durch kettenförmige Aggregation magnetischer Partikel^[33,34] zugänglich. Jedoch ist uns keine Publikation bekannt, die die Synthese von nicht-substratgebundenen Ringen einer einheitlichen Größe beschreibt.

Hier berichten wir über eine Methode zur Herstellung einheitlicher mesoskopischer Ringe, die entweder in einem periodischen Muster auf einem Substrat gebunden, zu einer freitragenden Membran verknüpft oder als isolierte Partikel in einer Flüssigkeit dispergiert werden können. Das Verfahren beruht auf der selektiven Benetzung der inneren Oberfläche einer porösen Membran, die durch Abformung von Partikeln hergestellt wurde (Abbildung 1).

Wie in Lit. [35] beschrieben, bilden Mischungen aus beschichteten Kieselgelpartikeln und einer polymerisierbaren Flüssigkeit auf einer Wasseroberfläche mesoskopische Schichten, in denen die Partikel teilweise in einer Schicht der Flüssigkeit eingebettet sind und teilweise durch die obere und untere Grenzfläche hinausragen (Abbildung 2A). Photopolymerisation der organischen Flüssigkeit und anschließende Zersetzung der Partikel mit Flusssäure (HF) führt zu einer porösen Polymerschicht (Abbildung 2B), die sich auf nahezu jedes gewünschte Substrat übertragen lässt oder als freitragende Membran über die Öffnungen eines makroporösen Trägers gespannt werden kann. Wenn man eine solche poröse Schicht auf ein Glimmerplättchen überträgt, dieses in eine Lösung von Tetraethoxytitan in Ethanol eintaucht, wieder herausnimmt und in ungetrockneter Laborluft das Ethanol verdunsten lässt, beobachtet man eine Verkleinerung des Innendurchmessers der Poren (von 250 nm auf 200 nm, Abbildung 2C). Wird das Polymer durch Pyrolyse entfernt, bleibt ein zweidimensionales Muster aus Titanoxid-Ringen mit 300 nm Außendurchmesser, 140 nm Innendurchmesser und 75 nm Höhe zurück (Abbildung 2D–F), deren Dimensionen denen der ursprünglich verwendeten Partikel ähneln.

Das Verfahren kann auf andere anorganische Substanzen übertragen werden. So zeigt z. B. der Einschub in Abbildung 2D Ringe aus Zinkoxid, die unter Verwendung einer Zinkacetat-Lösung (50 g L^{-1}) im Tauchprozess hergestellt wurden.^[36] Auch die Form der beim Tauchprozess gebildeten Partikel kann z. B. durch Verwendung unterschiedlich konzentrierter Tauchlösungen variiert werden. Bei höheren Konzentrationen entstehen halbkugelförmige und schalenförmige Gebilde (Abbildung 2G und H), bei niedrigeren Konzentrationen netzartige Strukturen (Abbildung 2I). Die Form der Partikel wird daneben durch die Unterlage beeinflusst: Auf einer Glimmerplatte entstehen eher schalenförmige Partikel, während sich auf oxidfreiem Galliumarsenid oder Silicium bevorzugt Ringe bilden.

Liegt die poröse Membran nicht auf einem festen Substrat auf, sondern wird im freitragenden Zustand eingetaucht, erhält man nach der Pyrolyse des Polymers eine freitragende

[*] W. A. Goedel,† H. Xu
Organische und Makromolekulare Chemie, OC III
Universität Ulm
89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-50-22883
E-mail: werner.goedel@chemie.uni-ulm.de

[†] BASF Aktiengesellschaft
Polymerforschung, Polymerphysik
67056 Ludwigshafen (Deutschland)
Fax: (+49) 6201-60-72660
E-mail: werner.goedel@basf-ag.de

[**] Wir danken M. Möller, B. Rieger, H. Auweter und R. Iden für die Unterstützung dieser Arbeiten, C. van Kats, J. Wijnhoven, A. Philipse und A. van Blaaderen (Utrecht Colloid Synthesis Facility, Van't Hoff Laboratory for Physical and Colloid Chemistry, Utrecht University, Niederlande) für die Bereitstellung der Kieselgelpartikel und wertvolle Diskussionen, P. Walther für seine Hilfe bei der Elektronenmikroskopie sowie K. Thonke, M. Haupt und A. Ladenburger für Unterstützung bei der Herstellung der Zinkoxid-Ringe und für die elektronenmikroskopische Aufnahme in Abbildung 2D. H.X. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 569 und des SPP 1052 unterstützt.

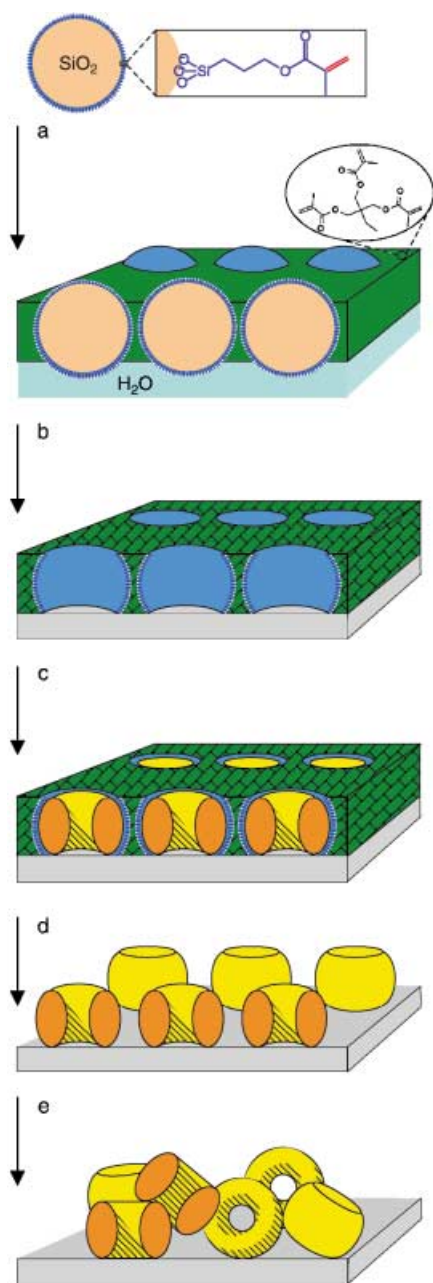


Abbildung 1. Herstellung von mesoskopischen Ringen durch selektive Benetzung poröser Membranen, die durch die Abformung von Partikeln erhalten wurden. a) Spreiten von beschichteten Siliciumdioxidpartikeln und einer polymerisierbaren organischen Flüssigkeit auf einer Wasseroberfläche; b) Polymerisation der organischen Flüssigkeit, Entfernen der Partikel und Übertragung der resultierenden Kompositmembran; c) Teilbefüllung der Poren mit Tetraethoxytitan und Umwandlung in Titandioxid; d) Entfernung des Polymers; e) Trennen der Ringe von der Unterlage.

Membran aus miteinander verbundenen keramischen Ringen. (Abbildung 3 A–C), die sich sogar bei Scherung der Membran verzerren lassen, ohne sich voneinander zu lösen (Abbildung 3 C).

Im Unterschied dazu scheinen die auf einem Substrat erzeugten Ringe voneinander getrennt zu sein. Wenn es gelingt, die Ringe vom Substrat zu lösen, sollte man diese

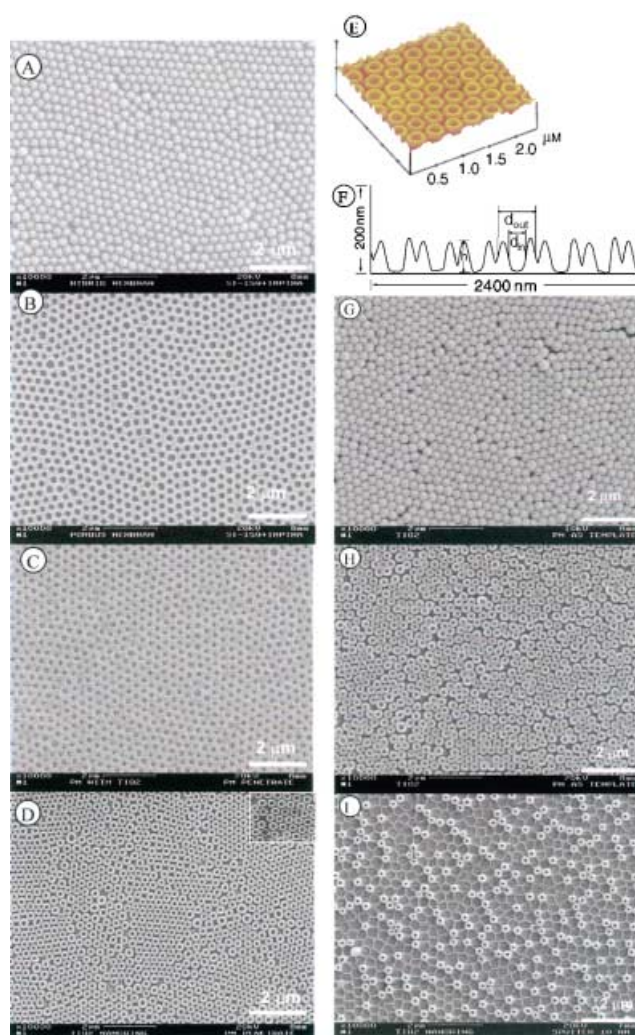


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: A) Kompositmembran aus beschichteten Kieselgelpartikeln von 320 nm Durchmesser, die teilweise in einer Schicht eines vernetzten Polymers eingebettet sind; B) poröse Membran, die aus dieser Schicht durch Entfernen der Partikel gewonnen wurde; C) auf ein Glimmerplättchen übertragene poröse Membran nach Eintauchen in eine $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Lösung (5 Gew.-% in Ethanol) und Verdunsten des Ethanols bzw. Hydrolyse von $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ in ungetrockneter Luft; D) Anordnung der gebildeten TiO_2 -Ringe auf dem Glimmersubstrat nach Entfernen der Polymermembran. Der Einschub zeigt Zinkoxid-Ringe, die analog durch Eintauchen einer porösen Membran in eine Zinkacetat-Lösung erhalten wurden; E) rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Titanoxid-Ringe auf einem Glimmersubstrat; F) Oberflächenprofil der Abbildung (E) (die Auswertung ergibt eine Höhe des Ringes von $h = 75$ nm und einen äußeren und inneren Durchmesser von $d_{\text{out}} = 300$ nm und $d_{\text{in}} = 140$ nm); G–I) weitere Oberflächenstrukturen, die sich beim Eintauchen der porösen Schicht auf Glimmer in $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentration bilden (20 Gew.-% (G), 10 Gew.-% (H), 2 Gew.-% (I)).

Ringe auch in einer Flüssigkeit dispergieren können. Dies kann man in der Tat erreichen, wenn man die Titanoxidringe mit verdünnter Flusssäure von dem Siliciumträger abwäscht. Ein Tropfen einer solchen Dispersion wurde auf einem Kohlenstoffträger eingedunstet und die zurückbleibende Anhäufung der Ringe mit Rasterelektronenmikroskopie

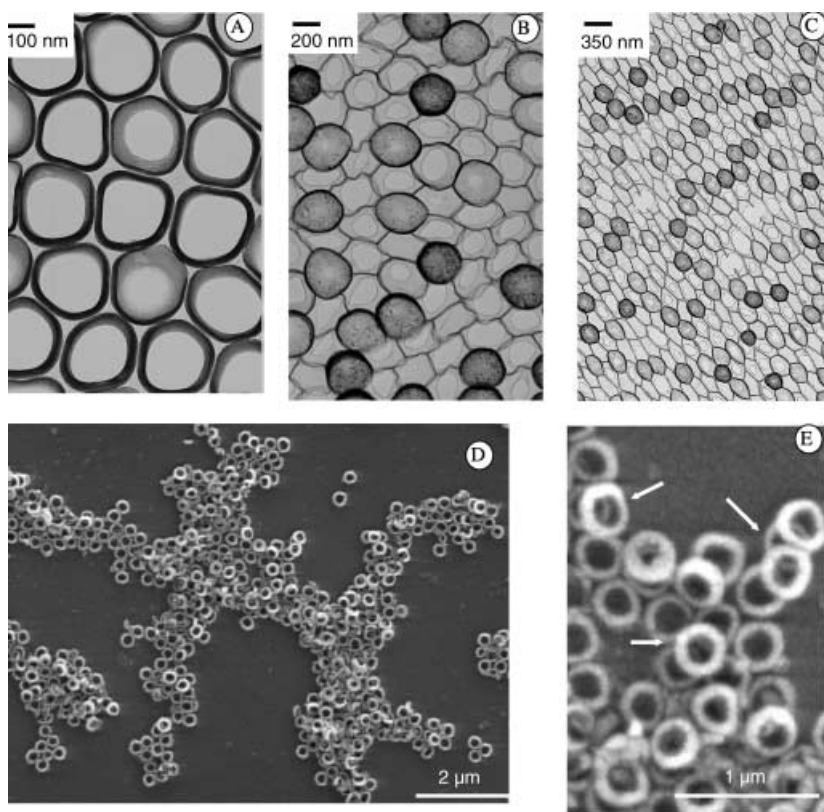


Abbildung 3. A–C) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Membranen aus miteinander verbundenen Titandioxid-Ringen, die durch Eintauchen einer freitragenden porösen Membran in eine $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Lösung, Hydrolyse an feuchter Luft und Entfernen des Polymers bei 450°C erhalten wurden. Die Membran in (A) wurde durch Eintauchen in eine Lösung höherer Konzentration als in (B) und (C) erhalten. Die Membran in (C) wurde durch Scheren des unterstützenden Elektronenmikroskopienetzchens deformiert. D, E) Voneinander getrennte Titandioxid-Ringe, die vom Substrat (Si-Wafer) mit verdünnter Flusssäure heruntergewaschen wurden. Die Pfeile markieren Ringe, durch deren Zentrum hindurch man die darunterliegenden Ringe sehen kann.

abgebildet (Abbildung 3D und E). An den mit Pfeilen markierten Stellen sieht man durch das zentrale Loch eines solchen Ringes einen darunterliegenden Ring – ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei den hier erzeugten Strukturen tatsächlich um Ringe handelt.

Mehrere Publikationen beschreiben die Herstellung fester Hohlkörper durch partielles Ausfüllen von porösen Materialien^[37–39] oder von Spalten zwischen Partikeln und planaren Trägern.^[25,28] Röhren und Kugeln wurden z.B. durch Abscheidung von Oxiden, Metallen und Polymeren in zylindrischen bzw. kugelförmigen Poren von Filtrationsmembranen^[38] und inversen Opalen^[37] hergestellt. Allerdings wurden in diesen Arbeiten sowohl die inneren als auch die äußeren Oberflächen des porösen Materials vollständig beschichtet und somit miteinander verbundene Objekte erzeugt. In unseren Arbeiten beobachten wir, dass selektiv das Innere der Poren benetzt wird, sich jedoch kein Belag auf der oberen Grenzfläche der Membran bildet. Diese selektive Benetzung mag rein geometrische Gründe haben, es ist jedoch beachtenswert, dass die Partikel polymerisierbare Gruppen tragen, die bei der Polymerisation kovalent an die

Matrix gebunden werden und dort auch nach Zersetzung der Partikel verbleiben. Dies könnte einen chemischen Kontrast und somit eine unterschiedliche Benetzbarkeit der Poren und der oberen Grenzfläche der Membran hervorrufen. Ein solcher Effekt wäre – wenn auch auf gänzlich anderen Längenskalen – mit dem „molekularen Prägen“ (molecular imprinting) vergleichbar, einem Verfahren, in dem niedermolekulare Verbindungen nicht nur ihre Form, sondern auch chemische Funktionalitäten einem Harz aufprägen, das dann z.B. als Chromatographiematerial Anwendung findet.^[40–42]

Die hier vorgestellte Herstellung von ringförmigen Partikeln ist relativ einfach und kann mit einer Standardlaborausrüstung ohne Reinraum- oder Vakuumtechnik ausgeführt werden. Sie ermöglicht die Variation der Größe und Form der Partikel und des chemischen Aufbaus sowohl des Trägers als auch des Materials, aus dem die Ringe aufgebaut werden. Wir gehen daher davon aus, dass mit dieser Technik erzeugte Ringe in unterschiedlichen Bereichen, z. B. in der Mikroelektronik oder -optik, Anwendung finden.

Experimentelles

Es wurden die gleichen Geräte und Materialien wie in Lit. [35,43] verwendet. Die photovernetzable organische Flüssigkeit Trimethylolpropantrimethacrylat (Aldrich) wurde durch eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule geleitet, um den Stabilisator zu entfernen, und anschließend mit 3–5 Gew.-% des Photoinitiators Benzoinisobutylether (Aldrich) versetzt. Kieselgelpartikel (mittlerer Durchmesser 320 nm, Polydispersität 6 %, hydrophobisiert durch Reaktion mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan^[44]) wurden als Dispersion in Ethanol von der Utrecht Colloid Synthesis Facility, Utrecht, Niederlande, bezogen. Absolutes Ethanol (Merck) und eine Lösung von $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ in Ethanol (Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Zinkacetat (Aldrich) wurde in absolutem siedendem Ethanol gelöst. Die Kieselgelpartikel wurden durch 1- bis 3-minütige Einwirkung von Flusssäuredämpfen (37-proz. wässrige HF-Lösung) entfernt. Die poröse Polymerschicht wurde durch 5-minütige Pyrolyse unter Luft bei 450°C entfernt. Glimmersubstrate und Elektronenmikroskopienetzchen wurden von Plano GmbH bezogen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Zeiss DSM 962 (Zeiss, Germany), transmissionselektronische Aufnahmen mit einem Philips EM 400T (Philips, Niederlande) und rasterkraftmikroskopische Aufnahmen im Tapping-Modus mit einem Nanoscope III (Digital, Santa Barbara, USA) aufgenommen.

Eingegangen am 18. März 2003 [Z51428]

Online veröffentlicht am 8. September 2003

Stichwörter: Mesoskopische Strukturen · Nanostrukturen · Partikelassistierte Benetzung · Templatsynthesen · Titandioxid

- [1] T. Hashimoto, K. Tsutsumi, Y. Funaki, *Langmuir* **1997**, *13*, 6869–6872.
- [2] M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, U. Wiesner, *Science* **1997**, *278*, 1795–1798.
- [3] M. Haupt, S. Müller, A. Ladenburger, R. Sauer, K. Thonke, J. P. Spatz, S. Riethmüller, M. Möller, F. Banhart, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 6057–6059.
- [4] N. D. Denkov, O. D. Velez, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir* **1992**, *8*, 3183–3190.
- [5] A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, *385*, 321–324.
- [6] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, *Phys. Lett. A* **1983**, *96*, 365–367.
- [7] D. Mailly, C. Chapelier, A. Benoit, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2020–2023.
- [8] A. Lorke, R. J. Luyken, A. O. Govorov, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia, P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2223–2226.
- [9] R. J. Warburton, C. Schäfflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, P. M. Petroff, *Nature* **2000**, *405*, 926–929.
- [10] *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications* (Hrsg.: J. H. Fendler), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [11] W. P. McConnell, J. P. Novak, L. C. Brousseau, R. R. Fuierer, R. C. Tenent, D. L. Feldheim, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8925–8930.
- [12] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179–1201.
- [13] M. Möller, J. P. Spatz, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 177–187.
- [14] H. A. Klok, K. A. Jolliffe, C. L. Schauer, L. J. Prins, J. P. Spatz, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7154–7155.
- [15] A. P. Philipse, A. M. Wierenga, *Langmuir* **1998**, *14*, 49–54.
- [16] M. L. Sandrock, C. A. Foss, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11398–11406.
- [17] X. F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. F. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66–69.
- [18] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **2000**, *290*, 2126–2129.
- [19] Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *291*, 851–853.
- [20] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [21] „Fullerenes and Related Structures“: M. Terrones, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 189–234.
- [22] C. C. Ho, A. Keller, J. A. Odell, R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.* **1993**, *271*, 469–479.
- [23] C. C. Ho, R. H. Ottewill, L. Yu, *Langmuir* **1997**, *13*, 1925–1930.
- [24] T. van Dillen, A. van Blaaderen, W. Fukarek, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 910–912.
- [25] A. P. H. J. Schenning, F. B. G. Benneker, H. P. M. Geurts, X. Y. Liu, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8549–8552.
- [26] J. Liu, H. J. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans, C. Dekker, *Nature* **1997**, *385*, 780–781.
- [27] M. Winzer, M. Kleiber, N. Dix, R. Wiesendanger, *Appl. Phys. A* **1996**, *63*, 617–619.
- [28] J. Boneberg, F. Burmeister, C. Schäffle, P. Leiderer, D. Reim, A. Frey, S. Herminghaus, *Langmuir* **1997**, *13*, 7080–7084.
- [29] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Kall, G. W. Bryant, F. Garcia de Abajo, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 057401-04.
- [30] D. K. Yi, D. Y. Kim, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 207–211.
- [31] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, *Science* **2001**, *293*, 1299–1301.
- [32] Z. J. Li, X. L. Chen, H. J. Li, Q. Y. Tu, Z. Yang, Y. P. Xu, B. Q. Hu, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 629–632.
- [33] K. V. P. M. Shafi, I. Felner, Y. Mastai, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3358–3360.
- [34] S. L. Tripp, S. V. Pusztay, A. E. Ribbe, A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7914–7915.
- [35] H. Xu, W. A. Goedel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4842–4844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4694–4696.
- [36] Siehe auch: A. Ladenburger, M. Haupt, R. Sauer, K. Thonke, H. Xu, W. A. Goedel, *Phys. E* **2003**, *17*, 489.
- [37] P. Jiang, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *Science* **2001**, *291*, 453–457.
- [38] S. de Vito, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1738–1741.
- [39] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, *Science* **2002**, *296*, 1997–1997.
- [40] G. Wulff, A. Sarhan, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 341.
- [41] O. Norrlof, M. Glad, K. Mosbach, *J. Chromatogr.* **1984**, *299*, 29–41.
- [42] G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1958–1979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1812–1832.
- [43] W. A. Goedel, R. Heger, *Langmuir* **1998**, *14*, 3470–3474.
- [44] A. P. Philipse, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *128*, 121–136.