

Lokale, spitzeninduzierte Oxidation von selbstorganisierten Monoschichten: Schablonen für die Herstellung funktionaler Nanostrukturen

Daan Wouters, Stephanie Hoeppener und Ulrich S. Schubert*

Monoschichten · Nanostrukturen · Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren · Selbstorganisation

Professor George R. Newkome
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die lokale Oxidation von selbstorganisierten Monoschichten mithilfe von Rastersonden ist eine neue, vielversprechende Methode, um Strukturen mit einer Präzision im Nanometermaßstab zu generieren. Damit wird eine schrittweise, gesteuerte Herstellung von komplexen Strukturen möglich, wobei die hohe chemische Stabilität von selbstorganisierten Monoschichten genutzt wird. Die so hergestellten Oberflächenstrukturen können (z. B. durch den nachfolgenden Aufbau weiterer Schichten und/oder durch Anwendung weiterer Oberflächenreaktionen) zur gezielten Herstellung funktionaler Bauelemente verwendet werden.

1. Einleitung

Die Synthese nanoskaliger funktionaler Komponenten, z. B. Nanopartikel oder supramolekulare Aggregate, ist eine der wichtigsten Entwicklungen in der Nanotechnologie.^[1,2] Letztlich hängt eine erfolgreiche Verwendung dieser Materialien mit ihren neuartigen Eigenschaften jedoch davon ab, wie sie in komplexere Systeme eingebunden werden können. In der Natur ist die Integration hocheffizienter Strukturen mit einer Größe von einigen Nanometern weit verbreitet. Diese Vorbilder aus der Natur haben wegen ihres energie- und materialeffizienten Aufbaus Wissenschaftler und Ingenieure aus dem Bereich der Chemie, der (Mikro-)Biologie und der Physik dazu inspiriert, komplexe synthetische Komponenten

zu entwickeln, die auf dem gleichen stufenweisen Konstruktionsmodell beruhen.

In der aktuellen Forschung kommen zwei Herstellungsverfahren zum Einsatz: Beim Top-Down-Ansatz

werden bekannte (optische) Strukturierungsverfahren genutzt, um die Größe der Komponenten zu verkleinern und damit ihre Effizienz zu steigern. So hergestellte Strukturen weisen meist topographische Details auf und bestehen aus verschiedenen Materialien. Mit dieser Methode konnte bislang jedoch keine ausreichende Integration von nanoskaligen Materialien erreicht werden. Beim Bottom-Up-Ansatz werden kleine Moleküle als Bausteine verwendet, um größere, komplexe Strukturen aufzubauen. Hier kann die supramolekulare Chemie einen wichtigen Beitrag leisten; dem Beispiel der Natur folgend, werden schwache Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken-, ionische und/oder Metall-Ligand-Wechselwirkungen genauso wie die Kombination kovalenter und nichtkovaler Bindungen genutzt.^[3,4]

Zwar eignen sich beide Strategien, um komplexe Nanostrukturen herzustellen, eine Kombination beider Methoden würde allerdings wesentliche Vorteile, z. B. bei der Entwicklung von Sensoren, mit sich bringen. Mit dem Bottom-Up-Ansatz kann dabei die notwendige chemische oder biologische Aktivität der Struktur realisiert werden, und mit dem Top-Down-Ansatz werden diese funktionalen Einheiten an bestimmten Positionen auf einem Substrat angebunden. Diese Kombination ermöglicht die Herstellung vielfältiger maßgeschneideter Nanostrukturen mit hoher Präzision und Reproduzierbarkeit. Dieses kombinierte Verfahren, bei dem die chemische Funktionalisierung eine wichtige Rolle spielt, bietet gegenüber reinen Strukturierungsverfahren zahlreiche Vorteile, die auf der Tatsache beruhen, dass es wesentlich flexibler als der reine Bottom-Up-Ansatz ist und zudem

[*] Dr. D. Wouters, Dr. S. Hoeppener, Prof. Dr. U. S. Schubert
Laboratory of Macromolecular Chemistry and Nanoscience
Eindhoven University of Technology
5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Fax: (+31) 49-247-4186
E-Mail: u.s.schubert@tue.nl
Dr. S. Hoeppener, Prof. Dr. U. S. Schubert
Center for Nanoscience (CeNS)
Ludwigs-Maximilians-Universität München
Amalienstraße 54, 80799 (Deutschland)
Prof. Dr. U. S. Schubert
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Humboldtstraße 10, 07743 Jena (Deutschland)

Funktionen auf der Oberfläche zur Verfügung stellt (z.B. maßgeschneiderte Bindungsstellen), die spezifische Wechselwirkungen eingehen können. Die Integration funktioneller Gruppen in Nanostrukturen erfordert die Entwicklung einer Methode, die eine Reihe von Voraussetzungen erfüllen muss, um den Fabrikationsprozess flexibel genug zu gestalten, damit eine große Bandbreite von Strukturen hergestellt werden kann. Wünschenswerte Eigenschaften, wie etwa Stabilität, Kompatibilität mit chemischen oder biologischen Funktionen, Spezifität der Wechselwirkung, eine hohe laterale Auflösung und breite Anwendbarkeit, müssen berücksichtigt werden, wenn ein konkurrenzfähiger Fabrikationsprozess entwickelt werden soll.

2. Neue Entwicklungen in der elektrochemischen Rastersondenlithographie

Rastersonden-Lithographietechniken erfüllen viele der genannten Bedingungen. Rastersondenmikroskope (SPM) sind in der Lage, Materie auf der Nanometerskala zu manipulieren, z.B. Thiolmonoschichten.^[5-8] Die Dip-Pen-Lithographie,^[9,10] bei der Thiolmonoschichten zur Erzeugung von Oberflächenstrukturen verwendet werden, ist eines der populärsten Verfahren, um ein Substrat lokal auf der Nanometerebene zu funktionalisieren. Außer zur lokalen Anlagerung von Materialien kann ein Rastersondenmikroskop auch verwendet werden, um Material örtlich zu entfernen oder zu modifizieren. Zum Beispiel wird bei der Dynamic-Plow-Lithographie die Rasterkraftmikroskopspitze mit großer Kraft auf ein Substrat gedrückt, was zur gezielten Bildung von Vertiefungen oder Kratzern führt, beispielsweise in dünnen Polymerfilmen auf Siliciumsubstraten.^[11,12] Die so hergestellten Strukturen lassen sich mithilfe herkömmlicher Siliciumverfahrenstechniken weiterverarbeiten. Ein weiteres Beispiel ist das auf dem gleichen Prinzip basierende Nanoshaving-Verfahren, bei dem lokal Thiomoleküle aus einer dicht gepackten Monoschicht auf Goldsubstraten entfernt werden.^[13]

Kolb und Simeone^[14] entwickelten ein Verfahren, das die positionsspezifische Abscheidung von Metallclustern nutzt. Dabei wird an die Spitze eines Rastertunnelmikroskops ein Potential angelegt, das weniger negativ ist als das erforderliche Potential für eine großflächige Abscheidung der Metallionen aus der Lösung. Dies sorgt für eine kontinuierliche Beladung der Spitze mit Metallionen. Bei der Annäherung der Rastertunnelspitze an die Oberfläche kommt es zur Bildung einer schmalen Metallbrücke zwischen der Spitze und der Oberfläche. Wenn die Spitze zurückgezogen wird und die Metallbrücke bricht, werden kleine Partikel auf der Oberfläche gebildet. Dieser Prozess ist schnell, hochgradig reproduzierbar und kann mit einer Vielzahl von Ionen auf verschiedenen Substraten angewendet werden.

Das Anlegen von Spannungen an die Spitze eines Rasterkraftmikroskops ist für eine Reihe von anderen Oberflächenstrukturierungsverfahren genutzt worden und hat damit die Einsatzmöglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie für die Nanostrukturierung stark erweitert. Zu diesen Verfahren zählen die Anodenreaktion von Silicium sowie die span-



Daan Wouters studierte chemische Technologie (1995–2000) an der TU Eindhoven. In dieser Zeit arbeitete er vier Monate bei DSM Desotech (Elgin, USA) an einem Projekt, das sich mit UV-härtbaren Lacken befasste. Im Jahr 2000 begann er seine Doktorarbeit im Laboratory of Macromolecular Chemistry and Nanoscience unter der Anleitung von U. S. Schubert, wo er 2005 promovierte. Er setzte seine Arbeit in derselben Arbeitsgruppe als Postdoktorand fort, bis er 2008 als Projektleiter an das Holst Centrum in Eindhoven wechselte.



Stephanie Hoeppner studierte Physik an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, wo sie 2001 bei H. Fuchs und L. Chi promovierte. Nach ihrer Doktorarbeit wechselte sie als Minerva-Stipendiatin in die Forschungsgruppe von J. Sagiv an das Weizmann-Institut (Rehovot, Israel). Seit 2003 arbeitet sie als Projektleiter für Nanolithographie in der Arbeitsgruppe von U. S. Schubert an der TU Eindhoven. Ihre Hauptforschungsinteressen liegen im Bereich der chemischen Oberflächenstrukturierung, selbstorganisierten Monoschichten, Oberflächenchemie und Rastersondenmethoden.



Ulrich S. Schubert studierte Chemie und Biochemie an den Universitäten Frankfurt und Bayreuth sowie an der Virginia Commonwealth University (Richmond, USA). Seine Doktorarbeit fertigte er bei C. D. Eisenbach (Bayreuth) und G. R. Newkome (Florida, USA) an. Nach seiner Promotion 1995 war er Postdoktorand bei J.-M. Lehn an der Université de Strasbourg. 1999 habilitierte er bei O. Nuyken (TU München). 1999–2000 war er mit der Vertretung einer Professur am CeNS der LMU München beauftragt, bevor er im Juni 2000 Professor an

der TU Eindhoven wurde. Seit 2003 ist er auch im Dutch Polymer Institute tätig. Seit 2007 ist er Lehrstuhlinhaber an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und Teilzeitprofessor an der TU Eindhoven.

nungsinduzierte lokale Abscheidung oder Desorption von Material. Dabei werden zum Teil auch selbstorganisierte Monoschichten verwendet. Die direkte chemische Funktionalisierung der Monoschichten kann z.B. durch Polymerisation, Endgruppenfunktionalisierung oder durch die Abspaltung von Schutzgruppen innerhalb der Monoschicht erreicht werden. Die lokale Oxidation von Silicium zu Siliciumoxid^[15] ist kompatibel zu herkömmlichen Verfahren der Siliciumstrukturierung, da die entstehenden Siliciumoxidmuster durch nachfolgende nasschemische Ätzverfahren selektiv in dreidimensionale Oberflächenstrukturen überführt werden können.^[16,17] Derartige Strukturen enthalten allerdings keine funktionellen Gruppen, die Wechselwirkungen eingehen können. Hier kann die Verwendung von selbstorganisierten Monoschichten einen entscheidenden Vorteil bringen. Sie können als Alternative zu (Foto-)Lacken eingesetzt werden^[18,19] und können eine wichtige Rolle bei der Manipulation von Oberflächeneigenschaften spielen; sie lassen sich beispielsweise dazu verwenden, die Bildung eines stabilen

Wassermeniskus und damit die erreichbare Auflösung von Oxidationsprozessen zu steuern.^[20,21]

1999 wurde von Sagiv et al. ein neues Konzept vorgeschlagen, das auf Spannungspulse setzt, die an eine leitfähige Rasterkraftmikroskopspitze angelegt werden, um lokal eine elektrochemische Umwandlung exponierter funktioneller Gruppen einer Monoschicht zu erreichen. Auf diese Weise lässt sich eine Oberfläche direkt mit chemischer Funktion versehen. Legte der erste Bericht den Schwerpunkt noch auf die chemische Strukturierung von Nonadecyltrichlorsilan-(NTS-)Monoschichten, die Vinylgruppen enthielten,^[22] so erwies sich schon wenig später, dass auch unreaktives *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf diese Weise strukturiert werden kann.^[23] Die erreichbare laterale Auflösung dieser elektrochemischen Strukturierung, die auch als „konstruktive Nanolithographie“ eingeführt wurde, liegt unter 10 nm.^[23] Die chemische Oxidation der funktionellen Gruppen an der Oberfläche wurde durch FT-IR-Untersuchungen auf makroskopischen Substraten nachgewiesen, die mithilfe eines Kupfergitters elektrooxidiert wurden. Diese Untersuchungen zeigten, dass a) durch die Oxidation Säuregruppen gebildet werden und b) die Monoschichten während der Oxidation nicht zerstört werden. Als ein weiterer indirekter Nachweis für die Umwandlung der Methylgruppen in Säuregruppen (Abbildung 1a) wurde die Reaktivität der entstandenen Strukturen mit Aminen angeführt. Darüber hinaus konnte demonstriert werden, dass Substrate, die mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskopiegitters oxidiert wurden, eine detailgetreue Kopie des verwendeten Kupfergitters auf ihrer Oberfläche zeigen. Diese Methode ermöglicht die parallele Strukturierung von großen Oberflächenbereichen in einem einzigen Oxidationsschritt.^[24]

Die Möglichkeiten zur chemischen Charakterisierung von Nanostrukturen sind sehr begrenzt. Zu einem gewissen Grad kann die Lateralrastermikroskopie verwendet werden, um indirekt Informationen über die mit der Elektrooxidation verbundene nanoskalige Änderung von Oberflächeneigenschaften zu erhalten.^[23] Das Verhalten von hydrophoben OTS-Monoschichten ändert sich bei der elektrochemischen Oxidation stark, da sich dabei hydrophile Säuregruppen bilden. Der an diesen Bereichen adsorbierte Wasserfilm führt zu höheren Reibungswiderständen, die auf die sich im Kontaktmodus bewegende Rasterspitze wirken. Diese führen zu einem sichtbaren Kontrast im Reibungssignal, der ein guter Indikator für die erfolgreiche Oxidation ist. Allerdings entstehen bei dieser Messmethode häufig Artefakte, die aus der Kopplung der lateralen und der attraktiven Kräfte, die auf die Spitze wirken, resultieren.^[25,26] Praktisch bedeutet dies, dass außer dem erwarteten Kontrast in den Lateralrastermessungen auch ein topographischer Kontrast in den oxidierten Bereichen beobachtet wird. Dieser topographische Kontrast ist abhängig von der Rasterrichtung, was als starkes Indiz gewertet werden kann, dass hauptsächlich Lateralkräfte Ursache für den beobachteten Kontrast sind. Diese Interpretation wird durch modulierte Lateralrastermessungen gestützt,^[26] die zeigen, dass kein topographischer Kontrast im Bereich der oxidierten Strukturen auftritt, wenn die Spitze im Scherkraftmodus über die Oberfläche geführt wird, wodurch die richtungsabhängigen Artefakte gemittelt werden.

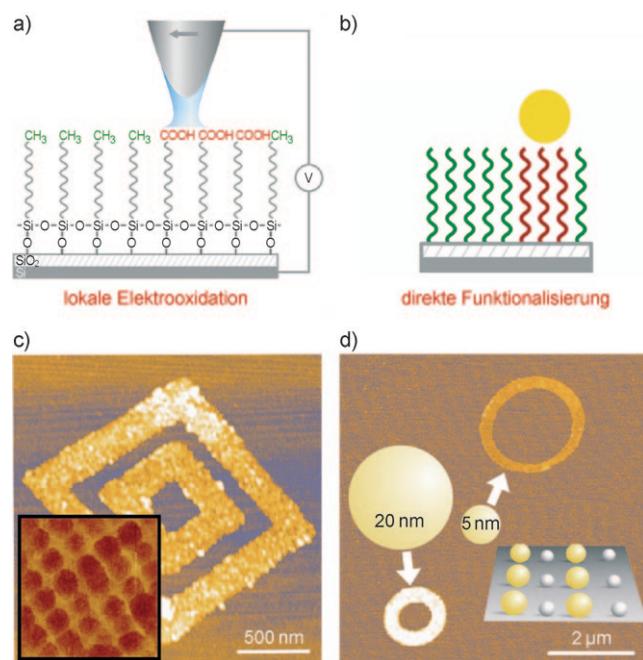


Abbildung 1. a) Die lokale Elektrooxidation von *n*-Octadecyltrichlorsilan-Monoschichten auf Siliziumsubstraten liefert Carbonsäuregruppen, die b) für die direkte Anbindung von funktionellen Materialien (gelber Kreis) verwendet werden können (rot: COOH-funktionalisierte Monoschicht, grün: nichtfunktionalisierte Monoschicht). Beispiele umfassen z. B. c) die Rasterkraftmikroskopieaufnahme der in situ hergestellten magnetischen Eisennanopartikel auf einem Punktraster [die magnetische Rasterkraftmikroskopieaufnahme (Einschub) zeigt die magnetische Ausrichtung der individuellen Partikel in einem angelegten externen Magnetfeld] oder d) die Anbindung von verschiedenen positiv geladenen Nanopartikeln auf den negativ geladenen Säuregruppen. Das Hintergrundbild zeigt eine SFM-Aufnahme von 20 und 5 nm großen Goldpartikeln, die in einem sequenziellen Anbindungsprozess nebeneinander angeordnet wurden. Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Auf Grundlage dieser Beobachtungen konnten die Parameter für eine erfolgreiche Elektrooxidation von OTS-Monoschichten bestimmt werden.^[26] Abbildung 2a zeigt die Abhängigkeit der Oxidationszeit von der angelegten Spitzenspannung. Es wird deutlich, dass die Elektrooxidation der Monoschicht, und damit die Bildung von Säuregruppen, nur in einem relativ kleinen Wertebereich abläuft (mittlerer Bereich im Bild). Außerhalb dieses Bereiches findet entweder keine Modifizierung der Oberfläche statt (rechts im Bild), oder die Monoschicht wird lokal zerstört (links im Bild), wobei nachfolgend die Bildung von Siliziumoxidstrukturen den Oxidationsprozess dominieren.

Zusätzliche Parameter, die den Oxidationsprozess beeinflussen, sind neben der angelegten Spannung die Luftfeuchtigkeit und das verwendete Spitzensmaterial. Bereits früh wurde die starke Abhängigkeit des Oxidationsprozesses von der Bildung eines stabilen Wassermeniskus erkannt. Bei Kontrollexperimenten in trockener Atmosphäre wurde keine Elektrooxidation der Monoschichten beobachtet.^[22] Weitere Hinweise auf die Rolle des Wassermeniskus konnten bei einer Reihe von Versuchen gefunden werden, bei denen die elektrochemische Oxidation der Monoschicht mit einem flachen

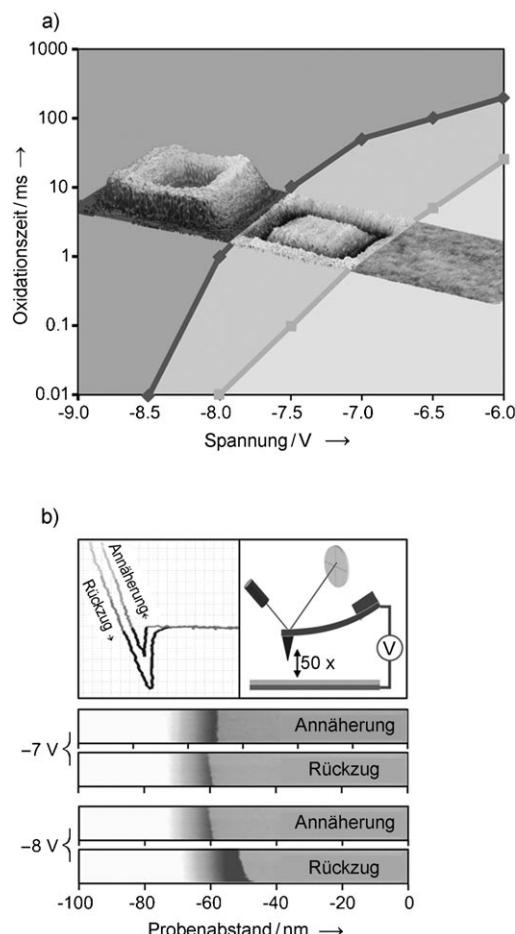


Abbildung 2. a) Die lokale Elektrooxidation von *n*-Octadecyltrichlorsilan-Monoschichten auf Siliciumsubstraten führt nur innerhalb eines eingeschränkten Spannungs- und Oxidationszeitbereiches zur Bildung von Carbonsäuregruppen (mittlerer Bereich in der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme). b) Rasterkraftspektroskopische Messungen können wichtige Informationen über den Oxidationsprozess liefern. Der Oxidationsprozess kann mithilfe von Kraft-Abstands-Kurven untersucht werden, wobei unterschiedliche Spannungen an die Spitze angelegt werden. Aufgrund der lokalen Oxidation der Monoschicht ändern sich die so genannten „snap-in“- und „snap-out“-Punkte der entsprechenden Kraft-Abstands-Kurven.

Stempel durchgeführt wurde, der lediglich hydrophile und hydrophobe Oberflächenbereiche aufwies. Die erfolgreiche direkte Übertragung von hydrophilen, elektrooxidierten Oberflächenbereichen auf eine OTS-Monoschicht durch einen weiteren Elektrooxidationsschritt^[27] lässt darauf schließen, dass die sich bildenden Wassermenisken von maßgeblicher Bedeutung für den elektrochemischen Oxidationsprozess sind.

Die massiven Änderungen der Oberflächeneigenschaften, die im Zuge der Elektrooxidation auftreten, lassen sich auch nutzen, um die Vorgänge *in situ* zu verfolgen. Dabei wird eine kontinuierliche Abfolge von Kraft-Abstands-Kurven aufgenommen, während die zur Oxidation notwendige Spannung an die Spitze angelegt wird (Abbildung 2b).^[28] Damit wird eine Analyse der Benetzungseigenschaften der modifizierten Oberflächenposition während des Oxidationsprozesses möglich. Die Änderungen der Adhäsion während der Oxidation

wurden ausgewertet, wobei ein schneller Übergang von der Oxidation zur Zerstörung der Monoschicht sowie das nachfolgende Wachstum von Siliciumoxid beobachtet wurden.

Pignataro et al. untersuchten den Oxidationsprozess mit der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS),^[29] wobei sie selbstorganisierte Monoschichten auf Wasserstoff-substituierten Substraten einsetzten. Sie beobachteten die Entstehung eines Reibungskontrastes für positive wie auch für negative Spannungen; ein stärkerer Kontrast wird jedoch für negative Spitzenspannungen beobachtet. TOF-SIMS-Untersuchungen belegten das Vorhandensein von C_xH_yO - und C_xH_yN -Gruppen innerhalb der elektrooxidierten Bereiche. Dies wurde durch die Entstehung von polaren, organischen Substanzen während der elektrochemischen Oxidation erklärt; vorgeschlagen wurde die Bildung von CHO-Gruppen. Eine wichtige Rolle bei dieser Reaktion spielen reaktive, sauerstoffreiche Radikale, die an der Grenzfläche zwischen Spitze und Oberfläche entstehen. Auch Hinweise auf die Beteiligung von aktivierten Kohlenstoffatomen und stickstoffhaltigen Verbindungen im Reaktionsraum wurden gefunden. Es war jedoch bislang nicht möglich, den genauen Oxidationsmechanismus aufzuklären.

3. Chemisch aktive Oberflächenstrukturen für Funktionalisierungsreaktionen

Die elektrooxidative Lithographie ist eine vielseitige Technik zur Herstellung chemisch strukturierter Oberflächen im Nano- und Mikrometerbereich, die für weitere Funktionalisierungsschritte verwendet werden können. Die lokale Präparation von funktionellen Oberflächengruppen ist von großem Interesse, da diese Gruppen entweder direkt in chemischen Reaktionen eingesetzt werden können oder genutzt werden können, um eine Vielzahl von Nanomaterialien anzubinden und in vorherbestimmten Bereichen zu stabilisieren. Mithilfe der Oberflächenstrukturen lassen sich so (funktionale) Nanostrukturen herstellen. Zur Fixierung der Nanoobjekte sind praktisch alle Arten von Wechselwirkungen nutzbar.

Die Strukturen können entweder durch direktes Anbinden von Materialien oder durch den Aufbau von Mehrschichtsystemen funktionalisiert werden; zusätzlich bietet sich die Möglichkeit einer Endgruppenmodifizierung durch chemische Oberflächenreaktionen.^[23,30] Zu den Anwendungsmöglichkeiten zählen die Untersuchung der Benetzungseigenschaften von Alkoholen auf nanostrukturierten Linien^[31] sowie die Steuerung der Anlagerung von Metallionen durch unterschiedliche Benetzbarkeit der Oberfläche.^[32] Abbildung 1 zeigt zwei Beispiele, die das Potenzial der chemischen Oberflächenstrukturierung dokumentieren und bei denen die elektrooxidierten Oberflächenstrukturen verwendet werden, um die lokale Anlagerung von Nanopartikeln zu steuern. Abbildung 1c illustriert ein Beispiel für die so genannte *In-situ*-Synthese, bei der Nanopartikel auf einer Oberflächenschablone hergestellt werden. Einzelne Eisen-oxid-Nanopartikel können in einem zweistufigen Prozess synthetisiert werden, der mit der Anlagerung von Eisenionen aus einer wässrigen Lösung von Eisen(II)-acetat auf der hy-

drophilen Oberflächenstruktur beginnt, die anschließend mit Hydrazindampf zu Eisen(0) reduziert werden und nachfolgend oxidiert.^[33] Die magnetischen Eigenschaften dieser Partikel wurden durch magnetische Rasterkraftmikroskopie untersucht; durch Anlegen eines externen magnetischen Feldes und vergleichende Messungen ohne Feld wurde nachgewiesen, dass die Partikel superparamagnetisch sind.

Auch fertige, positiv geladene Nanopartikel können auf die säurefunktionalisierten Oberflächenstrukturen aufgebracht werden. Diese Ex-situ-Anbindung nutzt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Schablone und Nanopartikel, um eine selektive Bindung zu erreichen. Die Partikel binden dabei mit hoher Genauigkeit und hoher Selektivität ausschließlich auf den oxidierten Bereichen. Weitere Beispiele für diese Art der Funktionalisierung bestehen in der gesteuerten Immobilisierung von Eisen-Nanopartikeln,^[25] stabilisierten CdSe/ZnS-Nanopartikeln^[34] sowie Goldnanopartikeln.^[35] Strukturen aus mehreren verschiedenen Nanopartikeln, z. B. aus Goldnanopartikeln verschiedener Größe, können mithilfe eines mehrstufigen Strukturierungs- und Anbindungsprozesses hergestellt werden (Abbildung 1d).^[36] Dieses Verfahren ist ein wichtiger Schritt zum Aufbau nanoelektronischer Bauelemente. Durch das stufenweise Aufbauprinzip können verschiedene Materialien miteinander kombiniert und gezielt in komplexere Strukturen eingebaut werden.

Der Anwendungsbereich von Oberflächenschablonen kann erheblich erweitert werden, wenn man durch lokale Selbstorganisation von molekularen Bausteinen maßgeschneiderte Bindungsstellen einführt. Dabei dienen Carbonsäuregruppen der Schablonen als Grundlage für den Aufbau eines molekularen Schichtsystems. Silanmoleküle spielen hier eine besondere Rolle, da sie stabile Schichten auf den erzeugten Strukturen bilden.^[23] Beispielsweise können vinylfunktionalisierte NTS-Moleküle durch eine photochemische Reaktion ihrer Vinylgruppen Amin- und Thiolfunktionen bereitstellen. Diese funktionellen Gruppen können nachfolgend verwendet werden, um z. B. Au₅₅-Nanocluster^[37] oder Goldkolloide (Abbildung 3b) anzubinden.^[38] Auf diese Weise lassen sich auch leitfähige Nanodrähte herstellen, etwa durch Metallisierung von thiolfunktionalisierten Oberflächenstrukturen.^[30] Außer NTS können auch kommerziell erhältliche Silane eingesetzt werden. Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) ist vielseitig verwendbar und kann z. B. negativ geladene Nanopartikel lokal anbinden.^[39] Käufliche Silane bieten vielfältige Möglichkeiten zur Stabilisierung von Substanzen, liefern allerdings nur wenig geordnete Silanschichten. 11-Bromundecyltrichlorsilane können verwendet werden, um eine kontrollierte ATRP (atom transfer radical polymerization) zu initiieren, die auf der Schablone beginnt und in deren Verlauf strukturierte Polymerbürsten entstehen, die auch aus Blockcopolymeren bestehen können (Abbildung 3c).^[40] Bromterminierte Schichten auf Oberflächenschablonen können in azidfunktionalisierte Strukturen überführt werden, welche die Möglichkeit zur Cycloaddition von Alkinen bieten (Abbildung 3d).^[41] Diese auch als „Klickchemie“^[42] bekannte Methode ermöglicht es, Moleküle mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen^[43,44] oder funktioneller Einheiten, z. B. Farbstoffe,^[45] auf dem Substrat anzubinden.

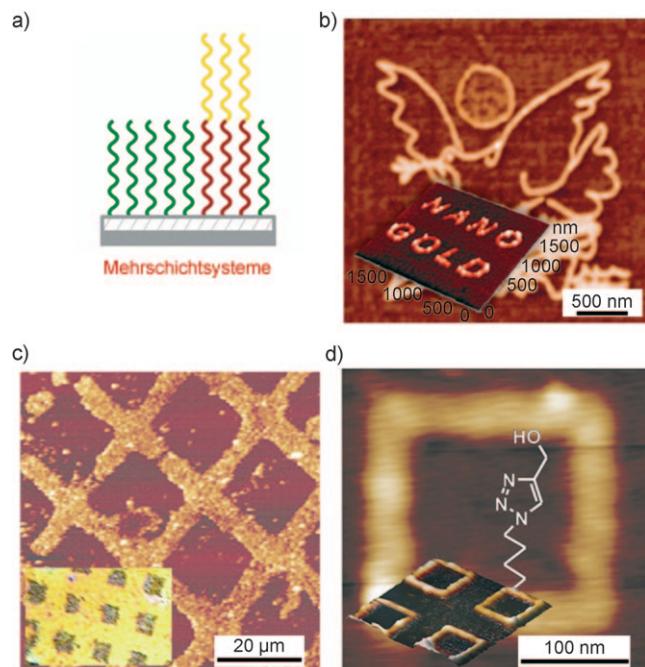


Abbildung 3. a) Funktionalisierte Oberflächenstrukturen können eingesetzt werden, um lokal unterschiedliche Monoschichten anzubinden. b) Diese ermöglichen die Einführung einer Vielzahl von verschiedenen funktionellen Gruppen, die z. B. verwendet werden können, um negativ geladene Nanopartikel wie Au₅₅-Cluster auf den Carbonsäureschablonen anzubinden. Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Goldpartikel mit Genehmigung der American Chemical Society. c) Der Aufbau einer 11-Bromundecyltrichlorsilan-Monoschicht auf strukturierten Monoschichtschablonen ermöglicht eine Nutzung dieser Strukturen als Initiatoren für ATRP-Polymerisationen. Die rasterkraftmikroskopische Aufnahme zeigt Polystyrolbürsten, die auf der Schablone strukturell wachsen. d) Solche Schablonen können auch verwendet werden, um z. B. Propargylalkohol über eine „Klickreaktion“ mit einem Azid an eine Oberflächenstruktur anzubinden, wie in der SFM-Aufnahme dargestellt.

Mit dem gezielten Aufbau von Mehrschichtsystemen und der Integration von maßgeschneiderten Oberflächenfunktionen lassen sich die Eigenschaften der Strukturen auf Oberflächen steuern. Weiterhin erlaubt die chemische Strukturierung von Substraten ein hohes Maß an Selektivität, die die Adressierbarkeit der modifizierten Bereiche gewährleistet, wodurch der Aufbau funktionaler Nanostrukturen möglich wird.

Basnar et al. haben Tyramin als Baustein verwendet, um Catechole auf den Oberflächenstrukturen bereitzustellen. Diese werden durch eine Tyrosinase-katalysierte Oxidation des Tyramins hergestellt. Die Catechole können verwendet werden, um Borsäure-funktionalisierte Goldnanopartikel und magnetische Nanopartikel zu binden.^[46] Ocko et al. kombinierten die elektrochemische Oxidation mit Dip-Pen-Nanolithographie. Die Oxidation erfolgte dabei mit einer zusätzlich mit Molekülen beladenen Spitze. Die Autoren schlagen die Verwendung von quartären Ammoniumsalzen oder Mercaptopropyltrimethoxysilanen (MPTMS) vor. Während des Oxidationsprozesses der OTS-Monoschicht werden diese Moleküle auf die Oberfläche transferiert, was dazu führt, dass ein sichtbarer Kontrast in der Oberflächen topographie beobachtet werden kann. Die Proben wurden

mit dynamischer Rasterkraftmikroskopie untersucht.^[47] Im Falle der MPTMS-Überstrukturen wurde die selektive Anbindung von Goldnanopartikeln demonstriert.

4. Alternative Methoden zur Herstellung von funktionalisierten Oberflächenstrukturen

Andere Beispiele für elektrochemische Strukturierungsverfahren, die das Ziel verfolgen, chemisch modifizierte Oberflächenbereiche zu schaffen, nutzen alternative Monoschichten. Beispiele sind z. B. Aminmonoschichten, die mit α,α -Dimethyl-3,5-dimethoxybenzyloxycarbonyl(DDZ)-Gruppen geschützt sind.^[48] Fresco et al. nehmen an, dass die ionische Reaktion bei der Abspaltung der DDZ-Gruppen die Folge einer heterolytischen Bindungsspaltung ist, die von einer Eliminierung der Carbokationen begleitet wird. Im Verlauf dieser Reaktion bilden sich unter Einfluss des hohen elektrischen Feldes, das durch die Spitze erzeugt wird, 3,5-Dimethoxy- α -methylstyrol, Kohlendioxid und ein primäres Amin. Die Abspaltung der Schutzgruppe wurde indirekt durch lokale Anbindung von Dendrimeren nachgewiesen. Es können auch noch andere geschützte Silane eingesetzt werden. Die lokale Oxidation dieser Monoschichten erfolgt über die Abspaltung der Schutzgruppen, wodurch z. B. zuvor maskierte Thiolfunktionen freigelegt werden.^[49] Diese Gruppen eignen sich zur lokalen Anbindung von Goldnanopartikeln (Abbildung 4).

Alternativ lassen sich auch Polymerfilme zur lokalen Modifizierung verwenden. Chang et al. nutzten Metallschablonen zur Strukturierung eines dünnen Poly(*N*-Boc-2-aminoethylmethacrylat)-Films (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl) auf einem leitfähigen Goldsubstrat durch eine lokal angelegte Spannung.^[50] Während des elektrolithographischen Schrittes werden Säurereste innerhalb des Polymerfilms gebildet. In einem nachfolgenden Ausheizschritt werden die Boc-Gruppen unter dem Einfluss der Säure von den Aminogruppen abgespalten, wodurch aminoterminierte Bereiche entstehen. Mithilfe dieser Schablonen wurde lokal ein fluoreszierender Biotin-Streptavidin-Komplex angebunden. Die laterale Auflösung dieses Verfahrens liegt bei ca. 300 nm. Der vorgeschaltete Schutz der Aminogruppen durch Boc-Gruppen auf der gesamten Oberfläche ist notwendig, um unerwünschte Kupplungsreaktionen in nachfolgenden Reaktionsschritten zu verhindern und so die selektive Ausführung von Reaktionen zu ermöglichen. Jegadesan et al. verwendeten eine Rasterkraftmikroskopspitze, um leitfähige Nanostrukturen aus Polycarbazolen zu erzeugen. Dabei wurde die elektrochemische Polymerisation eines dünnen Poly(vinylcarbazol)- und Carbazolmonomerfilms genutzt (Abbildung 5).^[51] So konnte die direkte Herstellung von leitfähigen Strukturen auf Filmen, die durch Schleuderbeschichtung hergestellt wurden, demonstriert werden.

Jang et al. erweiterten dieses Verfahren auch auf nicht leitfähige Substrate, indem sie mithilfe eines oxidativen Vernetzungsprozesses lokal leitfähige Polymerstrukturen herstellten.^[52,53] Hierbei wird eine Schicht nicht leitfähiger Moleküle in Kontakt mit einer Rasterkraftmikroskopspitze gebracht. Das Anlegen einer geeigneten Spannung führt zur

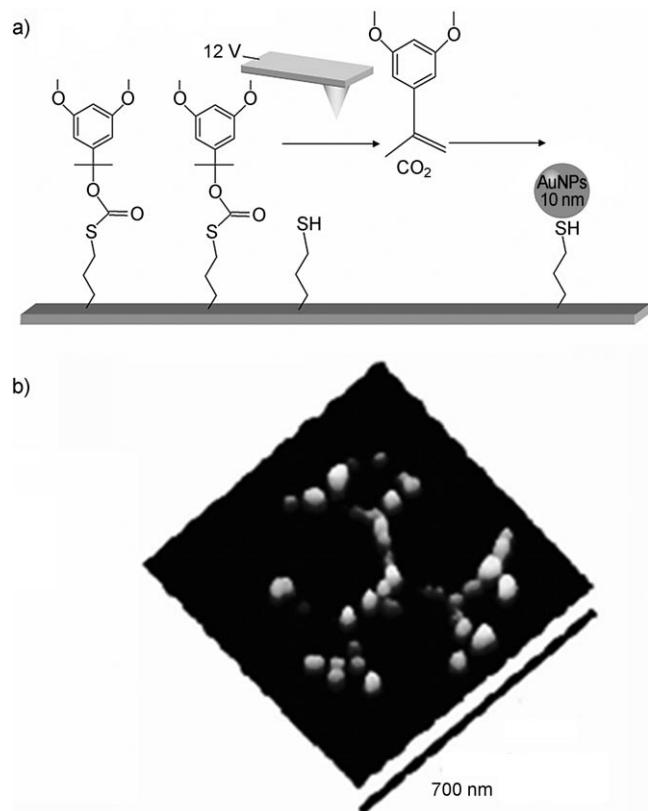


Abbildung 4. a) Bindungsspaltung einer DZZ-geschützten Monoschicht. Die Entschützung durch elektrochemische Lithographie führt zu Oberflächenstrukturen, die frei zugängliche Thiolfunktionen aufweisen. Diese können verwendet werden, um 10 nm große Goldnanopartikel lokal zu stabilisieren. b) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von Goldnanopartikeln auf einer entschützten Oberflächenstruktur. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society.

Vernetzung der Moleküle und zur Bildung eines leitfähigen Polymerfilms. Dieses Verfahren funktioniert unabhängig vom gewählten Substrat. Die Umwandlung erfolgt annähernd vollständig. Damit steht eine relativ einfache, aber hocheffiziente Methode für die Herstellung leitfähiger Strukturen zur Verfügung.

Chemische Modifizierungen von Monoschichten können jedoch nicht nur durch das Anlegen von Spannungen erreicht werden – als Alternativen bieten sich sowohl katalytische als auch photochemische Reaktionen an. Zum Beispiel kann die optische Nahfeldmikroskopie (near field scanning optical microscopy, NSOM) für die Lithographie genutzt werden.^[54] Leggett et al. haben ein optisches Nahfeld-Lithographie-Verfahren entwickelt, das mit UV-Licht arbeitet, um selbst-organisierte Monoschichten auf Gold lokal zu oxidieren. Dabei werden ursprünglich in der Monoschicht vorhandene Thiole zu Thiolaten oxidiert, wobei die Moleküle von der Oberfläche desorbiert. Die so freigelegten Goldbereiche können beispielsweise für die Anbindung anderer Moleküle verwendet werden (Abbildung 6a).^[55,56] Das Verfahren beruht auf einem NSOM-Aufbau, der mit einem UV-Laser betrieben wird, und kann eine laterale Auflösung der chemisch modifizierten Bereiche von <100 nm erreichen. Weitere

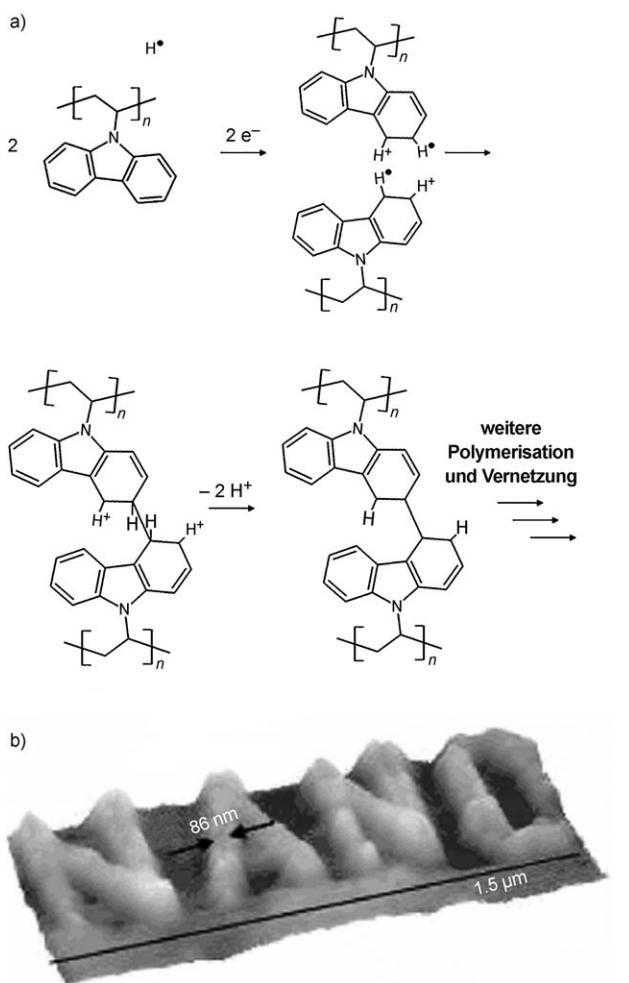


Abbildung 5. Spitzeninduzierte Bildung von leitfähigen Nanostrukturen auf schleuderbeschichteten Carbazolfilmen. a) Polymerisations- und Vernetzungsprozess. b) Die rasterkraftmikroskopische Aufnahme zeigt die Topographie eines polymerisierten Carbazolmonomerfilms.

Beispiele der genannten Gruppe bestehen in der Verwendung von Monoschichten mit Chlormethylphenylgruppen auf Silicium, die durch NSOM-Photolithographie in Aldehyde und/oder Säuregruppen umgewandelt werden können. Dabei spielt die Dosis des eingestrahlten UV-Lichtes eine entscheidende Rolle für die chemische Zusammensetzung der modifizierten Oberflächenbereiche. Verschiedene Monoschichten wurden für diese Strukturierungsmethode verwendet, um aktive Nanostrukturen herzustellen. So eignet sich die photolithographische Strukturierung von Chlormethylphenylsiloxan-Monoschichten z. B. zur Herstellung biologisch aktiver Nanostrukturen, um beispielsweise DNA anzubinden (Abbildung 6b).^[57]

Ein verwandtes Strukturierungsverfahren, das von Goelzhäuser et al. eingeführt wurde, nutzt die Elektronenstrahl-Lithographie, um in aromatischen selbstorganisierten Monoschichten aminfunktionalisierte Bereiche zu erzeugen (Abbildung 6c). Diese können als vielseitige Schablonen z. B. für die lokale Anbindung von fluoreszenzmarkierten Proteinen Anwendung finden.^[58] Bei diesem Verfahren modifiziert der Elektronenstrahl die Nitrogruppen einer 4'-Nitrobiphe-

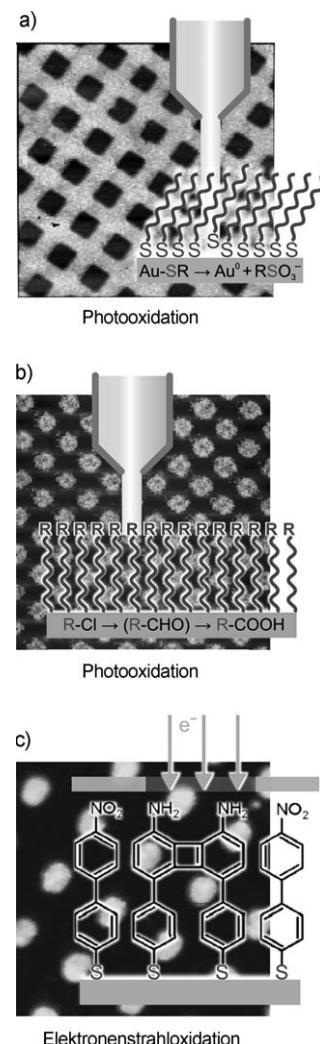


Abbildung 6. Die Oxidation mithilfe von UV-Licht kann a) Monoschichten von Goldsubstraten lokal desorbieren (Hintergrund: Rasterkraftmikroskopieaufnahme der strukturierten Monoschicht) oder b) zu einer Endgruppenumwandlung durch Photooxidation führen (Hintergrund: SFM-Aufnahme aminfunktionalisierter Nanopartikel auf der generierten Oberflächenstruktur). Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. c) Selbstorganisierte Monoschichten können auch mithilfe eines Elektronenstrahls oxidiert werden (Hintergrund: SFM-Aufnahme der strukturierten Oberfläche). Wiedergabe mit Genehmigung von Elsevier.

nyl-4-thiol-Monoschicht zu Aminogruppen. Gleichzeitig werden die aromatischen Ringe der Monoschicht durch Dehydrierung vernetzt. Bei hinreichend niedriger Energie des Elektronenstrahls lassen sich aminfunktionalisierte Strukturen mit einer lateralen Auflösung von 20 nm herstellen. Die so hergestellten Schablonen eignen sich für die Immobilisierung von fluorierten Carbonsäureanhydriden und Rhodaminfarbstoffen^[59] sowie für die oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation von Polystyrolbürsten.^[60] Die Vernetzung der Monoschicht kann auch zur gezielten Abscheidung von Metallen genutzt werden, da die Veränderungen der Monoschicht deren elektrochemische Eigenschaften beeinflussen. Eine ausreichende Selektivität bei der Metallab-

scheidung wird allerdings nur in einem relativ engen Bereich des Abscheidungspotentials erzielt, der maßgeblich von der Art der Monoschicht abhängt; eine Rolle spielt aber auch der gewählte Elektrolyt. Durch die Optimierung der Abscheidungsparameter wurden für Kupfer und Cobalt Breiten von ca. 30 nm bei einzelnen Linien und 50 nm bei Gitterstrukturen erzielt.^[61]

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die hier vorgestellten Beispiele demonstrieren die Möglichkeiten, die chemisch aktive Oberflächenstrukturen für die Nanofabrikation bieten. Die elektrooxidative Nanolithographie ist in der Lage, auf Grundlage des Konzeptes der Selbstorganisation Nanomaterialien durch lokale Oxidation an bestimmten Positionen zu stabilisieren. Ihre Kosteneffizienz ist ein wichtiger Pluspunkt, wenn sie in die Bautelektrofabrikation integriert werden soll.

Auch wenn die elektrooxidative Lithographie im Prinzip bereits jetzt konkurrenzfähig zu anderen Methoden ist und vielfältige Möglichkeiten zur Manipulation von Materialien auf der Nanometerskala eröffnet, ist ihre Weiterentwicklung unabdingbar. Wünschenswert ist vor allem die Herstellung eines breiten Spektrums von substratunabhängig verwendbaren Oberflächen mit chemisch nutzbaren funktionellen Gruppen. Neue funktionalisierte Oberflächen werden z. B. notwendig, wenn biologische Materialien angebunden werden sollen. Erste Versuche haben gezeigt, dass Monoschichten, die auf ultraglatten, transparenten Indium-Zinn-Oxid-Filmen präpariert wurden, elektrochemisch modifiziert werden können. Damit eröffnet sich auch die Möglichkeit, diese Strukturierungsmethoden mit (nahfeld-)optischen Verfahren zu kombinieren. Des Weiteren müssen Strategien entwickelt werden, die eine nanoskalige Strukturierung großer Oberflächenbereiche mit Schablonen erlauben. Dies wäre z. B. vorteilhaft für die Untersuchung der Adhäsionseigenschaften von Zellen oder Gewebe.

Das Studium des Oxidationsprozesses und der nachfolgenden Funktionalisierungsschritte ist wichtig für die maßgeschneiderte Fabrikation derartig strukturierter Substrate. Dies erfordert hochauflösende Untersuchungsmethoden für nanoskalige Strukturen, da gängige Verfahren wie FT-IR-Spektroskopie und XPS wegen ihrer relativ geringen Auflösung nur auf großflächig strukturierten Oberflächen eingesetzt werden können. Bei der Untersuchung von Monoschichten kommt hinzu, dass die erreichbaren Signalintensitäten wegen der geringen Materialmenge relativ niedrig sind.

Die Herstellung großflächig nanostrukturierter Oberflächen ist mittlerweile auch mithilfe automatisierter Verfahren möglich.^[62] Die Effizienz dieser Methode lässt sich durch den Einsatz von Mehrspitzenystemen weiter steigern. In einer Machbarkeitsstudie wurden Oberflächen großflächig mit einem System aus vier simultan arbeitenden Rasterkraftmikroskopspitzen strukturiert. Alternativ steht natürlich auch das elektrochemische Druckverfahren zur Verfügung, dessen laterale Auflösung allerdings zunächst noch erhöht werden muss. Von großem Interesse ist auch die Herstellung dreidimensionaler Strukturen.

Aus chemischer Sicht ist außer der Endgruppenmodifizierung auch der Einsatz von Monoschichten denkbar, die elektrochemisch abspaltbare Gruppen aufweisen. Solche Techniken erfordern allerdings zusätzlichen Syntheseaufwand. Ein Problem könnte ferner darin bestehen, dass bei der Selbstorganisation dieser Moleküle keine hochgeordneten, kompakten Monoschichten gebildet werden. Eine Alternative könnten hier säurebildende Schichten bieten, die auf vielfältigen Substraten eingesetzt werden können. Eine weitere Oberflächenmodifizierung kann jedoch wegen unerwünschter Reaktionen mit den Substraten eingeschränkt sein.

Die Kombination verschiedener Strukturierungsverfahren könnte wesentlich dabei helfen, Probleme bei der Nanofabrikation zu lösen, wie sie etwa bei der Herstellung nanoelektronischer Schaltkreise auftreten. Dazu ist allerdings eine Optimierung dieser Techniken notwendig, besonders im Hinblick auf ihre Kompatibilität mit anderen Prozessen. Eine mögliche Lösung könnte hier die Einführung orthogonaler Bindungsprinzipien sein. Wichtige Aspekte funktionaler Nanostrukturen sind ihre Anwendbarkeit, ihre Herstellungs dauer und -kosten sowie ihre Eignung für die Massenproduktion; viele der vorgestellten Strukturierungsmethoden haben in diesen Bereichen noch Defizite.

Wir danken der Niederländischen Wissenschaftsorganisation (Nederlandse Wetenschappelijk Organisatie NWO, VICI-Preis an U.S.S.) für ihre finanzielle Unterstützung.

Ein eingegangen am 2. März 2008
Online veröffentlicht am 22. Januar 2009

- [1] G. Hodes, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 639–655.
- [2] V. Palermo, P. Samori, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4510–4514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4428–4432.
- [3] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151–160, zit. Lit.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [5] D. Wouters, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2534–2550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2480–2495.
- [6] S. Krämer, R. R. Fuhrer, C. B. Gorman, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4367–4418.
- [7] M. Geissler, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1249–1269.
- [8] A. A. Tseng, A. Notargiocomo, T. P. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2005**, *23*, 877–894.
- [9] M. Jaschke, H.-J. Butt, *Langmuir* **1995**, *11*, 1061–1064.
- [10] D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 30–46; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 30–45.
- [11] T. A. Jung, A. Moser, H. J. Hug, D. Brodbeck, R. Hofer, H. R. Hidber, U. D. Schwarz, *Ultramicroscopy* **1992**, *42–44*, 1446–1251.
- [12] M. Heyde, K. Rademann, B. Cappella, M. Geuss, H. Sturm, T. Spangenberg, H. Niehus, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 136–141.
- [13] J.-F. Liu, S. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, J. Frommer, G.-Y. Liu, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 937–940.
- [14] D. M. Kolb, F. C. Simeone, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2989–2996.
- [15] J. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 2001–2003.
- [16] D. A. Weinberger, S. Hong, C. A. Mirkin, B. W. Wessels, T. B. Higgins, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1600–1603.
- [17] S. Sun, K. S. L. Chong, G. J. Leggett, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1798–1808.

- [18] J. Zheng, Z. Zhu, H. Chen, Z. F. Liu, *Langmuir* **2000**, *16*, 4409–4412.
- [19] M. Shin, M.-C. Kwon, S. K. Kim, H. J. Kim, Y. Roh, B. Hong, J. B. Park, H. Lee, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1334–1338.
- [20] J. Park, H. Lee, *Mater. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 311–331.
- [21] B. Kim, H. Park, S.-H. Lee, W. M. Sigmund, *Colloid. Surf. A* **2005**, *253*, 23–26.
- [22] R. Maoz, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 55–61.
- [23] R. Maoz, E. Frydman, S. R. Cohen, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 725–731.
- [24] S. Hoeppener, R. Maoz, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 761–767.
- [25] S. Hoeppener, A. S. Susha, A. L. Rogach, J. Feldmann, U. S. Schubert, *Curr. Nanosci.* **2006**, *2*, 135–141.
- [26] D. Wouters, R. Willems, S. Hoeppener, C. F. J. Flipse, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 938–944.
- [27] S. Hoeppener, R. Maoz, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1286–1290.
- [28] S. Hoeppener, J. H. K. van Schaik, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 76–82.
- [29] B. Pignataro, A. Licciardello, S. Cataldo, G. Marletta, *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 7–12.
- [30] S. Hoeppener, R. Maoz, S. R. Cohen, L. F. Chi, H. Fuchs, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1036–1041.
- [31] A. Checco, O. Gang, B. M. Ocko, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 056104; O. Gang, K. J. Alvine, M. Fukuto, P. S. Pershan, C. T. Black, B. M. Ocko, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 039902 [Erratum: CA144:136131].
- [32] D. Chowdhury, R. Maoz, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1770–1778.
- [33] S. Hoeppener, U. S. Schubert, *Small* **2005**, *1*, 628–632.
- [34] D. Wouters, S. Hoeppener, U. S. Schubert, *Proceedings ICN + T* 2006 Basel, ISBN 3-905084-71-6, S. 186.
- [35] D. Wouters, U. S. Schubert, *Langmuir* **2003**, *19*, 9033–9038.
- [36] D. Wouters, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2353–2355.
- [37] S. Liu, R. Maoz, G. Schmid, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1055–1060.
- [38] S. Liu, R. Maoz, J. Sagiv, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 845–851.
- [39] T. Strother, R. J. Hamers, L. M. Smith, *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, 3535–3541.
- [40] C. R. Becer, C. Haensch, S. Hoeppener, U. S. Schubert, *Small* **2007**, *3*, 220–225.
- [41] R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, S. 1–176.
- [42] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [43] Aktuelle Übersichtsartikel: H. Nandivada, X. Jiang, J. Lahann, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2197–2208.
- [44] Aktuelle Übersichtsartikel: J.-F. Lutz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1036–1043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018–1025.
- [45] C. Haensch, S. Hoeppener, U. S. Schubert, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 035703.
- [46] B. Basnar, J. Xu, I. Willner, *Langmuir* **2007**, *23*, 2293–2296.
- [47] Y. Cai, B. M. Ocko, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7408–7412.
- [48] Z. M. Fresco, I. Suez, S. A. Backer, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8374–8375.
- [49] Z. M. Fresco, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8302–8303.
- [50] Y. Chang, Y. S. Ahn, H. T. Hahn, Y. Chen, *Langmuir* **2007**, *23*, 4112–4114.
- [51] S. Jegadesan, S. Sindhu, R. C. Advincula, S. Valiyaveettil, *Langmuir* **2006**, *22*, 780–786.
- [52] S. Y. Jang, M. Marquez, G. A. Sotzing, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9476–9477.
- [53] S. Y. Jang, M. Marquez, G. A. Sotzing, *Synth. Met.* **2005**, *152*, 345–348.
- [54] E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder, C.-H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 142–144.
- [55] K. S. L. Chong, S. Sun, G. J. Leggett, *Langmuir* **2005**, *21*, 3903–3909.
- [56] S. Sun, G. J. Leggett, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1223–1227.
- [57] S. Sun, M. Montague, K. Critchley, M.-S. Chen, W. J. Dressick, S. D. Evans, G. J. Leggett, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 29–33.
- [58] A. Biebricher, A. Paul, P. Tinnefeld, A. Goelzhäuser, M. J. Sauer, *J. Biotechnol.* **2004**, *112*, 97–107.
- [59] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, A. Goelzhäuser, M. Grunze, M. Sauer, T. Weimann, P. Hinze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 2732–2735.
- [60] U. Schmelmer, R. Jordan, W. Geyer, W. Eck, A. Goelzhäuser, M. Grunze, A. Ulman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 577–581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 559–563.
- [61] B. Voelkel, G. Kaltenpoth, M. Handrea, M. Sahre, C. T. Nottböh, A. Kueller, A. Paul, W. Kautek, W. Eck, A. Goelzhäuser, *Surf. Sci.* **2005**, *597*, 32–41.
- [62] D. Wouters, U. S. Schubert, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 485306.