

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Januar 2011 (27.01.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/009621 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 69/02 (2006.01) **B01D 67/00** (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/004504

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2010 (22.07.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 034 575.2 24. Juli 2009 (24.07.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT BIELEFELD [DE/DE]; Universitätsstrasse 25, 33615 Bielefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖLZHÄUSER, Armin [DE/DE]; Wertherstrasse 39, 33615 Bielefeld (DE). EDINGER, Klaus [DE/DE]; Wilhelm Holzamerstrasse 24, 64646 Heppenheim (DE).

(74) Anwälte: PERREY, Ralf et al.; Müller-Boré & Partner, Grafinger Strasse 2, 81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2011/009621 A1

(54) Title: PERFORATED MEMBRANES

(54) Bezeichnung : PERFORIERTE MEMBRANEN

(57) Abstract: The present invention relates to a membrane with at least one molecular mono layer built up of low molecular aromatics and cross-linked in the lateral direction, wherein the membrane comprises a thickness in the range from 1 to 200 nm and a perforation in form of openings with a diameter in the range from 0.1 nm to 1 µm. The invention further relates to a method for the production thereof and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Membran, welche mindestens eine molekulare Monoschicht umfasst, die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut und in lateraler Richtung vernetzt ist, wobei die Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm und eine Perforation in Form von Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 µm aufweist, ein Verfahren für deren Herstellung sowie deren Verwendung.

PERFORIERTE MEMBRANEN

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Membran, welche mindestens eine molekulare Monoschicht umfasst, die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut und in lateraler Richtung vernetzt ist, wobei die Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm und eine Perforation in Form von Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 μm aufweist, ein Verfahren für deren
10 Herstellung sowie deren Verwendung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Membranen semipermeable Flächengebilde verstanden. Solche Membranen weisen Poren bzw. Öffnungen auf, die sich von einer Hauptoberfläche zur anderen Hauptoberfläche der
15 Membran erstrecken. Herkömmliche Membranen bestehen aus Polymeren, wie beispielsweise Polyethersulfonen, Celluloseacetaten, Polyvinylidenfluoriden, Polypropenen, Polyethenen, Polytetrafluorethenen und Polyamiden, und weisen üblicherweise eine Dicke im Bereich von 5 bis 500 μm auf.

- 20 Im Allgemeinen werden semipermeable Membranen als Membranfilter oder als Adsorptionsmembranen verwendet. Bei einem Membranfilter handelt es sich um eine Membran, bei der die Stofftrennung durch die Porengröße bestimmt wird. Dabei können nur solche Moleküle die Membran passieren, deren Durchmesser kleiner als der Durchmesser der Poren der Membran ist. Dagegen erfolgt bei
25 Adsorptionsmembranen die Abtrennung von bestimmten Stoffen, indem diese an geeignete Liganden der Membran gebunden werden, während ein diese Stoffe enthaltendes Medium die Membran durchströmt. Darüber hinaus sind semipermeable Membranen bekannt, bei denen durch chemische Funktionalisierung nur bestimmte Stoffe durch die Poren gehen bzw. diffundieren
30 (analog zu Zellmembranen).

Für die praktische Anwendungen dieser Membranen ist es wünschenswert, dass das Membranmaterial mechanisch stabil sowie thermisch und chemisch beständig

ist. Darüber hinaus wird versucht, immer dünnere Membranen herzustellen und in verschiedenen technischen Bereichen zum Einsatz zu bringen. Jedoch ist die Verringerung der Dicke von Membranen im Allgemeinen mit einer Verschlechterung der mechanischen Stabilität verbunden. Es wurden zwar
5 molekulare Monoschichten mit einer Dicke im Bereich weniger Nanometer beschrieben. Diese sind jedoch nicht als Membranfilter oder Adsorptionsmembran geeignet.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Membran
10 bereitzustellen, die eine Dicke im Nanometerbereich aufweist und damit dünner als herkömmliche Membranen ist, die mechanisch äußerst stabil sowie thermisch und chemisch beständig ist, und die als Membranfilter und/oder Adsorptionsmembran zur Stofftrennung befähigt ist.

15 Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

Insbesondere wird eine Membran bereitgestellt, welche mindestens eine molekulare Monoschicht umfasst, die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut
20 und in lateraler Richtung vernetzt ist, wobei die Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm und eine Perforation in Form von Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 μ m aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer "molekularen
25 Monoschicht" eine Schicht verstanden, die lediglich die Dicke eines Moleküls aufweist. Diese Monoschicht ist erfindungsgemäß aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut. In Abhängigkeit von dem verwendeten Aromaten kann die molekulare Monoschicht jede geeignete Dicke aufweisen. Vorzugsweise weist eine solche molekulare Monoschicht eine Schichtdicke im Bereich von 0,1 nm bis
30 10 nm auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 nm bis 3 nm, noch bevorzugter im Bereich von 1 bis 2 nm.

Die erfindungsgemäße Membran weist dagegen eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm auf. Beträgt die Dicke weniger als 1 nm, ist die Membran schwierig zu

handhaben und nicht ausreichend reißfest. Beträgt die Dicke dagegen mehr als 200 nm, wird der Herstellungsprozess zu aufwändig und eine ausreichende Durchlässigkeit ist nicht mehr gegeben. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 50 nm auf, 5 noch bevorzugter ist eine Dicke im Bereich von 1 bis 20 nm. Besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 2 nm auf. Da die erfindungsgemäße Membran eine Dicke im Nanometerbereich aufweist, wird diese nachfolgend auch als Nanomembran bezeichnet. Die Dicke der Monoschicht bzw. der erfindungsgemäßen Membran kann durch dem Fachmann 10 bekannte Verfahren, beispielsweise mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM), bestimmt werden.

Um eine Dicke der Membran im Bereich von 1 bis 200 nm zu erhalten, ist es gegebenenfalls notwendig, zwei oder mehrere molekulare Monoschichten 15 übereinander in Form eines Stapels anzuordnen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Membran daher aus einem Stapel von mindestens zwei übereinander angeordneten molekularen Monoschichten aufgebaut. Vorzugsweise werden dabei 2 bis 100 Monoschichten übereinander angeordnet, besonders bevorzugt werden 2 bis 50, noch bevorzugter 2 bis 10 20 Monoschichten übereinander angeordnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "niedermolekulare Aromaten" solche aromatische Verbindungen verstanden, die nicht in oligomerer oder polymerer Form vorliegen. Dieser Begriff schließt 25 weiterhin die Möglichkeit ein, dass die Aromaten nach Behandlung mit energiereicher Strahlung miteinander vernetzt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung schließt der Begriff "Aromaten" den Begriff "Heteroaromaten" mit ein, d.h. es werden unter dem Begriff "Aromaten" aromatische Verbindungen verstanden, die kein Heteroatom oder ein oder mehrere Heteroatome in 30 zumindest einem aromatischen Ring enthalten. Vorzugsweise ist die Monoschicht aus Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Anthracen, Bipyridin, Terpyridin, Thiophen, Bithienyl, Terthienyl, Pyrrol und Kombinationen davon, aufgebaut. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Monoschicht aus

Biphenyl aufgebaut. Dies ist besonders vorteilhaft hinsichtlich der Vernetzbarkeit in lateraler Richtung. Außerdem sind aus Biphenyl aufgebaute Monoschichten mechanisch äußerst stabil. Es ist aber auch möglich, dass die Monoschicht zumindest zwei verschiedenen Aromaten enthält. So kann beispielsweise ein Bereich der Monoschicht aus Biphenyl aufgebaut sein, während ein anderer Bereich der Monoschicht aus Bipyridin aufgebaut ist.

Die Monoschicht gemäß der vorliegenden Erfindung ist in lateraler Richtung vernetzt. Durch die Vernetzung in lateraler Richtung erlangt die aus den niedermolekularen Aromaten aufgebaute Monoschicht hohe mechanische und chemische Stabilität. Vorzugsweise ist die Monoschicht durch Behandlung mit Elektronenstrahlung, Plasmastrahlung, Röntgenstrahlung, β -Strahlung, γ -Strahlung, UV-Strahlung oder EUV-Strahlung ("Extremes UV", mit einem Spektralbereich zwischen etwa 1 nm und etwa 50 nm) vernetzt.

15

Die erfindungsgemäße Membran weist eine Perforation auf. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer Perforation verstanden, dass die Membran Öffnungen bzw. Poren aufweist, die sich von einer Hauptoberfläche zur anderen Hauptoberfläche der Membran erstrecken. Diese Öffnungen haben einen Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 μ m. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Öffnungen einen Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 100 nm auf. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weisen die Öffnungen einen Durchmesser im Bereich von 100 nm bis 1 μ m auf. Je nach Größe der abzutrennenden Moleküle und Art der Abtrennung kann hier eine geeignete Porengröße bzw. Größe der Öffnungen gewählt werden. Die Porengröße kann durch geeignete bildgebende Verfahren, wie z. B. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) vermessen werden. Der Radius kreisförmiger Poren kann dabei ebenso bestimmt werden, wie Form und Fläche der Öffnung bei nicht-kreisförmigen Poren.

30

Weiterhin schließt der Begriff "Perforation" zum einen eine ungerichtete Perforation, zum anderen eine gerichtete Perforation ein. Unter einer

ungerichteten Perforation wird dabei eine Bildung von Poren verstanden, die im Rahmen der Herstellung der Membran auftritt und für die keine besonderen Maßnahmen zu treffen sind. So können unter Umständen beim herkömmlichen Herstellungsverfahren einer Membran eine gewisse Anzahl an Poren gebildet werden, was in gewissem Ausmaß zu einer ungerichteten Perforation führt. Unter einer gerichteten bzw. gezielten Perforation wird erfindungsgemäß eine Perforation verstanden, für die ein zielgerichtetes Handeln notwendig ist, um die Poren in der Membran zu bilden. Dies kann beispielsweise durch chemische oder physikalische Verfahren erfolgen.

10

Die Membran kann jede geeignete Anzahl an Öffnungen aufweisen. Je größer die Anzahl der Öffnungen ist, desto größer ist auch die Durchlässigkeit der Membran. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Membran mindestens 10^3 Öffnungen pro mm^2 der Oberfläche der Membran als Perforation auf. Umfasst die Membran weniger als 10^3 Öffnungen, so ist kein ausreichender Durchfluss sichergestellt, was eine Stofftrennung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Membran erschwert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Membran 10^3 bis 10^{12} Öffnungen pro mm^2 der Oberfläche der Membran als Perforation auf. Weiterhin bevorzugt weist die Membran mindestens 10^8 Öffnungen pro mm^2 der Oberfläche der Membran als Perforation auf. Besteht die erfindungsgemäße Membran aus mehr als einer molekularen Monoschicht, so bilden die Öffnungen in den einzelnen Monoschichten gemeinsam die Öffnungen bzw. Poren der gesamten Membran.

15

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung machen die Poren, d.h. die Öffnungen, mindestens 5% der Oberfläche der Membran aus. Besonders bevorzugt bestehen mindestens 10%, noch bevorzugter mindestens 20% der Oberfläche der Membran aus Öffnungen. Vorzugsweise bestehen nicht mehr als 80% der Oberfläche der Membran aus Öffnungen. Wird dieser Wert überschritten, so ist eine ausreichende mechanische Stabilität der Membran nicht mehr gewährleistet.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine der beiden Oberflächen von mindestens einer molekularen Monoschicht

durch funktionelle Gruppen modifiziert. Dabei sind die funktionellen Gruppen jeweils an die Aromaten gebunden. Die funktionellen Gruppen können alle funktionellen Gruppen sein, die durch die Bestrahlung nicht abgespalten werden, und die zur weiteren Umsetzung geeignet sind, beispielsweise um weitere

5 Moleküle an die Monoschicht reversibel oder irreversibel anzubinden. Vorzugsweise sind die funktionellen Gruppen aus Aminogruppen, Nitrogruppen, Carboxygruppen, Cyanogruppen, Thiolgruppen, Hydroxygruppen und Kombinationen davon ausgewählt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist eine der beiden Oberflächen von mindestens einer

10 molekularen Monoschicht durch Aminogruppen als funktionelle Gruppen modifiziert. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform sind die funktionellen Gruppen spezielle Liganden, die zur Bindung von bestimmten Zielmolekülen geeignet sind. Diese Liganden können durch Modifizierung der vorstehend genannten Aminogruppen, Nitrogruppen, Carboxygruppen,

15 Cyanogruppen, Thiolgruppen oder Hydroxygruppen an die molekulare Monoschicht gebunden sein. Beispiele für solche Liganden sind Ionentauscher, Chelatbildner, Aminosäuren, Coenzyme, Cofaktoren und deren Analoga, endokrine und exokrine Substanzen, wie Hormone, Enzym-Substrate, Enzym-Inhibitoren, Nukleinsäuren, wie DNA und RNA, Viren, und Polypeptide, wie

20 Proteine, insbesondere Antikörper und Enzyme.

Die Oberfläche der Monoschicht ist vorzugsweise im Wesentlichen vollständig durch funktionelle Gruppe modifiziert, d.h. im Wesentlichen alle Aromaten der Monoschicht tragen eine funktionelle Gruppe. Es ist aber auch möglich, dass nur

25 ein Teil der Oberfläche durch funktionelle Gruppen modifiziert ist. In diesem Fall kann die Oberfläche ein Muster aus funktionellen Gruppen aufweisen. Unter einem Muster aus funktionellen Gruppen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine chemische Strukturierung der Oberfläche bezeichnet, wobei die funktionellen Gruppen diese chemische Strukturierung unter Ausbildung des

30 gewünschten Musters auf der Oberfläche der Monoschicht darstellen. Diese Strukturierung bzw. dieses Muster wird durch teilweise Funktionalisierung der Oberfläche mit funktionellen Gruppen erhalten. Insbesondere kann auf diese Weise eine Monoschicht mit einem zielgerichteten Muster aus funktionellen Gruppen erhalten werden.

- Die Verwendung einer durch funktionelle Gruppen modifizierten Membran ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Membran als Adsorptionsmembran zur Abtrennung von bestimmten Stoffen verwendet werden soll. Solche Stoffe können
- 5 beispielsweise Substanzen sein, die aus einem Medium in angereicherter oder reiner Form gewonnen werden sollen. Dies können beispielsweise rekombinante Proteine sein. Es ist aber auch möglich, dass die zu absorbierenden Stoffe
- 10 Kontaminanten sind, die aus einem Medium entfernt werden sollen. Dies können beispielsweise Viren, Proteine, Aminosäuren, Nukleinsäuren oder Endotoxine sein. Dabei ist die funktionelle Gruppe derart auszuwählen, dass sie geeignet ist, den zu absorbierenden Stoff reversibel oder irreversibel zu binden. Soll eine Substanz aus einem Medium isoliert werden, so ist es vorteilhaft, wenn die Bindung dieser Substanz an die funktionelle Gruppe reversibel erfolgt.
- 15 Auch wenn die abzutrennenden Moleküle nicht an den funktionellen Gruppen adsorbiert werden, können diese funktionellen Gruppen dennoch die Diffusion dieser Moleküle beeinflussen. Auf diese Weise lässt sich ebenfalls die Selektivität der Membran für bestimmte Stoffe einstellen.
- 20 Besteht die erfindungsgemäße Membran aus mehr als einer molekularen Monoschicht, so kann eine oder mehrere der molekularen Monoschichten durch funktionelle Gruppen modifiziert sein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind alle molekularen Monoschichten in einer erfindungsgemäßen Membran, die aus
- 25 mehr als einer molekularen Monoschicht aufgebaut ist, durch funktionelle Gruppen modifiziert. Dies ermöglicht eine hohe Konzentration an funktionellen Gruppen auf bzw. in der Membran, was beispielsweise vorteilhaft hinsichtlich der Absorptionskapazität bei einer Verwendung als Absorptionsmembran ist.
- 30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Membran weiter eine zusätzliche Beschichtung aufweisen. Diese Beschichtung sollte dabei allerdings nicht die Öffnungen vollständig verschließen, damit weiterhin eine Durchlässigkeit der Membran gegeben ist. Die Beschichtung kann beispielsweise eine Metallbeschichtung sein. Vorzugsweise handelt es sich bei der Beschichtung um eine Beschichtung aus Gold. Die Beschichtung kann jede

geeignete Dicke aufweisen. Vorzugsweise weist die Beschichtung jedoch eine Dicke im Bereich von 1 nm bis 10 nm auf, besonders bevorzugt im Bereich von 2 nm bis 5 nm. Eine solche zusätzliche Beschichtung ermöglicht beispielsweise eine bessere Abbildbarkeit der Oberfläche der Membran im Elektronenmikroskop.

- 5 Darüber hinaus kann diese zusätzliche Beschichtung die mechanische Stabilität der Membran erhöhen.

Die erfindungsgemäße Membran kann durch eines der nachfolgend beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

10

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen einer Membran, welche mindestens eine molekulare Monoschicht umfasst, die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut und in lateraler Richtung vernetzt ist, wobei die Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm und eine

15 Perforation in Form von Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 μ m aufweist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) das Bereitstellen eines Substrates,
- (b) das Aufbringen einer Monoschicht aus niedermolekularen Aromaten unter Bindung auf mindestens eine Oberfläche des Substrates,
- 20 (c) das Behandeln des in Schritt (b) erhaltenen Substrates mit energiereicher Strahlung derart, dass die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaute Monoschicht in lateraler Richtung vernetzt wird, und
- (d) das Entfernen des Substrates, um die Membran zu erhalten,

wobei das Verfahren weiter während oder nach einem der vorstehend genannten Schritte (a) bis (d) den Schritt umfasst:

25

- (e) das Perforieren der Membran, welches derart erfolgt, dass Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 μ m erzeugt werden.

Das vorstehend beschriebene Verfahren beschreibt ein Herstellungsverfahren für die erfindungsgemäße Membran, bei dem die Perforation gerichtet bzw. gezielt erfolgt. Dieses Verfahren umfasst daher den Schritt (e) des Perforierens der Membran, wodurch die Poren zielgerichtet gebildet werden.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst während oder nach einem der vorstehend genannten Schritte (a) bis (d) den Schritt (e) des Perforierens der Membran, welches derart erfolgt, dass Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 μ m erzeugt werden. Das Perforieren kann durch jedes
5 geeignete Verfahren erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt das Perforieren zwischen den Schritten (c) und (d) oder nach dem Schritt (d) durch Bestrahlung mit Teilchenstrahlung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
10 Elektronenstrahlung und Ionenstrahlung. Dieses Verfahren wird nachfolgend auch als Perforierungsverfahren (1) bezeichnet.

Bei dem Perforierungsverfahren (1) wird zunächst eine intakte Membran hergestellt, die entweder noch an das Substrat gebunden oder aber nach
15 Entfernung des Substrates in Schritt (d) frei vorliegen kann. Diese Membran wird dann durch Bestrahlung mit Teilchenstrahlung perforiert. Dazu ist es notwendig, dass diese Strahlung eine passende Energie und Dosis aufweist, um in der Membran Öffnungen zu erzeugen. Sind Energie und Dosis zu hoch, kann die Membran zerreißen. Ist die Energie zu niedrig, muss zu lange belichtet werden.
20 Vorzugsweise wird Strahlung aus einem Bereich von 5V bis 50kV verwendet, da zum Perforieren von dünnen Membranen nur geringe Strahlungsdosen genügen. Dies kann beispielsweise mittels feinfokussierter Elektronenstrahlung oder Ionenstrahlung erfolgen. Die Fokussierung und das Rastern des Strahls über die zu strukturierenden Bereiche kann durch elektronenoptische oder ionenoptische
25 Elemente geschehen, wie beispielsweise bei der Elektronenstrahlolithographie mit Rasterelektronen-mikroskopen oder der Lithographie mit fokussierten Ionen (FIB). Die Erzeugung von Öffnungen in der Nanomembran kann auch mittels Nahsondenverfahren durchgeführt werden. Die Fokussierung von Elektronen oder Ionen ist bei diesen durch die Kleinheit der Elektronen- oder Ionenquelle
30 (Nahsonde) gewährleistet. Die Nahsonde wird dann in Abständen zwischen 0,1 und 1000 nm über die zu strukturierenden Bereiche geführt. Als Nahsonde für Elektronen eignen sich insbesondere die Spitzen von Rastertunnelmikroskopen (STM), Rasterkraftmikroskopen (AFM) und atomar definierte Feldemitterspitzen,

die z.B. nach dem in Müller *et al.*, *Ultramicroscopy* **1993**, *50*, *57* beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Letztere eignen sich besonders als Nahsonden zur Perforierung bei größeren Abständen (> 10 nm) zwischen Sonde und Probe und können auch als Quellen für Feldionen verwendet werden.

5

Es ist aber auch möglich, die Öffnungen durch Bestrahlung mit Teilchenstrahlung in Verbindung mit einer Lochmaske derart herzustellen, dass nur räumlich definierte Bereiche der auf der Membran bestrahlt werden, wodurch die Öffnungen an den bestrahlten Stellen erzeugt werden. Dazu kann beispielsweise eine großflächig ausleuchtende Elektronenquelle in Verbindung mit einer Lochmaske verwendet werden, so dass nur die offenen Bereiche den Elektronen ausgesetzt werden.

10

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt das Perforieren dadurch, dass die Vernetzung in Schritt (c) derart unvollständig erfolgt, dass eine Monoschicht mit vernetzten und unvernetzten Bereichen gebildet wird, wobei die unvernetzten Bereiche der Monoschicht entfernt werden, wodurch die Perforation ausgebildet wird. Dies kann beispielsweise durch eines der nachfolgend dargestellten Perforierungsverfahren (2) bis (5) erfolgen.

15

20

Bei dem Perforierungsverfahren (2) erfolgt die Perforation der Nanomembran bereits während der Vernetzung in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dabei wird nicht die gesamte Monoschicht mittels Strahlung vernetzt, sondern lediglich ein bestimmter Bereich. Auf diese Weise wird eine mit einem Muster aus vernetzten (d.h. zuvor bestrahlten) und nicht-vernetzten (d.h. zuvor nicht bestrahlten) Bereichen erzeugt. Die niedermolekularen Aromaten der nicht-vernetzten Bereiche weisen im Wesentlichen keine Bindungen zu den vernetzten Bereichen der Monoschicht auf und lassen sich daher nach Entfernung des Substrates leicht entfernen. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Dies kann beispielsweise durch einfaches Auswaschen der nicht-vernetzten niedermolekularen Aromaten erfolgen. An den nicht-vernetzten Bereichen bilden sich dann die Öffnungen in der Monoschicht

25

30

Wird das Substrat beispielsweise durch naßchemisches Ätzen aufgelöst, fehlt den Molekülen in den nicht-vernetzen Bereichen die fixierende Unterlage. Da die Moleküle nicht untereinander vernetzt sind, gehen sie beim Ätzen des Substrates in Lösung und es entstehen Öffnungen. Das Auflösen eines Goldsubstrates kann
5 beispielsweise durch Einlegen in eine KCN-Lösung erfolgen. Das Auflösen eines SiN-Substrates kann beispielsweise durch HF erfolgen, das Auflösen von Si kann beispielsweise durch KOH erfolgen.

Das selektive Vernetzen kann beispielsweise unter Bildung einer Strukturierung
10 mittels feinfokussierter ionisierender Elektronen-, Ionen- oder Photonenstrahlung durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird das Behandeln mit energiereicher Strahlung unter Verwendung eines lithographischen Verfahrens derart durchgeführt, dass nur räumlich definierte Bereiche der auf der Substratoberfläche aufgetragenen Monoschicht bestrahlt
15 werden, wodurch eine strukturierte Oberfläche auf dem Substrat entsteht. Zur Vernetzung mit lateraler Strukturierung mittels elektromagnetischer Strahlung (z.B. Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, EUV-Strahlung) bieten sich im Stand der Technik verfügbare Lichtquellen in Verbindung mit für den jeweiligen Wellenlängenbereich geeigneten Masken oder das Abrastern mittels geeigneter
20 Lichtleiter an. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Strukturierung durch eine großflächig ausleuchtende Elektronenquelle in Verbindung mit einer Lochmaske, so dass nur die offenen Bereiche den Elektronen ausgesetzt werden.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Vernetzung durch die Ausleuchtung einer Fläche mittels kohärenter EUV-Strahlung, wobei zwei oder mehr kohärente EUV-Strahlen auf der Oberfläche der Monoschicht ein Interferenzmuster aus stehenden Wellen erzeugen, welches zu einer selektiven Belichtung und damit einer Strukturierung
30 führt. Diese EUV-Interferenzlithographie (EUV-IL) kann mit Wellenlängen im Bereich von 600 nm bis 6 nm, vorzugsweise im Bereich von etwa 13 nm, durchgeführt werden. Auf diese Weise können Muster mit Lochgrößen im Bereich von etwa 1 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich von etwa 5 nm, erzeugt werden.

Bei dem Perforierungsverfahren (3) entsteht die Perforation der Nanomembran aufgrund einer unvollständigen Vernetzung, beispielsweise in der Nähe von Defekten in der molekularen Monoschicht und/oder dem darunter liegenden
5 Substrat.

Dabei wird ausgenutzt, dass eine homogene und defektfreie Membran nur dann erreicht wird, wenn bereits die Oberfläche des Substrates atomar flach und homogen vorliegt, d.h. dass sie beispielsweise keine Stufenversetzungen oder
10 Defekte aufweist. Im Perforierungsverfahren (3) wird hingegen ein Substrat mit einer nicht-homogenen Oberflächenstruktur verwendet. Dazu kann beispielsweise ein Substrat mit einer rauhen Oberfläche verwendet werden. Damit bildet sich in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens keine homogene Monoschicht aus niedermolekularen Aromaten auf der Oberfläche des Substrates. Die
15 anschließende Bestrahlung in Schritt (c) führt dann aufgrund der Inhomogenität der in Schritt (b) erhaltenen Monoschicht zu einer lokal unvollständigen Vernetzung. Wie im vorstehend beschriebenen Perforierungsverfahren (2) kann durch Entfernen der nicht-vernetzten niedermolekularen Aromaten aus der Membran eine perforierte Membran erhalten werden.

20

Bei dem Perforierungsverfahren (4) entsteht die Perforation durch einen Selbstaggregationsprozess auf einem vorstrukturierten Substrat. Dieses Substrat weist verschiedene Bereiche auf, auf denen die niedermolekularen Aromaten in unterschiedlicher Weise adsorbieren. In einem Bereich des Substrates, der mit
25 einem bestimmten Material, wie beispielsweise Gold, beschichtet ist, adsorbieren die niedermolekularen Aromaten, beispielsweise Thiole, in geordneter Weise, in einem anderen Bereich, der nicht beschichtet ist, findet keine Adsorption der niedermolekularen Aromaten statt. Ebenso können Substrate mit Bereichen verschieden geordneter Oberflächenmorphologie verwendet werden. In den
30 atomar glatten Regionen bilden sich geordnete Filme, während in den rauen Bereichen keine geordnete Adsorption stattfindet. Bei der nachfolgenden Bestrahlung in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden lediglich die geordneten Bereiche vernetzt, während die anderen Bereiche nicht-vernetzt werden. Wie im vorstehend beschriebenen Perforierungsverfahren (2) kann durch

Entfernen der nicht-vernetzten niedermolekularen Aromaten aus der Membran eine perforierte Membran erhalten werden.

Bei dem Perforierungsverfahren (5) erfolgt die Perforation, indem in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Monoschicht aus vernetzbaren niedermolekularen Aromaten und nicht-vernetzba-
5 ren Molekülen auf das Substrat aufgebracht wird. Dieses Verfahren kann auch als "chemische Perforation" bezeichnet werden. Dabei werden mindestens zwei Gruppen von Molekülen verwendet. Bei der ersten Gruppe handelt es sich um vernetzbare Moleküle,
10 welche später die Membran bilden. Bei der anderen Gruppe handelt es sich um nicht-vernetzba- re Moleküle, welche später die Löcher bilden. Bei der nachfolgenden Bestrahlung in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden lediglich die vernetzbaren niedermolekularen Aromaten vernetzt. Wie im
15 vorstehend beschriebenen Perforierungsverfahren (2) kann durch Entfernen der nicht-vernetzten Moleküle aus der Membran eine perforierte Membran erhalten werden. Als nicht-vernetzbares Molekül kann beispielsweise Hexadecan-
thiol verwendet werden. Insbesondere kann beispielsweise ein Gemisch aus Biphenylthiol als vernetzbarer Aromat (90%) und Hexadecan-
thiol (10%) in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden. Insbesondere
20 bevorzugt ist die Verwendung von nicht-vernetzba- ren Molekülen, die durch Zusammenlagerung Cluster definierter Größe bilden können. Auf diese Weise ist es möglich, durch die geeignete Auswahl von nicht-vernetzba-
ren Molekülen eine definierte Porengröße kontrolliert einzustellen.

25 Der Fachmann ist in der Lage, die vorstehend beschriebenen Perforierungsverfahren (1) bis (5) derart durchzuführen, dass Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 μ m erhalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Öffnungen mit
einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 100 nm erhalten. In einer anderen
30 bevorzugten Ausführungsform werden Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 100 nm bis 1 μ m erhalten. Je nach Größe der abzutrennenden Moleküle und Art der Abtrennung kann hier eine geeignete Porengröße bzw. Größe der Öffnungen gewählt werden.

Der Fachmann ist ebenfalls in der Lage, die vorstehend beschriebenen Perforierungsverfahren (1) bis (5) derart durchzuführen, dass eine Membran mit der gewünschten Anzahl an Öffnungen erhalten wird. In einer bevorzugten Ausführungsmethode wird das Perforieren derart durchgeführt, dass die Membran mindestens 10 Öffnungen pro mm² der Oberfläche der Membran als Perforation aufweist. Umfasst die Membran weniger als 10 Öffnungen, so ist kein ausreichender Durchfluss sichergestellt, was eine Stofftrennung durch die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Membran erschwert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsmethode weist die Membran 10 bis 1.000 Öffnungen pro mm² der Oberfläche der Membran als Perforation auf. Weiterhin bevorzugt weist die Membran mindestens 100 Öffnungen pro mm² der Oberfläche der Membran als Perforation auf. Besteht die erfindungsgemäße Membran aus mehr als einer molekularen Monoschicht, so bilden die Öffnungen in den einzelnen Monoschichten gemeinsam die Öffnungen bzw. Poren der gesamten Membran.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Membran, bei dem die Perforation in ungerichteter Weise erfolgt. Dies bedeutet, dass eine Bildung von Poren im Rahmen der Herstellung der Membran auftritt und für die keine besonderen Maßnahmen zu treffen sind. So können unter Umständen beim herkömmlichen Herstellungsverfahren einer Membran eine gewisse Anzahl an Poren gebildet werden, was in gewissem Ausmaß zu einer ungerichteten Perforation führt.

So betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren zum Herstellen einer Membran, welche mindestens eine molekulare Monoschicht umfasst, die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut und in lateraler Richtung vernetzt ist, wobei die Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm und eine Perforation in Form von Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 µm aufweist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) das Bereitstellen eines Substrates,
- (b) das Aufbringen einer Monoschicht aus niedermolekularen Aromaten unter Bindung auf mindestens eine Oberfläche des Substrates,

(c) das Behandeln des in Schritt (b) erhaltenen Substrates mit energiereicher Strahlung derart, dass die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaute Monoschicht in lateraler Richtung vernetzt wird, und

(d) das Entfernen des Substrates, um die Membran zu erhalten,

5 wobei die Perforation während Schritt (c) und/oder Schritt (d) gebildet wird.

Die Perforation, die in diesem Fall ungerichtet erfolgt, wird bei diesem Verfahren während Schritt (c) und/oder Schritt (d) gebildet. So kann die Perforation beispielsweise zufällig während des Vernetzens der Monoschicht erfolgen. Es ist
10 beispielsweise aber auch möglich, dass sich Öffnungen in der Membran während des Entfernens des Substrates in Schritt (d) bilden.

Die nachfolgend beschriebenen Ausführungen zu den Schritten (a) bis (d) betreffen unabhängig voneinander beide vorstehend dargestellten Verfahren.

15

Das in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellte Substrat weist zumindest eine Oberfläche auf und kann aus jedem geeigneten Material bestehen. Vorzugsweise ist das Substrat aus der Gruppe, bestehend aus Gold, Silber, Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Mangan, Wolfram, Molybdän, Platin,
20 Aluminium, Eisen, Stahl, Silicium, Germanium, Indiumphosphid, Galliumarsenid, Siliciumnitrid und Oxiden oder Legierungen oder Mischungen derselben sowie Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Silikat- oder Boratgläsern, ausgewählt. Besonders bevorzugt ist das Substrat mit Gold beschichtetes Silicium, das zwischen der Siliciumschicht und der Goldschicht noch eine Titangrundierung aufweist.

25

Vorzugsweise liegt die Oberfläche des Substrates atomar flach und homogen vor, d.h. dass sie beispielsweise keine Stufenversetzungen oder Defekte aufweist. Auf diese Weise ist es möglich, eine Membran zu erzeugen, die ebenfalls homogen und defektfrei vorliegt.

30

Um nachfolgend eine Monoschicht aus niedermolekularen Aromaten über Ankergruppen vorübergehend kovalent an das Substrat zu binden, kann die Substratoberfläche zuvor gegebenenfalls modifiziert werden. Die Modifizierung kann beispielsweise eine chemische Modifizierung und/oder eine Reinigung

umfassen. Die Reinigung kann durch einfaches Abspülen der Oberfläche mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Dimethylformamid oder durch Behandlung mit einem durch UV-Strahlung erzeugten Sauerstoff-Plasma erfolgen. Besonders bevorzugt erfolgt zunächst eine

5 Behandlung mit UV-Strahlung, gefolgt vom Abspülen mit Ethanol und abschließendem Trocknen in einem Stickstoffstrom. Wenn die Monoschichten mit Ankergruppen wie Phosphonsäure-, Carbonsäure- oder Hydroxamsäuregruppen auf oxidierten Metalloberflächen aufgebracht werden sollen, ist eine vorherige kontrollierte Oxidation der Metalloberfläche vorteilhaft. Diese kann durch

10 Behandlung der Metalloberfläche mit oxidierenden Agentien wie Wasserstoffperoxid, Caro'scher Säure oder Salpetersäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung einer Substratoberfläche besteht im Aufbringen einer ersten organischen Monoschicht mit terminalen reaktiven Gruppen wie Amino-, Hydroxy-, Chlor-, Brom-, Carboxy-, oder Isocyanatgruppen, an die in

15 einem zweiten Schritt die eigentlich zu vernetzende Monoschicht mittels geeigneter funktioneller Gruppen chemisch angekoppelt wird.

Anschließend wird in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Monoschicht aus niedermolekularen Aromaten unter Bindung auf mindestens eine

20 Oberfläche des Substrates, aufgebracht. Diese Bindung kann durch Adsorption oder durch eine Bindung über Ankergruppen erfolgen. Vorzugsweise wird die Monoschicht unter kovalenter Bindung über Ankergruppen auf die Oberfläche des Substrates aufgebracht. Das Aufbringen der Monoschicht kann beispielsweise durch Tauch-, Gieß-, Spinschleuderverfahren oder durch Adsorption aus Lösung

25 erfolgen. Derartige Verfahren sind im Stand der Technik bekannt. Vorzugsweise wird eine Monoschicht aus Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Anthracen, Bipyridin, Terpyridin, Thiophen, Bithienyl, Terthienyl, Pyrrol und Kombinationen davon, aufgebracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung

30 handelt es sich bei dem Aromaten um Biphenyl, das über eine Thiolgruppe an das Substrat kovalent gebunden wird.

In Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in Schritt (b) erhaltene Substrat mit energiereicher Strahlung derart behandelt, dass die aus

niedermolekularen Aromaten aufgebaute Monoschicht in lateraler Richtung vernetzt wird. Vorzugsweise wird die Monoschicht kovalent in lateraler Richtung vernetzt. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung durch Elektronenstrahlung, Plasmastrahlung, Röntgenstrahlung, β -Strahlung, γ -Strahlung, UV-Strahlung oder EUV-Strahlung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zur Bestrahlung mit Elektronen eine großflächig ausleuchtende Elektronenquelle, z. B. eine "flood gun" oder ein Aufbau, wie in Abb. 2 von Hild *et al.*, *Langmuir* 1998, 14, 342-346, beschrieben, verwendet werden. Die verwendeten Elektronenenergien können dabei in einem großen Bereich, vorzugsweise 1 bis 1000 eV, den jeweiligen organischen Filmen und ihren Substraten angepaßt werden. Beispielsweise kann zur Vernetzung von Biphenyl-4-thiol auf Gold Elektronenstrahlung mit 50 eV verwendet werden.

15

Zur großflächigen Vernetzung mittels elektromagnetischer Strahlung (z.B. Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, EUV-Strahlung) können im Stand der Technik verfügbare Lichtquellen verwendet werden.

Werden in Schritt (b) anstelle einer Monoschicht aus niedermolekularen Aromaten beispielsweise gesättigte Moleküle bzw. Einheiten wie Cyclohexyl, Bicyclohexyl, Tercyclohexyl, partiell oder vollständig hydrierte Naphthaline oder Anthracene oder partiell oder vollständig hydrierte Heteroaromaten aufgebracht und kovalent mittels einer Ankergruppe an der Substratoberfläche gebunden, so kann im Wege der Behandlung mit energiereicher Strahlung in Schritt (c) neben der Vernetzung in lateraler Richtung eine Dehydrierung zu den entsprechenden Aromaten bzw. Heteroaromaten erfolgen.

In Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt anschließend das Entfernen des Substrates, um die Membran zu erhalten. Dies kann beispielsweise erfolgen, indem das Substrat durch Wegätzen aufgelöst wird, oder indem die Bindung zwischen Monoschicht und Substrat über die Ankergruppe chemisch gelöst wird. Entsprechende Verfahren zum Entfernen des Substrates von der

Monoschicht sind im Stand der Technik bekannt. Bei Verwendung einer Thiolgruppe als Ankergruppe kann dies beispielsweise durch Behandlung mit Iod erfolgen (vgl. beispielsweise W. Eck *et al.*, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2583 - 2587). Nach Entfernung des Substrats liegt die molekulare Monoschicht dann in der Form einer Membran vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zumindest teilweise niedermolekulare Aromaten, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, verwendet, wodurch eine Membran erhalten wird, bei der eine der beiden Oberflächen der molekularen Monoschicht durch funktionelle Gruppen modifiziert ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "Aromaten, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen" solche Aromaten verstanden, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen. Die funktionelle Gruppe kann jede funktionelle Gruppe sein, die durch die nachfolgende Bestrahlung nicht abgespalten wird, und die zur weiteren Umsetzung geeignet ist, beispielsweise um weitere Moleküle an die Monoschicht anzubinden. Vorzugsweise sind die funktionellen Gruppen aus Aminogruppen, Nitrogruppen, Carboxygruppen, Cyanogruppen, Thiolgruppen, Hydroxygruppen und Kombinationen davon ausgewählt. Besonders bevorzugt als funktionelle Gruppe ist die Nitrogruppe. In dem Fall einer Nitrogruppe erfolgt durch die Bestrahlung des Substrates mit energiereicher Strahlung in Schritt (c) zusätzlich zur Vernetzung eine Umwandlung der Nitrogruppen zu Aminogruppen. Es wird angenommen, dass dieser Reduktion zunächst eine C-H-Bindungsspaltung in den Aromaten vorangeht, und die freigeordneten Wasserstoffatome anschließend die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduzieren.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform sind die funktionellen Gruppen spezielle Liganden, die zur Bindung von bestimmten Zielmolekülen geeignet sind. Diese Liganden können durch Modifizierung der vorstehend genannten Aminogruppen, Nitrogruppen, Carboxygruppen, Cyanogruppen, Thiolgruppen oder Hydroxygruppen an die molekulare Monoschicht gebunden sein. Diese Modifizierung erfolgt vorzugsweise, nachdem die Vernetzung der

Monoschicht sowie das Perforieren erfolgt ist. Beispiele für solche Liganden sind Ionentauscher, Chelatbildner, Aminosäuren, Coenzyme, Cofaktoren und deren Analoga, endokrine und exokrine Substanzen, wie Hormone, Enzym-Substrate, Enzym-Inhibitoren, Nukleinsäuren, wie DNA und RNA, Viren, und Polypeptide, wie Proteine, insbesondere Antikörper und Enzyme. Dem Fachmann sind geeignete Verfahren zur Anbindung solche Liganden bekannt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die niedermolekulare Aromaten die funktionelle Gruppe in einer terminalen Position derart auf, dass sich die funktionellen Gruppen nach Bildung der Monoschicht auf deren Oberfläche befinden.

Auf diese Weise ist es möglich, eine Membran herzustellen, bei der eine der beiden Oberflächen der molekularen Monoschicht durch funktionelle Gruppen modifiziert ist. Dies ist, wie vorstehend bereits dargestellt, insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Membran als Adsorptionsmembran zur Abtrennung von bestimmten Stoffen verwendet werden soll.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden mindestens zwei perforierte molekulare Monoschichten übereinander angeordnet, um einen Stapel zu bilden. Vorzugsweise werden dabei 2 bis 100 Monoschichten übereinander angeordnet, besonders bevorzugt werden 2 bis 50, noch bevorzugter 2 bis 10 Monoschichten übereinander angeordnet. Auf diese Weise kann eine Membran erhalten werden, die eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm aufweist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren weiter den abschließenden Schritt des Aufbringens einer zusätzlichen Beschichtung auf die Membran. Die Beschichtung kann beispielsweise eine Metallbeschichtung sein. Vorzugsweise handelt es sich bei der Beschichtung um eine Beschichtung aus Gold. Die Beschichtung kann jede geeignete Dicke aufweisen. Vorzugsweise weist die Beschichtung jedoch eine Dicke im Bereich von 1 nm bis 10 nm auf, besonders bevorzugt im Bereich von 2 nm bis 5 nm. Die

Beschichtung kann durch im Stand der Technik bekannte Verfahren aufgebracht werden, beispielsweise durch Aufdampfen.

Die Membran gemäß der vorliegenden Erfindung ist mechanisch stabiler als
5 herkömmliche Membranen. Darüber hinaus lassen sich die mechanische Festigkeit, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Permeabilität bei der erfindungsgemäßen Nanomembran über einen weiten Bereich einstellen. Dies kann beispielsweise durch die Modifizierung mit funktionellen Gruppen, die Auswahl der Anzahl und Größe der Öffnungen, und durch Variation in der Dicke
10 der Membran durch Stapelung von einzelnen Monoschichten oder durch Variation der Moleküllänge der die molekularen Monoschichten aufbauenden Aromaten erfolgen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen
15 Membran als Membranfilter oder Adsorptionsmembran zur Trennung von Stoffgemischen. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in der Filtration oder Trennung von Gasen und Flüssigkeiten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Membran in der Lebensmittel-, Trinkwasser- oder Abwasseranalytik, zur Aufreinigung von Trinkwasser oder Abwasser, in der
20 Medizin, beispielsweise in der Dialyse, in Batterien oder in Brennstoffzellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Membran als Membranfilter oder Adsorptionsmembran zur Trennung von Stoffgemischen. Insbesondere bevorzugt
25 ist die Verwendung in der Filtration oder Trennung von Gasen und Flüssigkeiten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung in der Lebensmittel-, Trinkwasser- oder Abwasseranalytik, zur Aufreinigung von Trinkwasser oder Abwasser, in der Medizin, beispielsweise in der Dialyse, in Batterien oder in Brennstoffzellen.

30 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die erfindungsgemäße Membran in der Sensorik verwendet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Membran in der Sensorik verwendet.

Die vorliegende Erfindung wird durch das nachstehende, nicht-beschränkende Beispiel weiter erläutert.

5 Beispiel 1:

Es wurde zunächst eine Nitrobiphenylthiol-Monolayer mittels EUV-IL vernetzt. Dabei wurden kreisförmige Öffnungen mit Durchmessern im Bereich von 300 nm bis 30 nm gebildet, wobei die Abstände zwischen den einzelnen Öffnungen 300 nm bis 100 nm betragen. Die Größe und Positionen der Öffnungen wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt. Anschließend wurden die erhaltenen Nanomembranen mit einem Goldfilm einer Dicke im Bereich von 2 nm bis 5 nm beschichtet.

Patentansprüche

1. Membran, welche mindestens eine molekulare Monoschicht umfasst, die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut und in lateraler Richtung vernetzt ist, wobei die Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm und eine Perforation in Form von Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 μm aufweist.
2. Membran nach Anspruch 1, welche aus einem Stapel von mindestens zwei übereinander angeordneten molekularen Monoschichten aufgebaut ist.
3. Membran nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Membran mindestens 10^8 Öffnungen pro mm^2 der Oberfläche der Membran als Perforation aufweist.
4. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei eine der beiden Oberflächen von mindestens einer molekularen Monoschicht durch funktionelle Gruppen modifiziert ist.
5. Membran nach Anspruch 4, wobei eine der beiden Oberflächen von mindestens einer molekularen Monoschicht durch Aminogruppen als funktionelle Gruppen modifiziert ist.
6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die molekulare Monoschicht aus Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthalin, Anthracen, Bipyridin, Terpyridin, Thiophen, Bithienyl, Terthienyl, Pyrrol und Kombinationen davon, aufgebaut ist.
7. Verfahren zum Herstellen einer Membran, welche mindestens eine molekulare Monoschicht umfasst, die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut und in lateraler Richtung vernetzt ist, wobei die Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm und eine Perforation in Form von

Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 µm aufweist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) das Bereitstellen eines Substrates,
- (b) das Aufbringen einer Monoschicht aus niedermolekularen Aromaten unter Bindung auf mindestens eine Oberfläche des Substrates,
- (c) das Behandeln des in Schritt (b) erhaltenen Substrates mit energiereicher Strahlung derart, dass die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaute Monoschicht in lateraler Richtung vernetzt wird, und
- (d) das Entfernen des Substrates, um die Membran zu erhalten, wobei das Verfahren weiter während oder nach einem der vorstehend genannten Schritte (a) bis (d) den Schritt umfasst:
 - (e) das Perforieren der Membran, welches derart erfolgt, dass Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 µm erzeugt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Perforieren zwischen den Schritten (c) und (d) oder nach dem Schritt (d) durch Bestrahlung mit Teilchenstrahlung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Elektronenstrahlung und Ionenstrahlung, erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Perforieren dadurch erfolgt, dass die Vernetzung in Schritt (c) derart unvollständig erfolgt, dass eine Monoschicht mit vernetzten und unvernetzten Bereichen gebildet wird, wobei die unvernetzten Bereiche der Monoschicht entfernt werden, wodurch die Perforation ausgebildet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Vernetzung durch die Ausleuchtung einer Fläche mittels kohärenter EUV-Strahlung erfolgt, wobei zwei oder mehr kohärente EUV-Strahlen auf der Oberfläche der Monoschicht ein Interferenzmuster aus stehenden Wellen erzeugen, welches zu einer selektiven Belichtung und damit einer Strukturierung führt.

11. Verfahren zum Herstellen einer Membran, welche mindestens eine molekulare Monoschicht umfasst, die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaut und in lateraler Richtung vernetzt ist, wobei die Membran eine Dicke im Bereich von 1 bis 200 nm und eine Perforation in Form von Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 nm bis 1 µm aufweist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
- (a) das Bereitstellen eines Substrates,
 - (b) das Aufbringen einer Monoschicht aus niedermolekularen Aromaten unter Bindung auf mindestens eine Oberfläche des Substrates,
 - (c) das Behandeln des in Schritt (b) erhaltenen Substrates mit energiereicher Strahlung derart, dass die aus niedermolekularen Aromaten aufgebaute Monoschicht in lateraler Richtung vernetzt wird, und
 - (d) das Entfernen des Substrates, um die Membran zu erhalten, wobei die Perforation während Schritt (c) und/oder Schritt (d) gebildet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei das Bestrahlen in Schritt (c) mittels Elektronenstrahlung, Plasmastrahlung, Röntgenstrahlung, β -Strahlung, γ -Strahlung, UV-Strahlung oder EUV-Strahlung erfolgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei das Aufbringen in Schritt (b) mittels Tauch-, Gieß-, Spinschleuderverfahren oder durch Adsorption aus Lösung erfolgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, wobei es sich bei dem Aromaten um Biphenyl handelt, das über eine Thiolgruppe als Ankergruppe an das Substrat kovalent gebunden wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, wobei zumindest teilweise niedermolekulare Aromaten, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, verwendet werden, wodurch eine Membran erhalten wird, bei der

eine der beiden Oberflächen der molekularen Monoschicht durch funktionelle Gruppen modifiziert ist.

- 5
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15, wobei mindestens zwei perforierte molekulare Monoschichten übereinander angeordnet werden, um einen Stapel zu bilden.
- 10
17. Verwendung der Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Membranfilter oder Adsorptionsmembran zur Trennung von Stoffgemischen.
18. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 16 erhältlichen Membran als Membranfilter oder Adsorptionsmembran zur Trennung von Stoffgemischen.
- 15
19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18 in der Lebensmittel-, Trinkwasser- oder Abwasseranalytik, zur Aufreinigung von Trinkwasser oder Abwasser, in der Medizin, beispielsweise in der Dialyse, in Batterien oder in Brennstoffzellen.
- 20
20. Verwendung der Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in der Sensorik.
21. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 16 erhältlichen Membran in der Sensorik.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/004504

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZIMNITSKY D ET AL: "Perforated, freely suspended layer-by-layer nanoscale membranes" LANGMUIR 20080617 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY US, vol. 24, no. 12, 17 June 2008 (2008-06-17) , pages 5996-6006, XP002608915 DOI: DOI:10.1021/LA7038575	1-6, 17-19
Y	* abstract page 5996 - page 6000; figures 1-5 the whole document	2,16
Y	TURCHANIN A ET AL: "Fabrication of molecular nanotemplates in self-assembled monolayers by extreme-ultraviolet-induced chemical lithography" SMALL DECEMBER 2007 WILEY-VCH VERLAG DE, vol. 3, no. 12, December 2007 (2007-12), pages 2114-2119, XP002608916 DOI: DOI:10.1002/SMLL.200700516 * abstract the whole document	4-6,10, 14,15, 20,21
Y	ECK W ET AL: "Freestanding nanosheets from crosslinked biphenyl self-assembled monolayers" ADVANCED MATERIALS 20051104 WILEY-VCH VERLAG DE, vol. 17, no. 21, 4 November 2005 (2005-11-04), pages 2583-2587, XP002608917 DOI: DOI:10.1002/ADMA.200500900 cited in the application the whole document	4-6,8, 14,15, 20,21
X,P	SCHNIETZ M ET AL: "Chemically functionalized carbon nanosieves with 1-nm thickness" SMALL 20091204 WILEY-VCH VERLAG DEU, vol. 5, no. 23, 4 December 2009 (2009-12-04), pages 2651-2655, XP002608918 DOI: DOI:10.1002/SMLL.200901283 the whole document	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/004504

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10058258	A1	NONE	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ZIMNITSKY D ET AL: "Perforated, freely suspended layer-by-layer nanoscale membranes" LANGMUIR 20080617 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY US, Bd. 24, Nr. 12, 17. Juni 2008 (2008-06-17), , Seiten 5996-6006, XP002608915 DOI: DOI:10.1021/LA7038575	1-6, 17-19
Y	* Zusammenfassung Seite 5996 - Seite 6000; Abbildungen 1-5 das ganze Dokument	2,16
Y	TURCHANIN A ET AL: "Fabrication of molecular nanotemplates in self-assembled monolayers by extreme-ultraviolet-induced chemical lithography" SMALL DECEMBER 2007 WILEY-VCH VERLAG DE, Bd. 3, Nr. 12, Dezember 2007 (2007-12), Seiten 2114-2119, XP002608916 DOI: DOI:10.1002/SMLL.200700516 * Zusammenfassung das ganze Dokument	4-6,10, 14,15, 20,21
Y	ECK W ET AL: "Freestanding nanosheets from crosslinked biphenyl self-assembled monolayers" ADVANCED MATERIALS 20051104 WILEY-VCH VERLAG DE, Bd. 17, Nr. 21, 4. November 2005 (2005-11-04), Seiten 2583-2587, XP002608917 DOI: DOI:10.1002/ADMA.200500900 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	4-6,8, 14,15, 20,21
X,P	SCHNIETZ M ET AL: "Chemically functionalized carbon nanosieves with 1-nm thickness" SMALL 20091204 WILEY-VCH VERLAG DEU, Bd. 5, Nr. 23, 4. Dezember 2009 (2009-12-04), Seiten 2651-2655, XP002608918 DOI: DOI:10.1002/SMLL.200901283 das ganze Dokument	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004504

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10058258	A1	08-08-2002	KEINE