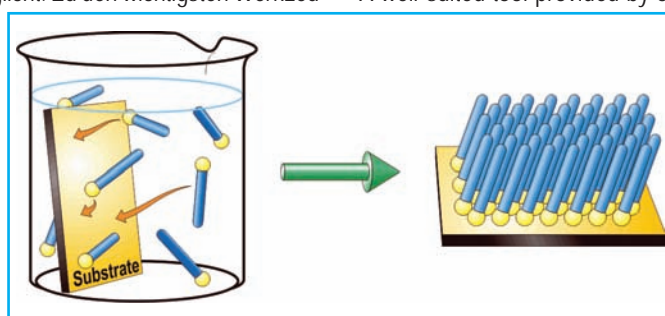


ANDREAS TERFORT, INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE

## Dünne Schichten und Oberflächenchemie

Phasengrenzen bestimmen viele Phänomene in der Chemie, der Technik und der Biologie. Während für die technischen Systeme Korrosion und Adhäsion als typische Fragestellungen zu nennen wären, sind es in den Lebenswissenschaften eher der Transport von Stoffen und Energie entlang und durch Phasengrenzen. Die Chemie kann zu dem Verständnis all dieser Phänomene beitragen, indem sie die Manipulation der Phasengrenzen auf molekularer Ebene ermöglicht. Zu den wichtigsten Werkzeugen für diese Manipulationen zählen auf festen Substraten kovalent angebundene, monomolekulare Schichten, sogenannte selbst-anordnende Monoschichten (SAM).

*Abb. 1: Die Bildung selbst-anordnender Monoschichten (SAM) ist ein einfacher und zuverlässiger Prozess – wenn die richtigen Moleküle eingesetzt werden.*



Many phenomena in chemistry, technology, and biology are determined by interfacial behaviour. Adhesion and corrosion are typical processes important for technical systems, while the transfer of matter or energy along and through interfaces is essential for the concept of life. Chemists can contribute to all aspects of the interfacial processes by understanding and manipulating the interfaces at the molecular level. A well-suited tool provided by chemistry are molecular monolayers attached covalently to the surfaces of solids, so-called self-assembled monolayers (SAM).

*Figure 1: The formation of self-assembled monolayers (SAM) is an easy and reliable process – if the right molecules are used.*

Unter den heute bekannten Systemen hat sich dasjenige von Thiolaten auf Gold als besonders nützlich erwiesen, da dieses System 1) zu seiner Bildung nur einfache Apparaturen benötigt (Abb. 1), 2) luftstabil und kompatibel mit vielen experimentellen Bedingungen ist, und 3) oft sehr hohe molekulare Ordnung aufweist, aufgrund seiner Fähigkeit zur Selbst-Reparatur. Die genauen Eigenschaften dieser Monoschichten werden durch die Struktur und die Funktionalitäten der eingesetzten Moleküle bestimmt, was im Prinzip ihren Entwurf „am Reißbrett“ ermöglicht.

In der Terfort-Gruppe nutzen wir diese Monoschichten, um sehr grundlegende Oberflächen-Phänomene zu verstehen, aber auch um mit ihnen eine Reihe von Anwendungen in der Materialwissenschaft umzusetzen. Im Folgenden werden die verschiedenen Arbeitsgebiete schlaglichtartig vorgestellt.

### OPTIMIERUNG DER ORDNUNG UND DER STRUKTURELLEN INTEGRITÄT DER MONOSCHICHTEN

Die Komplexität der molekularen Wechselwirkungen in dicht gepackten Filmen macht eine exakte Vorhersage der resultierenden Struktur immer noch nahezu unmöglich. Das gleiche gilt für die lang-reichweitige Ordnung sowie insbesondere für die Defekt-Dichte. Eines der Ziele der Terfort-Gruppe ist die Etablierung zuverlässiger Konzepte für die Herstellung hoch-geordneter Monoschichten, da diese von zentraler Bedeutung für viele Bereiche der Materialwissenschaften sowie der (Nano- und Mikro-)Elektronik sind. Obwohl die durch Whitesides et al. vor ca 20 Jahren etablierten Alkanthiole bereits hoch-geordnete Schichten bilden, bewirkt die geringste chemische Modifizierung, wie die Einführung von  $-OH$  oder  $-NH_2$  Gruppen, einen Zusammenbruch der Ordnung. Wie wir und andere zeigen konnten, erzwingt die Einführung ausgedehnter,

ANDREAS TERFORT, INSTITUTE OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

## Thin films and surface science

Among the different systems known today, the one of thiolates on gold turned out to be particularly useful, since this system 1) can easily be assembled using simple equipment (figure 1), 2) is air-stable and compatible with a variety of conditions, and 3) often provides high molecular order due to its ability to self-repair. The exact properties of these SAMs are determined by the structure and functionalities of the molecules used for their formation, permitting in principle the 'drawing-board' design of these surface layers.

In the Terfort group, we use this kind of monolayers as tools for the understanding of very basic surface phenomena as well as using them for a variety of applications in materials science. In the following, the different focuses will be presented in short chapters.

### OPTIMISATION OF THE ORDER AND LATERAL STRUCTURAL INTEGRITY IN MONOLAYERS

The complexity of molecular interaction in densely packed films still makes predictions on the exact structure of the films almost impossible. This goes hand in hand with the long-range order and – in particular – the defect density. One of the aims of the Terfort group is to establish reliable concepts for the generation of highly ordered monolayers, since these are central in many areas of materials science as well as in (nano- and micro-) electronics. While in principle already the alkanethiols, which have been originally established by Whitesides et al. about 20 years ago, form well-ordered monolayers, even the slightest chemical modification, such as the attachment of  $-OH$  or  $-NH_2$  groups, causes a break-down of order. We and others could show that the introduction of extended aromatic systems, such as bi- or terphenyl units in the upper part of the monolayers greatly improves their long range order, even in the presence of donor groups (figure 2). An alternative ap-



Abb. 2: STM Abbildungen zweier araliphatischer, selbstanordnender Monoschichten, in denen die langreichweitige Ordnung dieser Systeme sichtbar wird, selbst in Gegenwart von Donor-Kopfgruppen.

aromatischer Systeme, wie Bi- oder Terphenyle, eine grundsätzliche Verbesserung der langreichweitigen Ordnung, selbst wenn diese Moleküle Donor-Kopfgruppen tragen (Abb. 2). Ein alternativer Ansatz liegt in der Substitution der meist verwendeten Schwefel-Ankergruppe durch Selen, da die letztere eine geringe Korngattung der Gold-Oberfläche erfährt [1,2]. Die Kombination beider Ansätze führt zu SAM-Systemen von außergewöhnlicher Ordnung und Dichte.

### MOLEKULARE ARCHITEKTUREN AUF SAMS

Die in dem vorigen Abschnitt beschriebenen dichten Monoschichten mit Donor-Kopfgruppen gestatten einen Ausbau durch die kovalente oder koordinative Anbindung weiterer Moleküle oder Ionen. Ein typischer Ligand in der Koordinationschemie ist beispielsweise die Pyridin-Gruppe, die – wie oben gezeigt – geordnet exponiert werden kann. Dies stellt u.a. die Grundlage für den Aufbau sogenannter Metall-organischer Netzwerke (MOF) dar, die auf solchen Oberflächen entweder unter den üblichen hydrothermalen Bildungsbedingungen oder durch einen Lage-auf-Lage-Prozess abgeschieden werden können. Wir konnten zeigen, dass solche MOFs, wie etwa HKUST1 oder MOF5, unter beiden Bedingungen als hoch orientierte Kristalle oder Filme, z.B. mit einer (001)-Orientierung, aufwachsen. Zudem reduziert der Kontakt mit der Oberfläche die lokale Symmetrie in den MOFs soweit, dass die Äquivalenz interpenetrierter Netzwerke aufgehoben wird und deren Bildung deswegen unterdrückt werden kann [3].

### SCHALTBARE MONOSCHICHTEN

Während die meisten SAMs relativ statische Gebilde sind, eröffnet die Einführung schaltbarer Gruppen eine Vielzahl an technischen Möglichkeiten, wie z.B. die reversible Adhäsionskontrolle, Datenspeicherung oder die Manipulation von Flüssigkeiten. In unserer Gruppe werden vor allem zwei Schaltprozesse untersucht: Photoschaltung sowie elektrochemische Schaltung. Beim ersten System wird die gut untersuchte Azobenzol-Einheit in die SAMs integriert. Wir konnten nachweisen, dass sich ein Extra an synthetischem Aufwand rentiert, um den Einbau eines oft als Linker verwendeten Sauerstoffatoms zu vermeiden, da sich dann deutlich besser geordnete Schichten ausbilden lassen. Je nach der Kopfgruppe an der Azobenzol-Einheit lassen sich unterschiedliche Dipolmoment-Änderungen bei den jeweiligen Schaltprozessen erreichen.

Für das elektrochemische Schalten wurden Ferrocen-Kopfgruppen in den Film integriert. Bei Auswahl geeigneter Derivate lässt sich so das

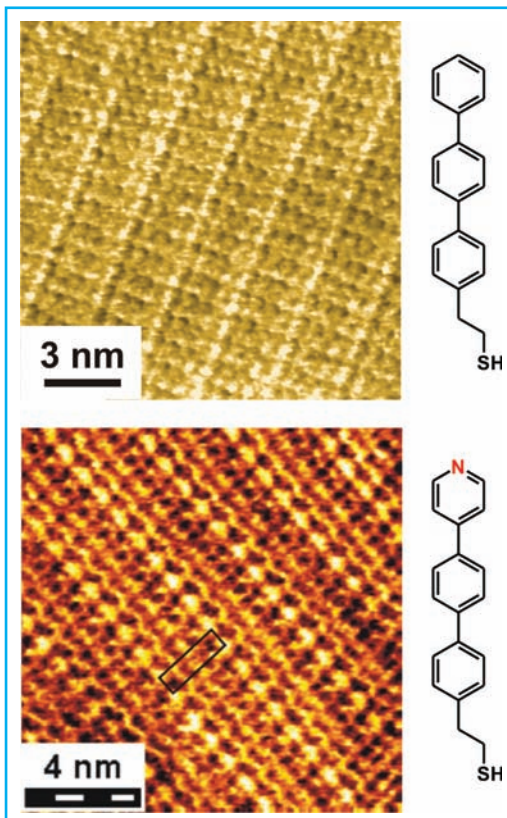


Figure 2: STM micrographs of two araliphatic self-assembled monolayers, demonstrating their outstanding long-range order, even in the presence of donor groups.

proach is the substitution of the frequently used sulphur anchoring atom by a selenium atom, since the latter experiences a lowered corrugation on gold surfaces [1,2]. The combination of these approaches leads to SAM systems with extraordinary long-range order and denseness.

### MOLEKULARE ARCHITEKTUREN ON SAMS

The ability to form laterally ordered arrays of donor groups on surfaces opens the possibility to extend the monolayers by the covalent or coordinative binding of other molecules or ions. A typical ligand in coordination chemistry is e.g. the pyridine group, which can be exposed on surfaces using the strategies mentioned above. The exposure of these surfaces to metal ions forms the basis for the growth of metal-organic frameworks (MOF) onto surfaces in a directed manner

either under the usual hydrothermal conditions or in a layer-by-layer process. We could show that the MOFs, such as HKUST1 or MOF5, grow under both conditions as highly oriented crystals or films e.g. with a (001) orientation. In addition, the contact to the SAM surface reduces the local symmetry in the MOFs, thus efficiently suppressing the formation of interpenetrating networks [3].

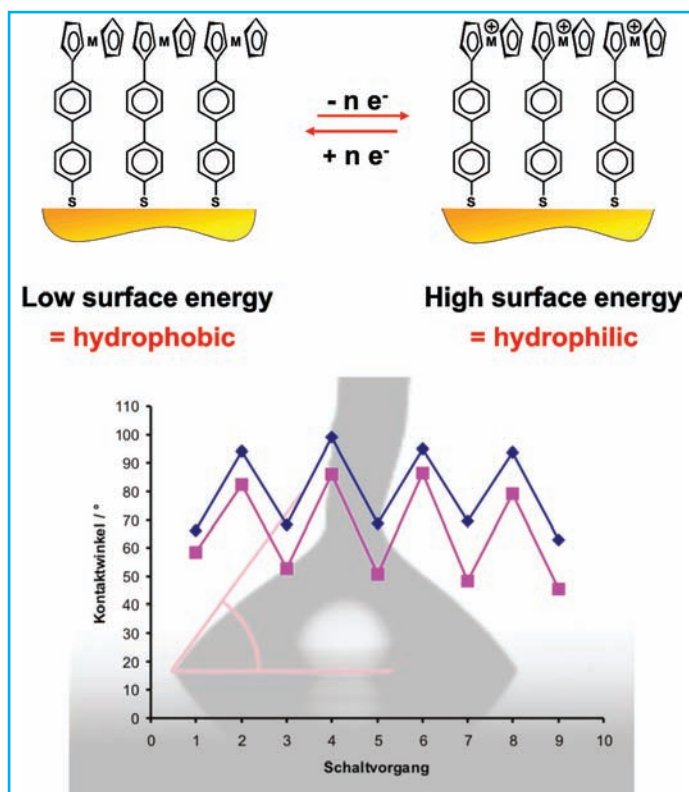
### SWITCHABLE MONOLAYERS

While most SAMs are relatively static once formed, the introduction of switchable moieties offers a plethora of technical opportunities, such as reversible adhesion control, data storage, or the manipulation of liquids. In our group mainly two switching processes are investigated: photoswitching and electrochemical switching. For the first, the well-established azobenzene moiety became integrated into the SAMs. It turned out that it is advantageous to pursue a somewhat more tedious synthetic route that avoids the frequently used oxygen atom in between the azobenzene unit and the linking alkyl chain, since the resulting monolayers show a significantly better ordering. Depending on the terminal group of the azobenzene group, the variation of surface dipole moment upon photochemical switching can be manipulated.

For the electrochemical switching, ferrocene head groups have been introduced into the films. Upon the selection of suitable derivatives, the wetting behaviour of the surfaces could be reversibly switched over a range of up to 50° (figure 3). We are currently investigating approaches on how to use this approach for novel microfluidic concepts.

### BIO-INTERFACES INCLUDING GRADIENTS

The ability to control the interaction between surfaces and other moi-



Benetzungsverhalten über einen Bereich bis zu  $50^\circ$  reversibel schalten (Abb. 3). Derzeit untersuchen wir, wie dieser Schaltprozess in neuartige Mikrofluidik-Konzepte umgewandelt werden kann.

### BIO-OBERFLÄCHEN INKLUSIVE GRADIENTEN

Die Möglichkeit, die Interaktion zwischen Oberflächen und externen Gebilden zu kontrollieren, lässt sich auf typische Bio-Einheiten erweitern, also Proteine, DNA, Viren oder Zellen. Dabei ist die Unterdrückung der Adhäsion solcher Einheiten von besonderem Interesse, da eine solche Adhäsion üblicherweise zur Bildung von Biofilmen führt. Die Vermeidung von Biofilmen, die auch Plaques genannt werden, ist von zentraler Wichtigkeit in der Medizin, bei der Wasserbereitung und auch in Kühlkreisläufen. Da die fortgesetzte Behandlung mit Bioziden oft zu der Ausbildung von Resistenzen führt, müssen neue, weniger invasive Methoden entwickelt werden. In unserer Gruppe werden SAM-basierte Hydrogele daraufhin optimiert, Oberflächen effektiv vor Bakterien und Proteinen „zu verstecken“ (Abb. 4). Da dies keinen spezifischen Erkennungsmechanismus involviert, existiert auch kein biochemischer Pfad zur Umgehung dieses Schutzes. Wie wir allerdings zeigen konnten, existiert – wohl aufgrund der genetischen Vielfalt der Bakterien - bisher aber noch keine allgemeingültige Strategie.

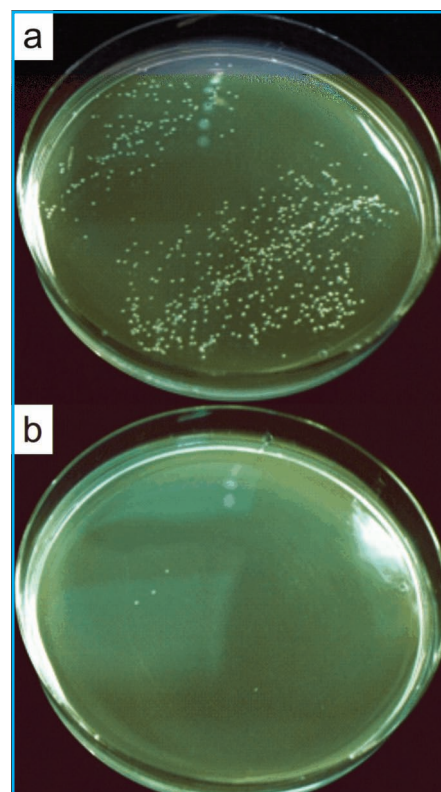
Eine unserer Untersuchungsmethoden zur Optimierung von Oberflächeneigenschaften ist der Einsatz von Gradienten, da in diesen eine große Bandbreite von Eigenschaften auf einer begrenzten Fläche angeboten werden. Diese Gradienten werden üblicherweise in SAMs mittels Elektronenstrahl-Lithographie geschrieben, wodurch graduell die Eigenschaften der Matrix verändert werden können. Diese Gradienten werden dann entweder direkt oder nach Einbau einer zweiten Molekülarart verwendet. Typische Ergebnisse finden sich z.B. in Lit. [4].

Abb. 3: Das elektrochemische Schalten von Metallocen-Kopfgruppen bewirkt eine entsprechende Änderung der Oberflächen-Energie, die über den Kontaktwinkel von Wassertropfen nachgewiesen werden kann.

Figure 3: Electrochemical switching of metallocene head-groups results in a corresponding change of surface energy. This change can be visualized by the contact angle of water droplets on these surfaces.

Abb. 4: Bakterien (*S. aureus*), die auf Oberflächen ohne (a) und mit (b) Hydrogel-Ausrüstung adhärirt waren.

Figure 4: Bacteria (*S. aureus*) recollected from surfaces without (a) and with (b) covalently attached hydrogel.



eties can be extended to different bio-entities, such as proteins, DNA, viruses, or cells. Of far-reaching interest is the suppression of the adhesion of such bio-entities to avoid bio-film formation. Bio-films, also called plaques or bio-fouling, need to be avoided in a variety of fields, such as health care, water-treatment, or cooling circuits. Since the continued application of biocides often results in the formation of resistances, new, less invasive approaches need to be pursued. In our group SAM-based hydrogels are optimized to 'hide' the surface from proteins and bacteria (figure 4). Since this does not involve any specific recognition mechanism, no bio-pathways exist to work around this kind of protection. As we could show, none of the strategies used today is viable against all kinds of bacteria, presumably due to their genetic variety. As one of our tools in the optimisation of surfaces, we use gradients since these expose all possible surface properties within a limited amount of space. These gradients are written into self-assembled monolayers using electron beams which gradually alter the properties of these matrices. The gradients then might be either used directly or after substitution with a second kind of molecules. Typical micrographs of such surfaces after treatment with proteins can e.g. be found in Ref [4].

### MICROFABRICATION OF SENSORS

Self-assembled monolayers are of central importance for the micro- and nanofabrication in particular for the so-called soft-lithographic methods. Of these, micro-contact printing ( $\mu$ CP) is the most widely used, permitting the structuring of surfaces down into the 10 nm range. In our group, a variety of sensors is produced using this technique in combination with other, highly parallel manufacturing methods such as electroplating. A class of these sensors is used for the combinatorial

### MIKROFABRIKATION VON SENSOREN

Selbst-anordnende Monoschichten werden seit einiger Zeit auch als zentrales Instrument bei den sogenannten soft-lithographischen Methoden eingesetzt. Von diesen hat insbesondere das Mikrostempeln ( $\mu$ CP) weitreichende Bedeutung erreicht, da hiermit Strukturen bis in den 10 nm-Bereich fabriziert werden können. In unserer Gruppe werden mittels dieser Technik verschiedene Sensoren hergestellt, die ggf. durch andere, hoch-parallele Verfahren, wie Galvanik, geeignet modifiziert werden. Einige dieser Sensoren werden beispielsweise für die Untersuchung katalytischer Reaktionen eingesetzt, bei denen die Effizienz kombinatorisch dargestellter Katalysatoren durch die Reaktionsenthalpie oder durch die elektrochemische Signatur des Produkts quantifiziert werden kann. Mithilfe dieses Ansatzes konnten wir neue Katalysatoren z.B. für die Oxidation von Trimethylphenol zum Trimethylbenzochinon, einem wichtigen Intermediat bei der Tocopherol-Synthese, identifizieren.

### DÜNNSCHICHT-ELEKTRONIK

Im weltweiten Wettlauf um die Miniaturisierung elektronischer Bauteile werden mittlerweile molekulare Dimensionen erreicht. Während allerdings Einzel-Molekül-Bausteine noch außer Reichweite scheinen, ist die Verwendung molekularer Aggregate, wie monomolekulare Filme, in greifbare Nähe gerückt. Solche Filme, insbesondere SAMs, könnten beispielsweise als Isolatorschicht in Feldeffekt-Transistoren verwendet werden, da sie mit vielen etablierten Prozessen in der Mikroelektronik-Fabrikation kompatibel sind. Andere Konzepte zielen hin auf die Verwendung von SAMs entweder als Ladungsinjektionsschichten (auf Metall-Elektroden) [5] oder sogar als Halbleiter-Material an sich. Diese Kompatibilität wird durch die kovalente Ankopplung der betreffenden Moleküle an die Metalloberflächen ermöglicht.

evaluation of chemical reactions e.g. as a function of the catalyst, using either the enthalpy output of the reaction or the electrochemical signal of the product (figure 5). Using this approach we were able to identify new catalysts e.g. for the oxidation of trimethylphenol to trimethylquinone, a key intermediate in the synthesis of the vitamin tocopherol.

### THIN FILM ELECTRONICS

In the race to miniaturize all kinds of electronic devices, molecular dimensions are approached. While single-molecule devices still seem to be a means of the future, the use of molecular assemblies, such as monomolecular films is more feasible. One of the possible applications of such films, in particular SAMs, is their use as dielectrics (insulators) in field-effect transistors, since they are inherently compatible with many processes used in manufacture of microelectronics. Other concepts aim on the use of SAMs either as charge-injection layers (deposited on the metal electrodes) [5] or even as the semiconductor. SAMs in general are a promising means to manage the metal/organics interface due to their covalent bonding to the metal.

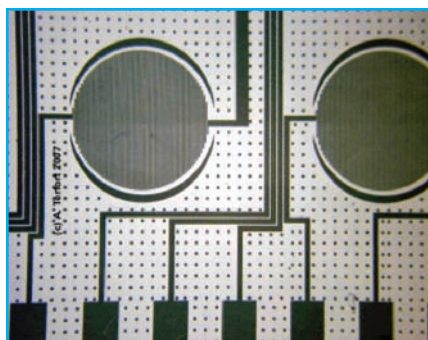


Abb. 5: Ausschnitt aus einem Sensor-Array, das für die kombinatorische Untersuchung eines katalytischen Systems eingesetzt wird.

Figure 5: Detail of a sensor array used for the combinatorial evaluation of catalytic efficiencies.

### LITERATUR / REFERENCES

- [1] Bashir, A.; Käfer, D.; Müller, J.; Wöll, C.; Terfort, A.; Witte, G. *Angew. Chem.* 120 (2008) 5328-5331: „Selenium as a Key Element for Highly Ordered Aromatic Self-Assembled Monolayers“.
- [2] Shaporenko, A.; Müller, J.; Weidner, T.; Terfort, A.; Zharnikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* 129(8) (2007) 2232-2233: „Balance of Structure-Building Forces in Selenium-Based Self-Assembled Monolayers“.
- [3] Shekhah, O.; Wang, H.; Paradinas, M.; Ocal, C.; Schüpbach, B.; Terfort, A.; Zacher, D.; Fischer, R.A.; Wöll, Ch. *Nature Mater.* 8 (2009) 481-484: “Controlling Interpenetration in Metal-Organic Frameworks by Liquid Phase Epitaxy”.
- [4] Winkler, T.; Ballav, N.; Thomas, H.; Zharnikov, M.; Terfort, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7238-7241: “Micrometer-Scale Protein-Resistance Gradients by Electron-beam Lithography”.
- [5] Bock, C.; Pham, D. V.; Kunze, U.; Käfer, D.; Witte, G; Terfort, A. *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 052110: “Influence of anthracene-2-thiol treatment on the device parameters of pentacene bottom-contact transistors”.

### KONTAKT / CONTACT:

Prof. Dr. Andreas Terfort

Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
 Max-von-Laue-Str. 7  
 D-60438 Frankfurt am Main

Tel.: ++49 (0)69 798-29180  
 Fax: ++49 (0)69 798-29188  
 E-mail: [aterfort@chemie.uni-frankfurt.de](mailto:aterfort@chemie.uni-frankfurt.de)  
[http://www.anorg.chemie.uni-frankfurt.de/AK\\_Terfort/index.html](http://www.anorg.chemie.uni-frankfurt.de/AK_Terfort/index.html)