

Mikrokontakteindrucken

DOI: 10.1002/ange.200600310

Universelle Tinte für den Mikrokontakteindruck**

Dirk Burdinski, Milan Saalmink,
Jeroen P. W. G. van den Berg und Cees van der Marel*

Unter den weichlithographischen Strukturierungstechniken hat sich der Mikrokontakteindruck (microcontact printing, μ CP) als besonders vielseitig im Hinblick auf die Anforderungen an die Oberflächenmodifizierung sowohl in den Material- als auch in den Lebenswissenschaften erwiesen.^[1–3] Metalloberflächen von einigen zehn Quadratzentimetern Größe werden heutzutage routinemäßig durch die Kombination des μ CP mit einem Ätzprozess unter nur geringem experimentellem Auf-

[*] Dr. D. Burdinski, M. Saalmink
Department of Bio-Molecular Engineering
Philips Research
High Tech Campus Eindhoven, 5656 AE Eindhoven (Niederlande)
Fax: (+31) 40-27-43350
E-mail: dirk.burdinski@philips.com

J. P. W. G. van den Berg, Dr. C. van der Marel
Department of Materials Analysis
Philips Research
High Tech Campus Eindhoven, 5656 AE Eindhoven (Niederlande)

[**] Wir danken J. H. M. Snijders für die Durchführung von XPS-Analysen, H. A. G. Nulens für AFM-Analysen und G. L. T. van den Heuvel für die Unterstützung in der Analytik. Wir danken ferner M. Nollen (Philips IP&S) und M. M. J. Decré (Philips Research) für stimulierende Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

wand strukturiert. Gegenwärtig werden daher vor allem eine Verbesserung der Standardauflösung auf Werte unterhalb der 100-nm-Grenze^[4–6] sowie die Entwicklung einer μCP-basierten Produktionstechnologie angestrebt, die sich durch eine breite Anwendbarkeit insbesondere bei der Strukturierung großer Oberflächen auszeichnet.^[7–10] Wir zeigen hier, dass sowohl Metall- als auch Metalloxidoberflächen mit einer einzigen Tintenlösung strukturiert werden können; dies ist ein wichtiger Schritt bei der Weiterentwicklung des μCP zu einer besonders einfachen und universellen Strukturierungs-technik.

Beim μCP wird ein Substrat, das typischerweise eine dünne Metallschicht auf der Oberfläche trägt, mit einer strukturierten selbstorganisierten Monoschicht (self-assembled monolayer, SAM) aus organischen Molekülen bedeckt. Dazu wird das Substrat mit einem elastisch verformbaren Stempel bedruckt, der das gewünschte Strukturmuster auf seiner Oberfläche trägt und zuvor mit einer geeigneten Tinte beladen wurde. Nur in den unmittelbaren Kontaktgebieten wird auf dem Substrat eine SAM geformt. Diese kann anschließend als korrosionsbeständige Maske verwendet werden, um das Strukturmuster auf die darunter liegende Metallschicht zu übertragen, als Vorlage für eine weitere ortsspezifische Materialabscheidung fungieren oder zur Oberflächenmodifizierung für einen anderen Zweck verwendet werden.

Zu den Materialien, die auf diese Weise einfach strukturiert werden können, zählen die Metalle Au, Ag, Cu und Pd, aber auch solche Materialien wie Si und Al, die leicht oxidierte Oberflächen bilden. Für jeden dieser Materialtypen ist üblicherweise der Gebrauch einer anderen Tinte erforderlich. SAMs auf Münzmetallen können leicht mit Alkanthioldervaten gebildet werden, die über Metall-Sulfid-Bindungen stark an die Metalloberfläche koordinieren.^[11] Dagegen können Metalloxide sehr leicht mit säurefunktionalisierten aliphatischen Tintenmolekülen, wie Carbon- oder Phosphonsäuren, oder deren Derivaten einschließlich der reaktiven Säurehalogenide strukturiert werden.^[12–17] Diese Verbindungen kuppeln durch einfache Kondensationsreaktionen an die oxidische Oberfläche.

Die Erfordernis materialspezifischer Tinten bedeutet einen erheblichen Nachteil für den μCP gegenüber konventionellen Strukturierungsmethoden, besonders gegenüber der Photolithographie, die es ermöglicht, eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien mit einem einzigen universell einsetzbaren Photokorrosionsschutz zu strukturieren. Substrate, die unterschiedliche Materialien an der Oberfläche aufweisen, sind daher nicht leicht zu strukturieren. Es ist zudem kaum möglich, einen einmal mit Tinte beladenen Stempel mit einer anderen Tinte zu versehen. Dies ist ein erheblicher Nachteil in der Praxis, denn die Herstellung des Stempels ist sehr zeitaufwändig und derzeit der teuerste Schritt im μCP-Prozess.

Um diese Nachteile zu überwinden, haben wir Tintenmischungen aus Molekülen, die für die SAM-Bildung auf chemisch unterschiedlichen Materialien geeignet sind, als universell einsetzbare Tinten untersucht. Angesichts ihres großen Anwendungspotenzials haben wir uns in dieser Studie auf Mischungen aus Octadecanthiol (ODT) und Octadecan-

phosphonsäure (ODPA) für den Mikrokontaktdruck mit Poly(dimethylsiloxan)-Stempeln (PDMS-Stempeln) konzentriert. Angesichts der unterschiedlichen Mechanismen ihrer Bindung an die Substratoberfläche war eine sehr selektive Übertragung der Tintenmoleküle während des Druckens mit solchen Mischungen zu erwarten.

Abbildung 1 zeigt Aufnahmen von strukturierten Gold- und Aluminiumsubstraten mit einem optischen Mikroskop, die nach dem μCP mit einer gemischten ODT-ODPA-Tinte nasschemisch geätzt wurden. Auf beiden Substraten erhielten

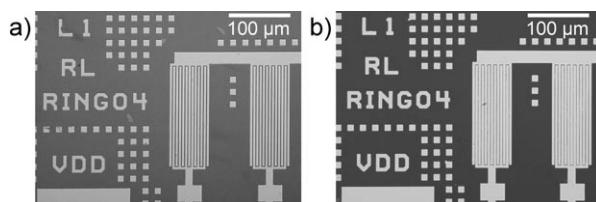


Abbildung 1. Aufnahmen mit einem optischen Mikroskop von Gold-(a) und Aluminiumsubstraten (b), die im μCP-Verfahren mit einem PDMS-Stempel bedruckt und anschließend einem Ätzprozess unterworfen wurden. Der PDMS-Stempel war zuvor mit einer gemischten Tintenlösung aus ODT (2 mM) und ODPA (10 mM) in Ethanol beladen worden.

wir gut aufgelöste Strukturen, was uns veranlasste, dieses Stempel-Tinte-System eingehender zu untersuchen. Für die Strukturierung von Goldsubstraten werden PDMS-Stempel im Allgemeinen mit einer etwa 2 mM Lösung von ODT in Ethanol beladen. Es wurde bereits früher beschrieben, dass für das Drucken mit ODPA auf Aluminium- oder Siliciumsubstraten eine höhere Konzentration der Tintenlösung von etwa 10 mM erforderlich ist, um hinreichend stabile SAMs zu erhalten.^[18] In diesem Zusammenhang ist zu bedenken, dass die Konzentration der Tinte im Inneren des PDMS-Stempels (c_{Stempel}), der Tintenvorrat, sich erheblich von der Konzentration in der verwendeten Tintenlösung ($c_{\text{Lösung}}$) unterscheiden kann.^[19] Wir bestimmten daher c_{Stempel} für PDMS-Stempel, die mit unterschiedlich konzentrierten ODT-, ODPA- oder gemischten ODT-ODPA-Lösungen für mindestens vier Stunden beladen worden waren, durch Elementaranalyse der Phosphat- und Sulfatprodukte, die nach der vollständigen Verbrennung beladener Stempel entstanden (Abbildung 2).

Im Fall reiner ODT-Lösungen mit einer Konzentration bis zu 10 mM nahm $c_{\text{Stempel}}(\text{ODT})$ linear mit $c_{\text{Lösung}}(\text{ODT})$ zu (Abbildung 2a). Selbst in der Nähe der maximalen Löslichkeit von ODT in Ethanol von etwa 10 mM konnten keine Anzeichen einer Sättigung des Stempels beobachtet werden. Das ermittelte Verhältnis $c_{\text{Stempel}}/c_{\text{Lösung}}$ für ODT in PDMS von 0.86 ist größer als jenes für die hydrophilere Mercaptodecansäure-Tinte ($c_{\text{Stempel}}/c_{\text{Lösung}} = 0.2$).^[19] Diese ist offenbar weniger kompatibel mit der hydrophoben PDMS-Matrix. Für die ODPA-Tinte bestimmten wir einen erheblich kleineren $c_{\text{Stempel}}/c_{\text{Lösung}}$ -Quotienten von höchstens 0.1 (Abbildung 2b). Diese Tinte zeigte zudem ein Sättigungsverhalten, aus dem wir eine Sättigungskonzentration von ODPA in PDMS von 1.0 mM extrapolieren konnten. Das Beladen von PDMS-Stempeln mit gemischten Tintenlösungen hatte im Vergleich

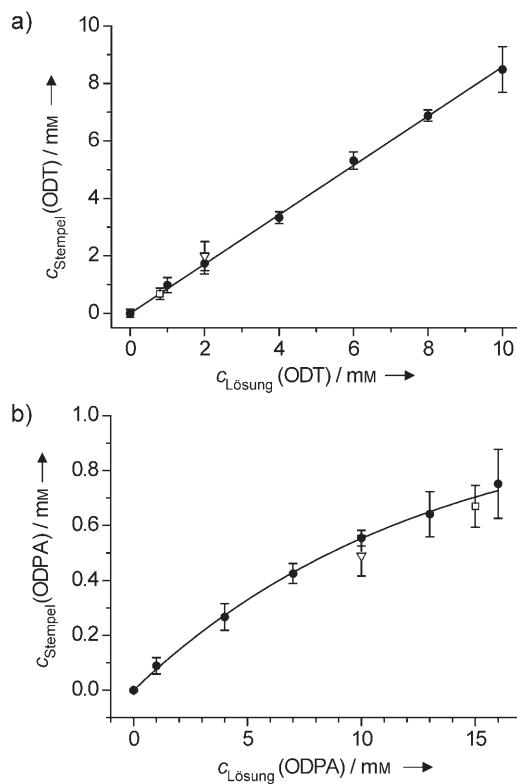


Abbildung 2. a) ODT- und b) ODPA-Konzentrationen in PDMS-Stempeln nach dem Beladen mit Tinte in Abhängigkeit von den Konzentrationen in den entsprechenden reinen Tintenlösungen (●). Die Tintenkonzentrationen wurden mittels Ionenchromatographie (zur Schwefel-Analyse) und Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES; zur Phosphor-Analyse) nach der vollständigen Verbrennung des Stempelmaterials bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). Die experimentellen Daten wurden in Anpassungsrechnungen entsprechend den folgenden Gleichungen simuliert: a) $c_{\text{Stempel}}(\text{ODT}) = 0.86 c_{\text{Lösung}}(\text{ODT})$, b) $c_{\text{Stempel}}(\text{ODPA}) = 1.02 \text{ mm} (1 - \exp(-c_{\text{Lösung}}(\text{ODPA})/12.8 \text{ mm}))$. □ und ▽ entsprechen Ergebnissen von PDMS-Stempeln, die mit gemischten Tintenlösungen beladen wurden (▽: $c_{\text{Lösung}}(\text{ODT}) = 2.0 \text{ mm}$ und $c_{\text{Lösung}}(\text{ODPA}) = 10 \text{ mM}$, □: $c_{\text{Lösung}}(\text{ODT}) = 0.8 \text{ mm}$ und $c_{\text{Lösung}}(\text{ODPA}) = 15 \text{ mM}$). Die Fehlerbalken beschreiben das Dreifache der Differenz zwischen den experimentellen (c_{exp}) und gemittelten Konzentrationswerten (c_{gem}) aus zwei voneinander unabhängigen Experimenten ($\pm \sigma = 3 \times |c_{\text{exp}} - c_{\text{gem}}|$).

zum Beladen mit reinen Tintenlösungen keinen nachweisbaren Einfluss auf die individuellen Konzentrationen der beiden Tinten im Stempel (□ und ▽ in Abbildung 2). Das Experiment zeigt, dass gleiche ODT- und ODPA-Konzentrationen von etwa 0.7 mm im Stempel erhalten werden, wenn entsprechende Konzentrationen von 0.8 bzw. 15 mm für die beiden Tinten verwendet werden (□).

Um die Zusammensetzung der gedruckten SAMs mit jener der entsprechenden Tintenlösungen korrelieren zu können, wurden im nächsten Schritt Gold- und Aluminiumsubstrate mittels Röntgenphotoemissionsspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) analysiert. Hierzu wurden die Substrate mit einem unstrukturierten („flachen“) PDMS-Stempel bedruckt, wobei die für diese Materialien typischen Kontaktzeiten eingehalten wurden (Tabelle 1). Anpassungsrechnungen und Quantifizierung der erhaltenen

XPS-Spektren lieferten Rohdaten für die C-, S- und P-Oberflächenkonzentrationen. Aus diesen wurden auf der Basis von Modellrechnungen reale atomare Konzentrationen in den SAMs, deren Schichtdicke sowie Werte für die Oberflächenbedeckung mit Schwefel und Phosphor ermittelt.^[20] Eine vollständige ODT-Monoschicht auf einer Au[111]-Oberfläche entspricht einer Oberflächenbedeckung von $4.67 \times 10^{14} \text{ At cm}^{-2}$.^[21] Bei ODT-Tintenkonzentrationen von 0.8 und 2 mm wurden nach dem Bedrucken des Substrats Bedeckungsgrade der Goldoberfläche von etwa 70 bzw. 80% ermittelt, wobei der Bedeckungsgrad mit ODT nicht signifikant durch die ODPA in der Tintenlösung beeinflusst wurde. ODPA konnte dennoch als eine Verunreinigung in oder auf den gedruckten ODT-SAMs nachgewiesen werden. Die gefundenen Mengen an ODPA hingen hierbei von der Konzentration in der verwendeten Tintenlösung und dementsprechend im verwendeten Stempel ab. Bei gleichen ODT- und ODPA-Konzentrationen im Stempel wurde eine bevorzugte Abscheidung von ODT gegenüber ODPA beobachtet. Im Fall der Aluminiumsubstrate hingegen wurde ODPA mit einer sehr hohen Selektivität gegenüber ODT abgeschieden, wobei die Oberflächenbedeckung der Aluminiumsubstrate mit ODPA unabhängig von der ODT-Konzentration im Stempel war. Auf diesen Substraten konnte keinerlei ODT nachgewiesen werden.

Aus Anwendersicht ist die Korrosionsbeständigkeit der gedruckten SAMs besonders wichtig. Um diese zu prüfen, wurden Aluminiumstrukturen in einem alkalischen Wasserstoffperoxidbad entwickelt. Nach dem Bedrucken der Substrate mit reinen ODPA-Lösungen oder mit gemischten Tintenlösungen mit einer ODPA-Konzentration von nicht weniger als 10 mm wurden so praktisch identische Strukturen erhalten (Abbildung 3). Zwar kann bei allen Aluminiumsubstraten die erwartete Verbreiterung des bedruckten Gebietes um 0.4–0.6 μm aus der Größenzunahme der entwickelten Strukturen abgeleitet werden, allerdings erwies sich das Ausmaß der Verbreiterung als unabhängig von der ODT-Konzentration im Stempel (Tabelle 1).

Bedruckte Goldsubstrate wurden in einem alkalischen Thiosulfatbad entwickelt und ergaben eine Strukturqualität, die wie im Fall des Aluminiums unabhängig von der Gegenwart der zweiten Tintenkomponente war (Abbildung 3). Wie erwartet war die Verbreiterung der ODT-bedruckten Fläche auf Gold kleiner als die für ODPA auf Aluminium (Tabelle 1). Es ist bemerkenswert, dass die gleichzeitige Abscheidung von ODPA während des Druckens von ODT-SAMs auf Gold nicht nachweisbar deren Korrosionsbeständigkeit beeinflusste. Dies ist möglicherweise auf einen defektheilenden Einfluss zurückzuführen, ähnlich dem, der schon früher aliphatischen Alkoholen und Sulfonsäuren in maßgeschneiderten Ätzlösungen zugeschrieben wurde.^[10, 22]

Wir haben somit gezeigt, dass sich gemischte Lösungen aus aliphatischen Thiolen und Phosphonsäuren als Tinte für den µCP mit PDMS-Stempeln sowohl auf Münzmetallen als auch auf Metalloxiden eignen. In ersten Experimenten haben wir ähnlich erfolgreich Tintenmischungen aus 2-Alkyl-1,3-dithiolanen und Alkylsilylchloriden zur Strukturierung von Gold-, Aluminium- und Siliciumoxidoberflächen eingesetzt.^[12, 23] Wir erachten solche universell anwendbaren Tin-

Tabelle 1: Ergebnisse von XPS- und AFM-Analysen (Tapping-Modus) von Au- (Kontaktzeit: 15 s) und Al-Substraten (Kontaktzeit: 300 s), auf denen SAMs aus ODT und/oder ODPA mittels unstrukturierter (für XPS) oder oberflächenstrukturierter (für AFM) PDMS-Stempel abgeschieden wurden.^[a]

Metall	$c_{\text{Lösung}}(\text{ODT})$ [mM]	$c_{\text{Lösung}}(\text{ODPA})$ [mM]	d [nm]	XPS		AFM	
				[S] $\times 10^{-14}$ [at cm $^{-2}$]	[P] $\times 10^{-14}$ [at cm $^{-2}$]	L_{Linie} [μm]	L_{Quadrat} [μm]
Au	0	10	1.5	—	2.5	×	×
Au	2	0	2.6	3.9	—	3.8	10.0
Au	2	10	2.8	3.6	0.8	3.9	10.2
Au	0	15	2.2	—	3.2	×	×
Au	0.8	0	2.5	3.4	—	3.8	9.9
Au	0.8	15	2.9	3.3	2.4	3.8	10.0
Al	0	10	2.0	—	4.8	4.4	10.5
Al	2	0	0.4	0.2	—	×	×
Al	2	10	2.0	—	4.6	4.4	10.4
Al	0	15	2.2	—	5.0	4.5	10.6
Al	0.8	0	0.5	—	—	×	×
Al	0.8	15	2.1	—	4.6	4.5	10.7

[a] Die Stempel wurden mit Lösungen von ODT und/oder ODPA der angegebenen Konzentrationen in Ethanol beladen. [S] und [P] kennzeichnen die absolute Oberflächenbedeckung ($\pm 0.2 \times 10^{14}$ at cm $^{-2}$) mit Schwefel bzw. Phosphor, d kennzeichnet die gemittelte Schichtdicke, die auf der Basis von XPS-Analysen ermittelt wurde.^[20] Substrate für die AFM-Analyse wurden nach dem Kontaktdruck nasschemisch entwickelt. Die nominale Breite der analysierten Linien und Quadrate war $L_{\text{Linie}} = 3.80$ bzw. $L_{\text{Quadrat}} = 10.00$ μm. Die Messwerte haben eine Genauigkeit von ± 0.1 μm. — Wert unterhalb der Nachweisgrenze von 0.2×10^{14} at cm $^{-2}$; ×: keine Struktur.

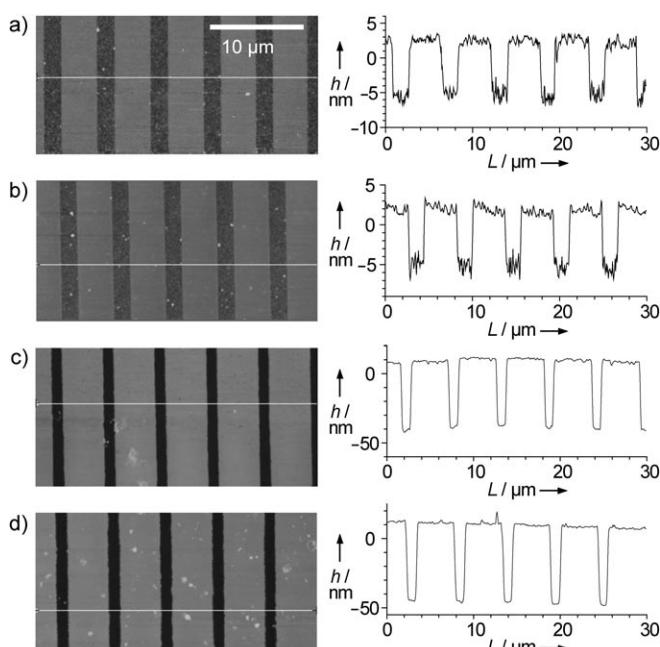


Abbildung 3: AFM-Aufnahmen (Tapping-Modus) und Strukturprofile von Au- (a und b, 10 nm Au) und Al-Substraten (c und d, 50 nm Al), die mittels μCP mit ODT (a), ODPA (c) oder gemischten Tinten (b und d) und eines anschließenden Ätzprozesses strukturiert wurden. Die hellen Gebiete entsprechen hervorstehenden Strukturelementen. Die nominale Breite der hervorstehenden Linienelemente ist 3.8 μm. Gemittelt über minimal zwei Substrate wurden Linienbreiten von (3.8 ± 0.1) μm (a), (3.9 ± 0.1) μm (b), (4.4 ± 0.1) μm (c) und (4.4 ± 0.1) μm (d) gemessen.

tenmischungen als besonders nützlich für das wiederholte Drucken mit einem einzigen Stempel auf unterschiedlichen

Oberflächenmaterialien oder einem Material in unterschiedlichen Modifikationen. Zudem kann das gleichzeitige Bedrucken unterschiedlicher Materialien auf einem einzelnen Substrat vorteilhaft sein, um ein Material besonders verlässlich zu strukturieren, indem die SAM bis auf die angrenzenden Materialien ausgedehnt wird.

Der Einsatz gemischter Tintenlösungen könnte sich selbst bei Schleuderverfahren oder ähnlichen Anwendungen als nützlich erweisen. Ein Beispiel hierfür ist die Versiegelung elektronischer Komponentenblöcke, bei der es auf eine gute Haftung der schützenden Materialschicht an verschiedene Bauteile ankommt. Eine weitere mögliche Anwendung ist die Oberflächenmodifizierung von Biosensoren oder anderen medizinischen Komponenten. Mikrofluidische Systeme haben häufig Innенwandstrukturen aus unterschiedlichen Materialien, die auf ähnliche Weise homogenisiert werden könnten. Dies macht deutlich, dass das Anwendungspotenzial universeller Tinten weit über das Gebiet des μCP hinausreicht.

Wir haben hier ein weichlithographisches Verfahren zur Strukturierung von sowohl Metall- (Gold) als auch Metall-oxidsubstraten (Aluminium) durch Mikrokontaktdruck mit einer gemischten Tintenlösung, gefolgt von einem nasschemischen Ätzprozess, vorgestellt. Der Prozess basiert auf der immanenten Selektivität der Übertragung nur bestimmter Moleküle der Tintenmischung vom Druckstempel auf das jeweilige Substratmaterial. Dieses Verfahren ist ein wichtiger Schritt hin zu einer besonders einfachen und universellen Strukturierungstechnik auf der Basis des Mikrokontakte-

Eingegangen am 24. Januar 2006
Online veröffentlicht am 31. Mai 2006

Stichwörter: Mikrokontakte-drucken · Monoschichten · Phosphonsäuren · Selbstorganisation · Thiole

- [1] B. D. Gates, Q. Xu, J. C. Love, D. B. Wolfe, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 339–372.
- [2] A. P. Quist, E. Pavlovic, S. Oscarsson, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 591–600.
- [3] R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss, *Prog. Surf. Sci.* **2004**, *75*, 1–68.
- [4] K. M. Choi, J. A. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4060–4061.
- [5] H.-W. Li, B. V. O. Muir, G. Fichert, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2003**, *19*, 1963–1965.

- [6] M. Leufgen, A. Lebib, T. Muck, U. Bass, V. Wagner, T. Borzenko, G. Schmidt, J. Geurts, L. W. Molenkamp, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1582–1584.
- [7] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing, P. Drzaic, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 4835–4840.
- [8] E. Delamarche, J. Vichiconti, S. A. Hall, M. Geissler, W. Graham, B. Michel, R. Nunes, *Langmuir* **2003**, *19*, 6567–6569.
- [9] M. M. J. Decré, R. Schneider, D. Burdinski, J. Schellekens, M. Saalmink, R. Dona, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2004**, *EXS-2*, 59–61.
- [10] D. Burdinski, H. J. A. Brans, M. M. J. Decré, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10786–10787.
- [11] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- [12] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438–6462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282–6304.
- [13] Y. Harada, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **2004**, *20*, 10878–10888.
- [14] I. L. Liakos, R. C. Newman, E. McAlpine, M. R. Alexander, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 347–354.
- [15] L. B. Goetting, T. Deng, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1999**, *15*, 1182–1191.
- [16] N. L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1997**, *13*, 3382–3391.
- [17] T. L. Breen, P. M. Fryer, R. W. Nunes, M. E. Rothwell, *Langmuir* **2002**, *18*, 194–197.
- [18] M. Geissler, H. Wolf, R. Stutz, E. Delamarche, U.-W. Grummt, B. Michel, A. Bietsch, *Langmuir* **2003**, *19*, 6301–6311.
- [19] R. B. A. Sharpe, D. Burdinski, J. Huskens, H. J. W. Zandvliet, D. N. Reinhoudt, B. Poelsema, *Langmuir* **2004**, *20*, 8646–8651.
- [20] C. van der Marel, M. Yildirim, H. R. Stapert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2005**, *23*, 1456–1470.
- [21] XRD-Experimente zeigten, dass die verwendeten Goldoberflächen eine [111]-Orientierung aufwiesen. Eine Oberflächendichte von $[S]_{\max} = 4.67 \times 10^{14} \text{ at cm}^{-2}$ auf einer ideal glatten Oberfläche entspricht einer Flächenbedeckung von 0.214 nm^2 pro Thiolat.
- [22] M. Geissler, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel, E. Delamarche, *Langmuir* **2002**, *18*, 2374–2377.
- [23] D. Burdinski (Philips Electronics N.V.), Patent Application, WO 049741, **2005**.