

1. Einleitung

Mesoskopische Strukturen, in der Größenordnung von 10 nm bis 10 μm , nehmen eine Zwischenstellung zwischen Molekülen und größeren Einheiten, z.B. Zellen, ein. Die Grundlage der Komplexität biochemischer und zunehmend auch technischer Prozesse liegt in diesem Bereich. Es ist daher von größtem Interesse, gezielt mesoskopische Strukturen aufzubauen, um deren besondere Eigenschaften besser zu verstehen.

In einigen Fällen gingen aus dem Verständnis mesoskopischer Strukturen in der Natur bereits technische Anwendungen hervor. Beispielsweise wurde erkannt, daß Lotusblätter nicht aufgrund einer glatten Oberfläche schmutzabweisend sind, sondern aufgrund der mesoskopischen Strukturierung ihrer Oberfläche¹ (Abbildung 1-1).

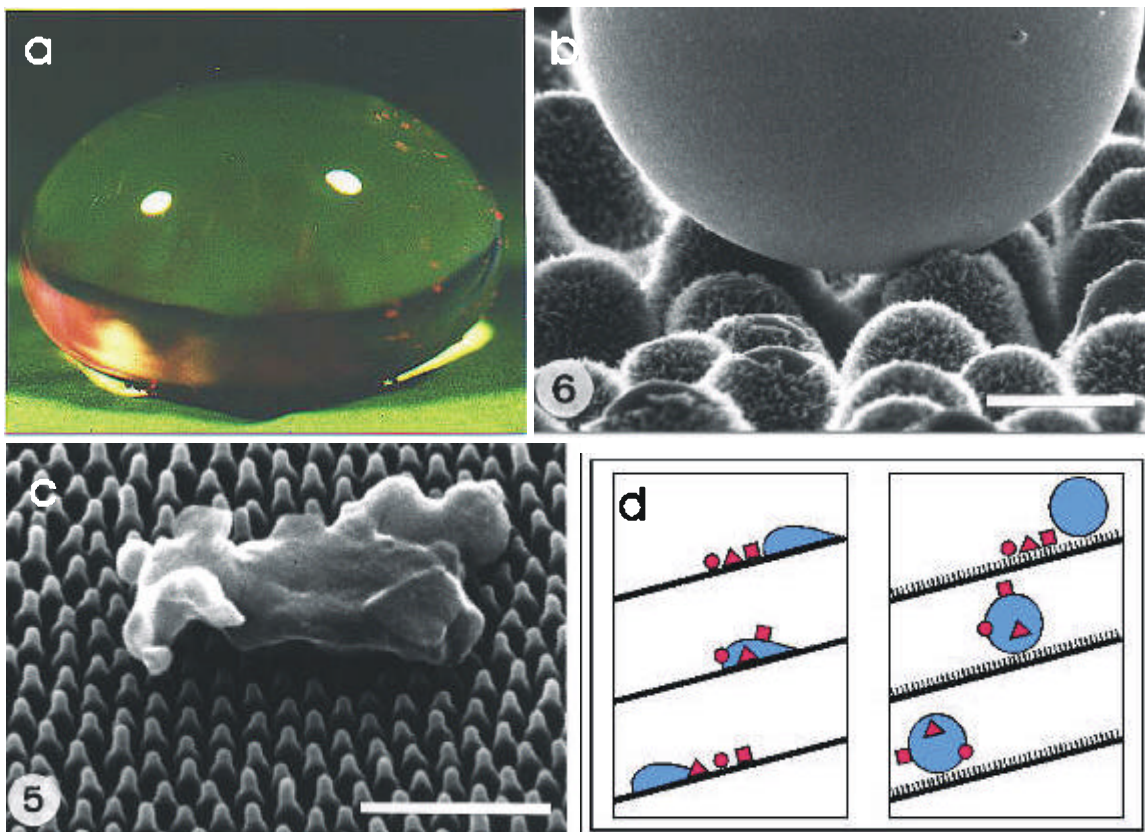
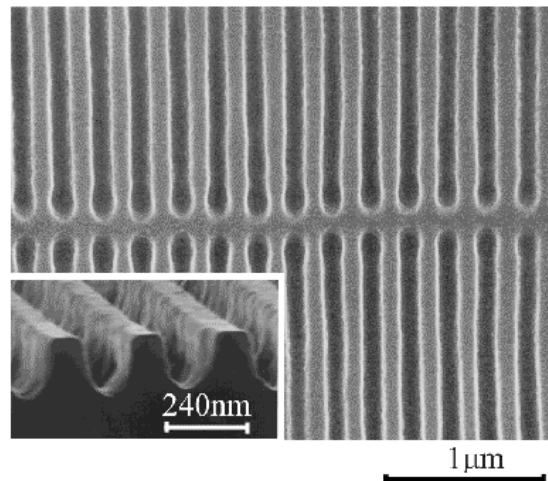


Abb.1-1: Der Lotus-Effekt: a) Ein Wassertropfen benetzt nicht das Lotusblatt; b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Blattes von *Colocasia esculenta* (Balkenlänge: 20 μm): Die Mesostruktur des Blattes verhindert die Benetzung mit einem Quecksilbertropfen; c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Flügels von *Cicada orni*, auf dem ein Schmutzpartikel schwach adsorbiert ist (Balkenlänge: 1 μm); d) Vergleich der Benetzbarkeit einer glatten und einer mesoskopisch strukturierten Oberfläche. Alle Abbildungen aus Barthlott, W. und Neinhuis, C.¹

Durch die Strukturierung der Wachsoberfläche wird die Kontaktfläche des Tropfens verkleinert, da sich zwischen den Strukturen Luft befindet. Der Energiegewinn durch Adsorption ist daher minimal, und der Tropfen perlt ab. Auch Schmutzpartikel gewinnen wenig Energie durch Adsorption an die Oberfläche und werden infolgedessen von abperlenden Wassertropfen mitgerissen. Dieser Effekt wird bereits für Autolacke getestet^{2,3} und soll auch für Flugzeugtragflächen eingesetzt werden, deren Enteisung damit überflüssig werden könnte.

Neuartige Pigmente, die je nach Betrachtungswinkel unterschiedlich gefärbt sind⁴, basieren ebenfalls auf mesoskopischen Effekten. Bis zu 1000 dünne Schichten^{5,6} verschiedener Metalloxide oder auch organischer Materialien mit stark unterschiedlichem Brechungsindex werden übereinandergelagert, so daß stärkere und besser definierte Interferenzfarben als bei Monoschichten zu erhalten sind. Auch diese Spezialpigmente, deren Marktvolumen bei 29000 Tonnen⁷, Tendenz steigend, liegt, haben ihr Vorbild in der Natur: Ähnliche Effekte sind bei Käfern⁸, Pflanzen⁹ oder Muscheln¹⁰ zu beobachten.

Die Haupttriebkraft zur stetigen Verkleinerung von geordneten Strukturen ist aber die Mikroelektronik. Durch kleinere Strukturen kann dort die Anzahl der Komponenten und die Geschwindigkeit erhöht werden bei gleichzeitiger Erniedrigung der Kosten und des Energieverbrauchs¹². Es wird für das Jahr 2010 eine weitere Verkleinerung der



Strukturen von heute 250 nm auf 70 nm angestrebt¹³. Dabei wird UV-Photolithographie bis ca. 130 nm die

Abb.1-2: 120 nm Struktur in Silizium, die durch UV-Photolithographie erhalten wurde. (aus: Schmid et al.¹¹)

Methode der Wahl sein¹⁴, während für den Bereich unter 100 nm noch keine Technologie sich durchsetzen konnte. Die Weiterentwicklung dieser Techniken ist jedoch eine Herausforderung für Ingenieure. Für Chemiker hingegen stellt sich die Frage, inwieweit man mit chemischen Mitteln meso- und nanostrukturieren kann.

Eine chemische Mesostrukturierung kann durch strukturierte Polymerisierung erfolgen, wie dies bei Dendrimeren¹⁵⁻¹⁷ oder Blockcopolymeren, die auch als Templat für Silikatnanoporen dienen können¹⁸, der Fall ist. Eine interessante Variante zur herkömmlichen

Polymerisierung stellt die Elektropolymerisierung dar^{19,20}. Ein Beispiel ist die Darstellung von Porphyrindrähten, die mehrere Mikrometer lang sind, und wird in Kapitel 6.2 beschrieben. Eine weitere Methode zur kovalenten Mesostrukturierung stellt das gezielte Wachstum von Kohlenstoffnanotubes²¹, die je nach Fulleren-Grundbaustein sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen²², dar. Eine neue Variante ist die photochemische Polymerisierung von zuvor geformten Aggregaten, wie dies im Fall der polymeren Vesikel aus Bixinporphyrinen in Kapitel 3.1 der Fall ist.

Biochemische Systeme beruhen jedoch auch auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen deren Aufklärung mittels synthetischer Modellverbindungen (Syn-

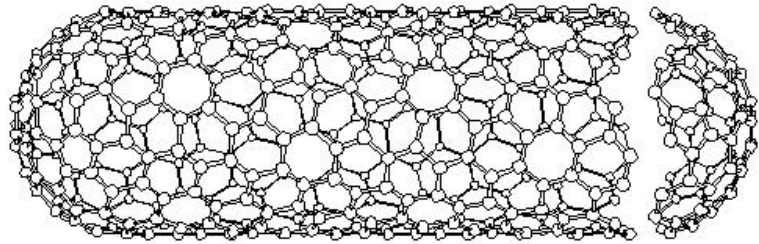


Abb.1-3: Kohlenstoffnanotube (C60-Grundbaustein) (aus Dresselhaus et al.²²)

thone²³) eine wichtige Zielsetzung der supramolekularen Chemie²⁴ ist. Der Aufbau mesoskopischer Systeme aus Synthonen wird auch Synkinese²³ genannt. Ultimatives Ziel dieses Ansatzes ist, die natürlichen Vorgänge nicht nur zu verstehen, sondern sie mit möglichst einfachen, effektiven Mitteln in künstliche Funktionseinheiten umzusetzen. Paradebeispiel sind die Bestrebungen, die Photosynthese zu imitieren²⁵.

Zur Strukturierung von Oberflächen mit chemischen Mitteln stehen mit der Selbstaggregation (self-assembly) von Molekülen an Oberflächen und der Langmuir-Blodgett-

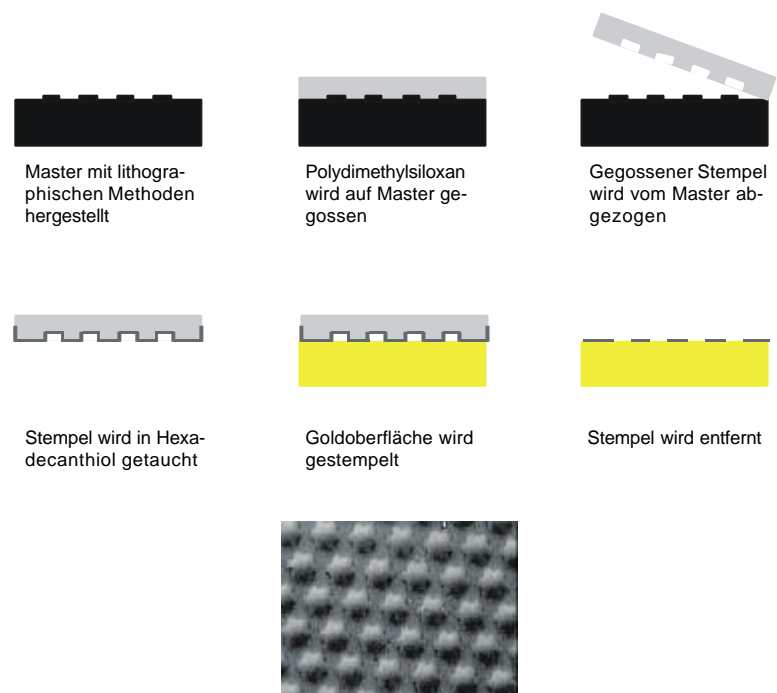


Abb.1-4: Microcontact Printing. Oben: Schematische Darstellung der Vorgehensweise; unten: durch Microcontact Printing hergestellte mesoskopisch strukturierte Oberfläche (aus Biebuyck et al.²⁶)

Technik zwei gut erforschte Techniken zur Verfügung²⁷. Die Selbstaggregation ist

insbesondere durch die Arbeiten von Whitesides charakterisiert²⁸⁻³² und zur mesoskopischen Strukturierung eingesetzt worden^{33,34}. Eine besonders geeignete Technik ist das Microcontact Printing^{35,36}, bei dem ein polymerer Stempel mit Hilfe einer photolithographisch strukturierten Oberfläche gegossen wird. Der Stempel kann anschließend verwendet werden, um Hexadecanhiol-Moleküle auf eine Oberfläche zu überführen. Dabei können auch zylindrische rollende Stempel verwendet werden³⁷, so daß das Potential zur Automatisierung vorhanden ist. Während die ursprünglichen gestempelten Strukturen in der Größenordnung von 1 μm waren, gelingt es mit einigen Modifizierungen, die Größe auf unter 500 nm zu reduzieren³⁸.

Langmuir-Blodgett-Filme können ebenfalls zur mesoskopischen Strukturierung eingesetzt werden. Domänenbildung infolge Unmischbarkeit⁴⁰ oder Phasenübergängen^{41,42} führt zu Strukturen im Mikrometerbereich und darunter. Die Domänengröße wird von den gegenläufigen Effekten Dipol-Dipol-Abstoßung und Verringerung der Oberflächenspannung bestimmt wird^{42,43}. Außerdem bietet die Langmuir-Blodgett-Technik die Möglichkeit, durch gezielten Aufbau von multilamellaren Schichten⁴⁴⁻⁴⁶ eine mesoskopische Strukturierung in vertikaler Richtung vorzunehmen.

Zielsetzung dieser Arbeit war, die bereits vorhandenen Kenntnisse über Aggregate in Lösung^{23,47} in Verbindung mit der Selbstaggregationstechnik und der Langmuir-Blodgett-Technik zu nutzen, um Oberflächen zu strukturieren.

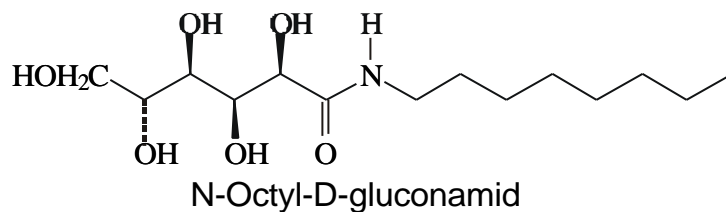
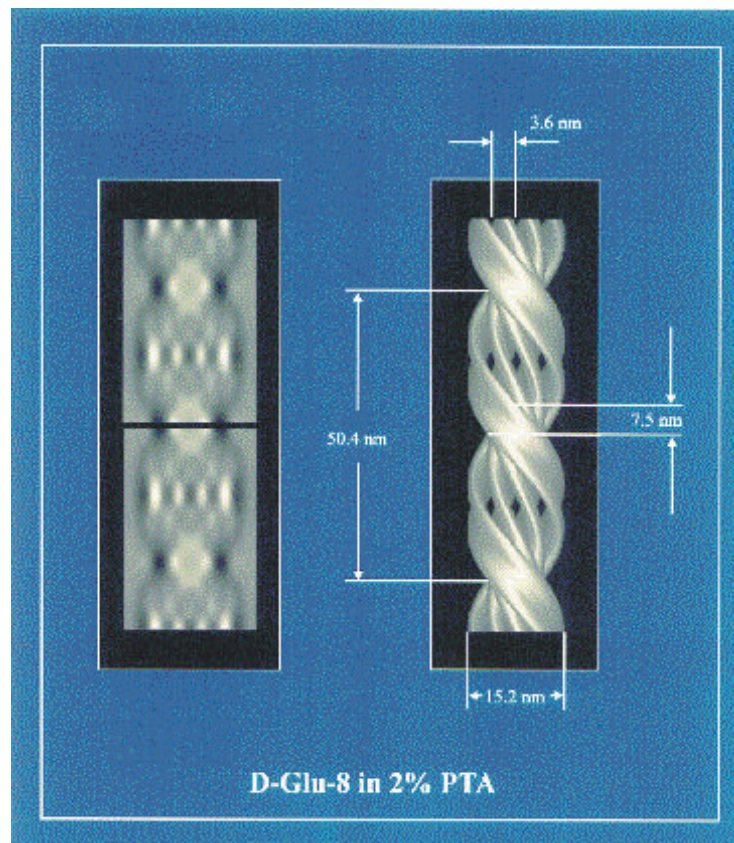
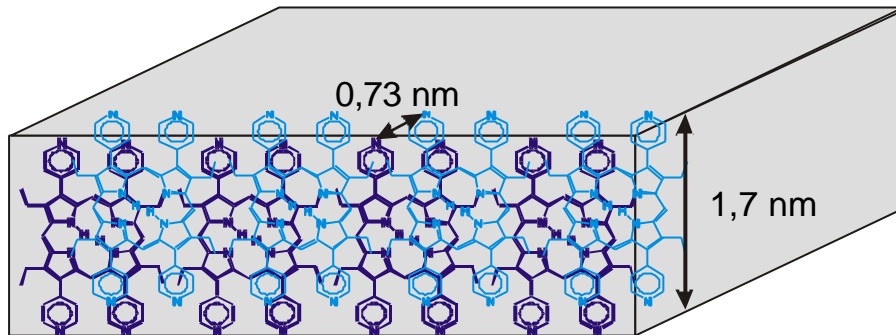


Abb.1-5: Rekonstruktion eines adsorbierten Faseraggregats aus N-Octyl-D-gluconamid (aus Köning *et al.*³⁹)

Dabei sollen Faseraggregate eingesetzt werden, die aus Amphiphilen oder Bolaamphiphilen aufgebaut sind und über Wasserstoffbrückenbindungen aggregiert sind.

Das am besten charakterisierte Beispiel einer solchen Faser ist das Aggregat aus N-Octyl-D-gluconamid^{39,48-52}(Abbildung 1-5), das in Kapitel 3 ausführlich beschrieben wird.

Aufgrund der starken excitonischen Wechselwirkung ist auch das Aggregat aus β -Tetraethyl-



β -tetrapyrrolylporphyrin (Typ II)^{53,54} (Abbildung 1-6) von großem Interesse für den Aufbau mesoskopisch strukturierter Oberflächen und wird in Kapitel 4.1.2. näher beschrieben.

Abb.1-6: Aggregat aus β -Tetraethyl- β -tetrapyrrolylporphyrin (Typ II)^{53,54}

Die Methode der Wahl zur Charakterisierung von strukturierten Oberflächen ist die Rasterkraftmikroskopie⁵⁵. Die verwendbaren Proben sind nicht auf leitende oder halbleitende Substrate wie in der Rastertunnelmikroskopie limitiert, was die Rasterkraftmikroskopie besonders attraktiv macht für die Organische Chemie⁵⁶, die Biochemie und die Biologie^{57,58}. Die Transmissionselektronenmikroskopie, die an Auflösung der Rasterkraftmikroskopie überlegen ist, ist jedoch in der Wahl der Substrate darauf beschränkt, daß diese elektronendurchlässig sind. Die Rasterelektronenmikroskopie ist dagegen hinsichtlich der verwendeten Oberfläche und der Auflösung der Rasterkraftmikroskopie ebenbürtig, erfordert aber eine aufwendige Probenpräparation.

Die Rasterkraftmikroskopie kann nicht nur zur Charakterisierung einer mesoskopischen Strukturierung eingesetzt werden, sondern durch den Kontakt zwischen Spitze und Substrat die Strukturierung auslösen⁶⁰⁻⁶³. Ehrgeiziges Ziel dieses

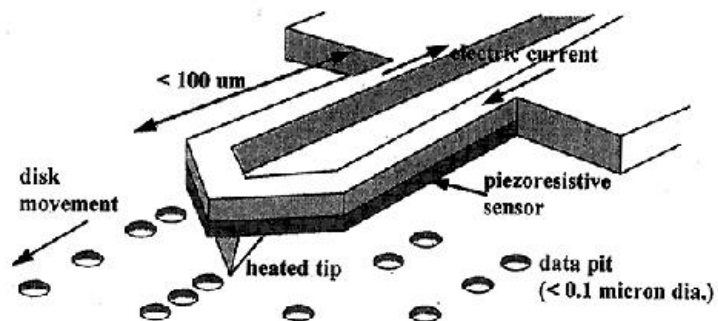


Abb.1-7: Schematische Darstellung einer Spitze, die in einer zur Datenspeicherung entwickelten Einheit aus vielen Spitzen ("Millipede") zum Einsatz kommt (aus Chui *et al.*⁵⁹).

Ansatzes ist der Einsatz der Rasterkraftmikroskopie zur Daten-speicherung. Dazu werden viele Spitzen parallel eingesetzt⁶⁴, die 40 nm große Eindrücke in einer Polymerschicht hinterlassen (Abbildung 1-7), wodurch eine Speicherdichte von bis zu 400Gbit/inch³ erreicht werden kann⁶⁵. Der größte funktionierende "Millipede" dieser Art umfaßt derzeit 1024 Spitzen⁶⁶.

Es liegt also ein großes Potential im Einsatz der rasternden Spitze als Manipulator im Nanobereich. Die Aufgabenstellung dieser Arbeit umfaßte daher auch, die geschaffenen mesostrukturierten Oberflächen nicht nur zu charakterisieren, sondern auch den Einfluß der Spitze zu untersuchen und, falls möglich, zur Strukturierung zu nutzen