



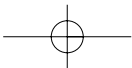
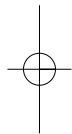
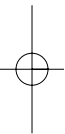
Universiteit Twente
de ondernemende universiteit



Methodes voor moleculaire miniaturen

Moleculaire Nanofabricage

door Prof. dr. ir. Jurriaan Huskens



Moleculaire Nanofabricage

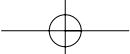
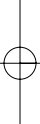
Methodes voor moleculaire miniaturen

Rede uitgesproken bij het aanvaarden
van het ambt van hoogleraar

Molecular Nanofabrication

aan de faculteit Technische Natuurwetenschappen
van de Universiteit Twente
op donderdag 19 januari 2006
door:

Prof. dr. ir. Jurriaan Huskens



Inleiding

Geachte rector magnificus, collegae, vrienden, dames en heren,

Nanotechnologie is de wereld van het kleine, om precies te zijn, kleine structuren die een bepaalde door ons gewenste functie kunnen vervullen. En vaak hebben die structuren dan ook nog een esthetische waarde, omdat ze er mooi uitzien, omdat ze precies doen (of niet) wat we willen, en soms alleen al omdat het maakproces, de fabricage, en het resultaat daarvan, de maker voldoening schenkt.

Nanotechnologie wordt een belangrijke maatschappelijke toekomst voorspeld. De eerste ontwikkelingen zijn al zichtbaar, bv. in materialen, in elektronische apparaten en in medische toepassingen, maar de echte grote doorbraak in praktische toepassingen moet waarschijnlijk nog komen, want zoals te doen gebruikelijk lopen de toepassingen wat achter de wetenschappelijke muziek aan.

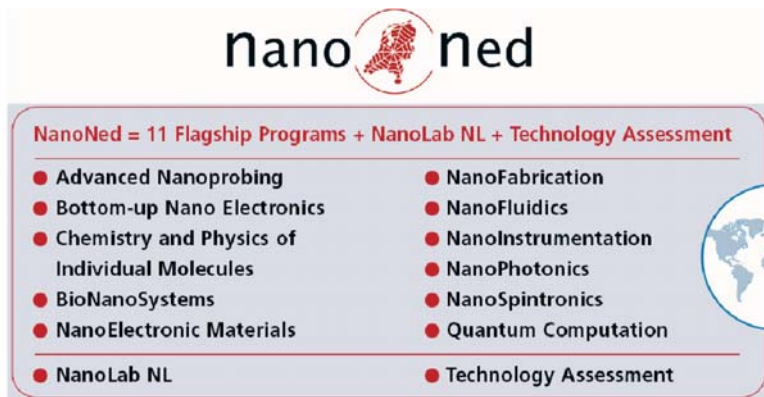
Zonder in detail te treden in de nog zo korte historie, is de nanotechnologie in de wetenschappelijke wereld al aan de orde van de dag en loopt daar hand aan hand, onafscheidelijk verbonden met de nanowetenschap. De ene stelt ons in staat om nieuwe structuren te maken en te bestuderen, terwijl de ander de nieuwe kennis beschrijft die daaruit voortkomt en ons doet leren van de eigenschappen van de gemaakte structuren. Net zo onafscheidelijk als wetenschap en technologie zijn, zullen ook het onderzoek in de nanotechnologie en de maatschappelijke voordelen ervan verbonden zijn met elkaar. Aangezien wij als wetenschappers afhankelijk zijn van de gelden die ons vanuit de maatschappij ter beschikking worden gesteld, is het niet meer dan logisch dat er ook positieve gevolgen van die besteding verwacht worden. Maar of dat ook op de manier moet plaatsvinden waarop dat nu gebeurt, met zeer gespecificeerde plannen, de afrekening daarop en de daaruit voortvloeiende bureaucratie, is maar zeer de vraag, en daarop kom ik later nog terug. Mijn voornaamste bezwaar tegen een sterke maatschappelijke controle is dat de nanotechnologie alle kenmerken draagt van een revolutionaire technologie. En daarbij hoort een toekomst met snelle en onvoorspelbare ontwikkelingen.

De positie van Nanofabricage binnen de Nanotechnologie

Het grote kenmerk van nanotechnologie, en dat is ook de reden waarom ze zo revolutionair zal kunnen zijn, is dat ze een rol speelt in veel van de huidige natuurwetenschappelijke richtingen, niet alleen in de fysica en electrotechniek, maar ook in de chemie, de materiaalwetenschappen, de werktuigbouwkunde en zelfs de biologie en de medische wetenschappen. De nanotechnologie heeft dan ook geleid tot een ongekende verbroedering tussen deze disciplines en ze is dan ook bij uitstek multidisciplinair. Goede communicatie tussen deze disciplines is voor een vruchtbare ontwikkeling essentieel, want het risico van duplicering, of nog erger, het niet precies weten wat de grote vraagstukken op de andere vakgebieden zijn, kan een invulling van die multidisciplinariteit in de weg staan.

Daarentegen zien we tegenwoordig juist ook de tegengestelde trend: subdisciplines van de nanotechnologie worden gedefinieerd, zoals bv. in het nationale programma NanoNed (Figuur 1),¹ vaak nog zonder vastomlijnde definities. Zo ook nanofabricage. Nanofabricage, de naam zegt het al, betreft het máken van nanostructuren en vormt daarmee het hart van de nanotechnologie. Aangezien iedereen die experimenteel met nanostructuren wil werken op een of ander moment met nanofabricage in aanraking komt, is de vraag waaróm een afbakening van de subdiscipline nanofabricage gemaakt wordt of überhaupt gewenst is te verwachten.

De voornaamste reden vóór een afbakening is het feit dat nanofabricage tot nu toe veelal bedreven wordt met de gewenste eindstructuur en/of eigenschap in gedachten. Het heeft daardoor vaak een hoog “ad-hoc”-gehalte. Voor mij is daarom een definitie van nanofabricage als volgt te geven: *nanofabricage is de ontwikkeling en verfijning van algemene methodes om nanostructuren te maken, methodes die niet tot een specifieke eindstructuur leiden maar die breder toepasbaar zijn, bv. in verschillende structuurgroottes, geschikt voor verschillende materialen, enz. Daarmee wil ik geenszins ontkennen dat er nu en ook in het recente verleden al gewerkt wordt en werd aan methodieken van nanofabricage, kijk bv. naar de stormachtige ontwikkeling van de soft lithography,^{2,3,4} maar een identificatie van de noodzaak tot een goede methode-ontwikkeling, en daarmee dus het vaststellen van een subdiscipline, is m.i. een terechte ontwikkeling.*



Figuur 1. Overzicht van de thema's in het nationale nanotechnologie-programma NanoNed.¹

Het verschil in gezichtspunt waarmee men dan de nanofabricage benadert, gericht vanuit het eindproduct tegenover vanuit het proces om tot dat product te komen, ziet men ook terug in andere takken van wetenschap en zeker ook daarbuiten. Een parallel met het componeren van een muziekstuk bv. is goed te maken (Figuur 2). Een uitvoerder van een muziekstuk zal zich zover in de compositie en het compositieproces verdiepen als nodig is om het product, het muziekstuk, goed ten gehore te kunnen brengen en recht te doen aan de doelstellingen van de componist. De componist daarentegen kijkt veel meer naar het proces van het componeren zelf, de technieken die hij daarin kan en wil gebruiken, de verfijning daarvan en de afstemming op elkaar om zo tot het gewenste resultaat te komen. Hij is daarmee veel meer procesgericht bezig, en hoewel de meeste componisten zeker ook in het eindresultaat zelf geïnteresseerd zullen zijn, is een muziekstuk voor hen toch vaak niet meer dan een tussensentation in een levenslange ontwikkeling van verfijning en optimalisering van het eigen compositieproces zelf. Eenzelfde parallel valt te trekken tussen toehoorder en uitvoerder: een toehoorder hoeft van het compositieproces noch het proces van uitvoering veel te weten om ervan te genieten en er een oordeel over te geven, omdat hij afgaat op het hoorbare eindresultaat. De uitvoerder daarentegen, die in de regel zeker ook zelf wel geniet van het uitvoeren van een stuk, is toch meer bezig met het proces en de technieken van uitvoering om dat zo goed mogelijk te doen. Ook hieraan gaat een lang leertraject vooraf dat levenslang doorloopt.

Zo is het ook met een vakgebied zoals nanofabricage: het verdient een vakgebied te zijn omdat niet de te maken structuren essentieel zijn - dat zijn wederom slechts tussenstations - maar de ontwikkelingen in grotere zin, in de vorm van methodieken, geven de invulling aan dat vakgebied.

Ook in de organische chemie valt die parallel te trekken. In het begin van de ontwikkeling van de organische chemie, zo'n 150 jaar geleden, probeerde men ad hoc bepaalde verbindingen te synthetiseren. Maar men heeft zich op een gegeven moment gerealiseerd dat die verschillende processen gecombineerd en op elkaar afgestemd moesten worden om tot meerstapsprocessen en zo tot echt complexe moleculen te kunnen komen. Dat heeft geleid tot de ontwikkeling van de subdiscipline van de organische synthese, waarin de *methodiek* van het synthetiseren centraal staat en veel minder het eindproduct daarvan, hoewel dat uiteindelijk weer leidt tot fraaie nieuwe producten zoals bv. in de natuurstofsynthese. Dus voor de chemici onder u: de nanofabricage zal dezelfde rol binnen de nanotechnologie gaan spelen als de organische synthese binnen de chemie: methode-ontwikkeling voor fabricageprocessen.

The image displays a musical score for 'The Cupid Song' by John Dowland, illustrating the transition from lyrics to a full musical composition. The score is divided into three parts: TENOR, BASS V.S., and ALTS V.S.

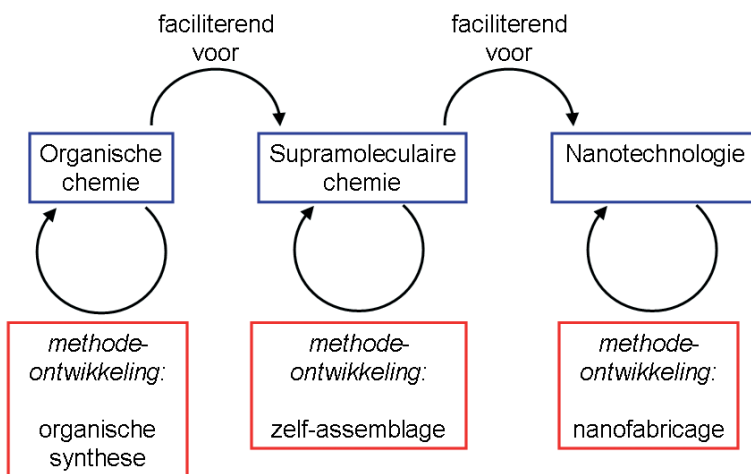
TENOR: The lyrics are: "dark cloud of an earth. ii. quite over-ome, of an earth quite over-ran. hath not bin made quite. Let him be me eclipsed from my fun. With laves dot's glory. Who sayes in vowes or vowes not to remane. Who by this light god".

BASS V.S.: The lyrics are: "Ho ever thinks or hopes of love for love, Or who below'd in Cupid's Lave doth glory, Who loyes in vowes or vowes not to remane, who by this light god hath not bin made foray, Let him be me eclipsed from my fun. With dark clouds of an earth. ii. quite over-ome, clouds of an earth quite over-ome, let him be".

ALTS V.S.: The lyrics are: "Ho ever thinks or hopes of love for love, Or who below'd in Cupid's Laves dot's glory, Who sayes in vowes or vowes not to remane, Who by this light god hath not bin made quite. Let him be me eclipsed from my fun, my fun with dark cloud of an earth. ii. quite over- werran Quite over-ome".

Figuur 2. Verschil in perspectief vanuit proces vs. eindproduct: voorbeeld van een muzikale compositie (John Dowland): voor een componist is het compositieproces om hiertoe te komen van belang, voor de uitvoerder(s) is het een set instructies om de compositie om te zetten in klank, terwijl voor de meeste toehoorders alleen het klinkende resultaat telt.

Nog even terugblikkend op de natuurstofsynthese: hierin staat weer veel meer het eindproduct centraal en gaat verdere methode-ontwikkeling hier hooguit nog mee langs de zijlijn. Hierin is de organische synthese uiteindelijk dus weer faciliterend geworden. Dat is natuurlijk ook de uiteindelijke rol van nanofabricage – het maken van nieuwe structuren die tot dan toe onmogelijk waren – maar daaraan gaat vaak een lang ontwikkelingstraject vooraf. Zo'n ontwikkeling, van methode-ontwikkeling tot het faciliteren van het maken van specifieke structuren (Figuur 3), maakt nu de supramoleculaire chemie door. Daar waar de organische chemie eerst als faciliterende basis diende voor de ontwikkeling van nieuwe methodes binnen de supramoleculaire chemie, wordt die laatste nu zelf faciliterend voor de nanotechnologie, en met name de nanofabricage. Op die ontwikkeling kom ik later nog terug.



Figuur 3. Schema dat de rollen van de organische chemie, supramoleculaire chemie en nanofabricage beschrijft: de interne methode-ontwikkeling en externe beïnvloeding; het schema geeft ook een relatieve ontwikkeling in de tijd weer.

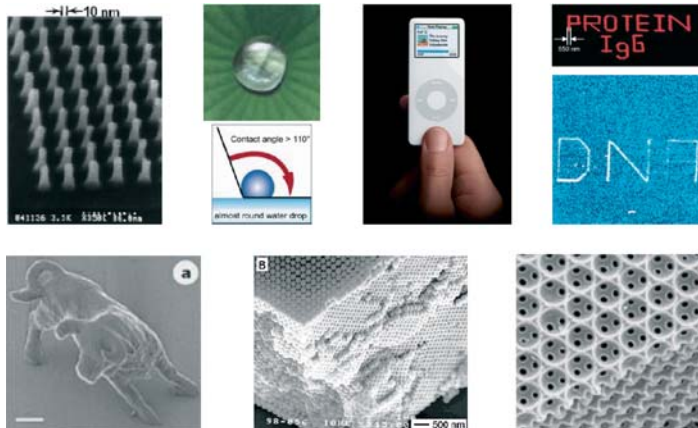
Huidige stand van zaken

Wat zijn nu eigenlijk nanostructuren? Hoewel definities hiervan nogal verschillen lijkt er zich een consensus af te tekenen die nanostructuren definieert als structuren met minimaal één, maar vaker twee of drie, dimensies tussen de 1 en 100 nm, waarbij de fysische en/of chemische eigenschappen van de structuren bepaald worden door die karakteristieke nanometer-lengteschaal.

Zonder de illusie te willen wekken hier een compleet overzicht te kunnen geven, wil ik hier toch een paar illustratieve voorbeelden geven van wat men tegenwoordig zoal kan fabriceren. Mooie voorbeelden van nanostructuren zijn bv. de 5-10 nm pilaartjes in silicium die men kan maken met elektronenbundellithografie (Figuur 4).⁵ Oppervlakte-morfologie is belangrijk bv. voor bevochtiging van oppervlakken: men kan oppervlakken van diverse materialen zeer sterk waterafstotend maken door het oppervlak van het materiaal te structureren op nanometer-lengte, zoals dat in de natuur plaatsvindt op de blaadjes van de lotusbloem. Toepassing van lithografie op specifieke, bv. magnetische, materialen kan leiden tot dataopslagmedia, bv. voor flash-media in camera's en harde schijven voor hoge-capaciteits-mp3-spelers.⁷ Oppervlaktestructureringsmethodes zoals *probe*-lithografieën stellen ons al zeer goed in staat om heel kleine structuurtjes op oppervlakken te schrijven, bv. haarfijne lijntjes of zelfs complete logo's.^{8,9} Zeer esthetisch zijn ook de driedimensionale structuren, bv. van kleine stiertjes, gemaakt in een kunststofmateriaal m.b.v. twee-fotonlithografie.¹⁰ Een "functionele" structuur is de onlangs gemaakte nanogitaar waarop men "Amazing Grace" kan spelen, maar dan 16 octaven boven ons gehoorsspectrum! Voor chemici zijn nanodeeltjes, zoals halfgeleider-nanodeeltjes (*quantum dots*) met hun fraaie grootte-afhankelijke fluorescentie, en driedimensionale structuren ervan, bv. in fotonische kristallen, vaak van grote esthetische waarde.

Wat bepaalt nu ons gevoel van esthetiek voor zulke miniaturen? Dat kan een oog- (of oor-) strelende toepassing zijn zoals een iPod, of iets dat resulteert in een artistiek ogend voorwerp, zoals de nanostiertjes, hoewel we in dat laatste geval dan wel een microscoop nodig hebben om ervan te genieten. Het kan ook de voldoening van het maakproces zelf zijn, bv. het bereiken van een ultieme resolutie die nog niemand eerder wist te bereiken, of de wetenschappelijke uitdaging die in het verschiet ligt ná het maken van de structuren bij het leren doorgronden van de fundamenteel nieuwe eigenschappen ervan, zoals

bv. geldt voor fotonische kristallen. Ook de complexiteit van een structuur kan bepalend zijn voor de waardering. Op complexiteit kom ik nog terug.



Figuur 4. Voorbeelden van nanostructuren (van boven naar beneden, van links naar rechts): siliciumpilaartjes gemaakt met electronenbundellithografie,⁵ "bionano"-gestructureerde, waterafstotende lotusbloem,⁶ iPod nano met hoge-resolutie-dataopslagmedium,⁷ logo's van biomoleculen geschreven met dip-pen-nanolithografie,^{8,9} stiertje gemaakt met twee-foton-lithografie, kristal van nanodeeltjes, geïnverteerd fotonisch kristal.

Zoals ook in de muziek en beeldende kunsten, is vaak niet alleen de gemaakte structuur van belang maar zeker ook, met name voor de kenners of insiders, de waardering voor het proces om daartoe te komen, en de nieuwheid ervan oftewel de moeilijkheidsgraad en individualiteit van de compositie op het moment waarop het gefabriceerd is. Dat laatste kenmerk is essentieel voor zowel wetenschap als kunst: creativiteit houdt per definitie nieuwheid in, iets maken dat nog niemand eerder gemaakt heeft maar dat op een bepaalde manier aansluit bij, of zich juist afzet tegen, bestaande richtingen of denkbeelden.

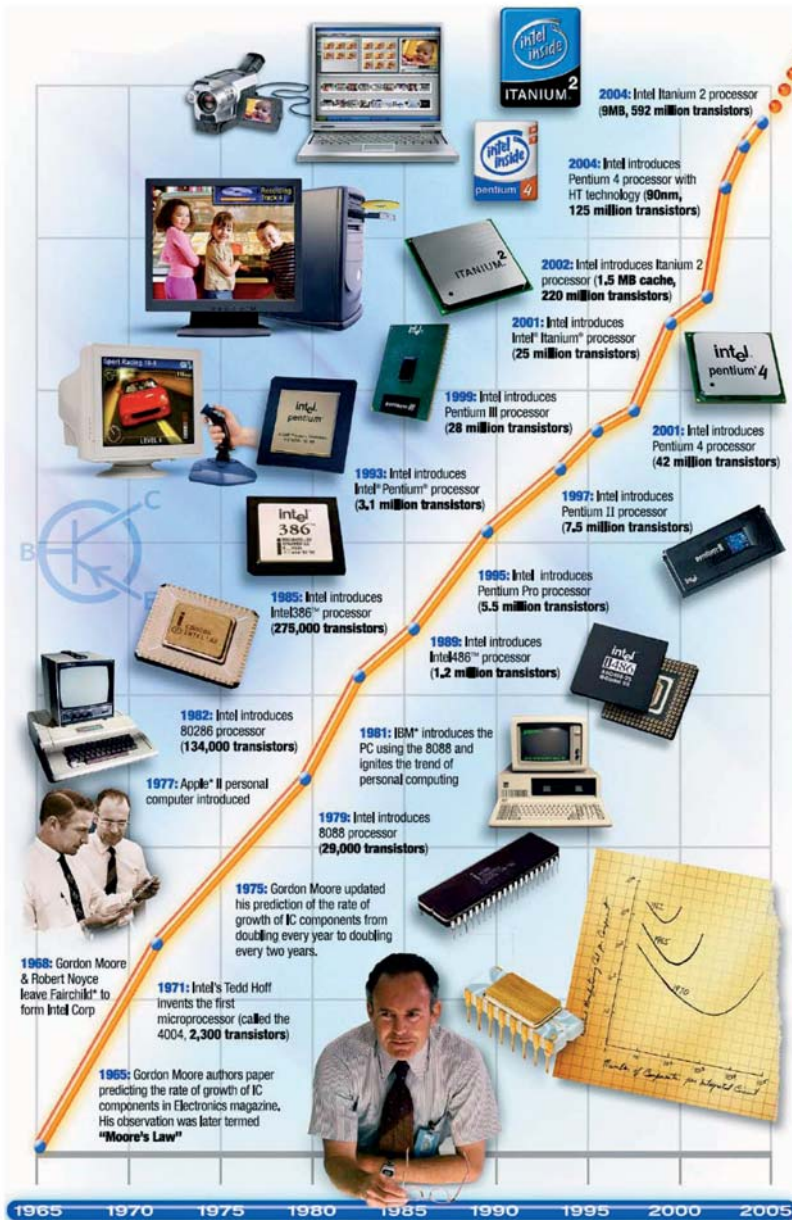
Daarnaast is ook het persoonlijk perspectief belangrijk voor de waardering van een structuur of proces. Chemici en fysici bv. verschillen nogal in hun perspectief op nanostructuren. Voor fysici, en in het algemeen voor de meeste mensen, zijn nanostructuren klein. Ze zijn fysisch gezien interessant omdat

materie op die lengteschaal andere eigenschappen, zogenaamde quantum-eigenschappen, heeft die vaak niet zichtbaar zijn op de micro- of macroschaal. Daarnaast zijn veel oppervlakte-structureringsmethodes die oorspronkelijk ontwikkeld zijn voor microstructuren “uitgegroeid” tot methodes voor nanostructurering, en die methodes komen uit de fysische hoek. Chemici daarentegen zijn gewend te denken op de schaal van moleculen, ongeveer van 0.1-1 nm, een enkele keer iets groter. Voor hen zijn nanostructuren in het algemeen dan ook “groot” en, vanuit moleculair perspectief, alleen te maken door het samenvoegen, *assembleren*, van meerdere moleculen, en nog maar zelden door een echte covalente synthese. Vandaar dat moleculaire miniatures die men zich kan voorstellen opgebouwd uit diverse bouwblokken, en manieren om die opbouw te controleren, in het bijzonder chemici aanspreken.

En waar bevindt zich dan nu die nieuwe discipline van de nanofabricage? M.a.w. hoe ver zijn we met de methode-ontwikkeling binnen de nanofabricage? Zonder hier diep in detail te treden betreffende de ontwikkeling van allerlei technieken, moet ik hier toch een grove categorisering aanbrenge in de bestaande nanofabricageprocessen.

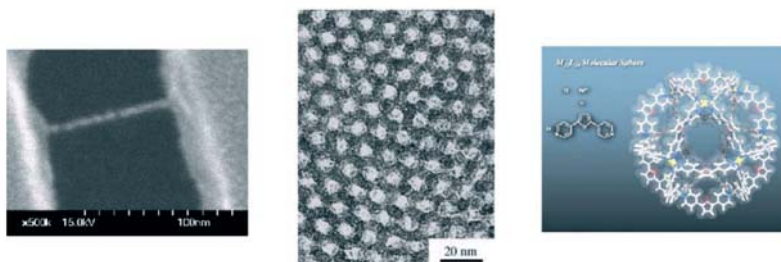
Zoals reeds genoemd is er een klasse van technieken die uit de materiaal-wetenschappelijke hoek of de microstructurering komt. Deze groep noemen we de top-down-technieken omdat ze gebaseerd zijn op een verkleining, miniaturisering, van de te maken structuren door middel van een verbetering van de bestaande technieken. Het ultieme voorbeeld daarvan zien we in de computerchipfabricage, waarin de fotolithografie, die hierin een essentiële rol speelt, al meer dan 40 jaar zo'n ontwikkeling doormaakt (Figuur 5) en nu in staat is op de schaal van 65 nm structuren te fabriceren.¹²

Binnen deze klasse van top-down-technieken is een verdere onderverdeling te maken in directe structureringsmethodes, die zonder initieel voorbeeld, een *template*, een structuur kunnen fabriceren, en replicatiemethodes, waarbij een *template* nodig is. Die laatste subklasse van de replicatiemethodes, voornamelijk de niet-fotolithografische methodes hieruit, wint sterk aan belangstelling. Omdat directe methodes zoals electronenbundellithografie en standaard fotolithografie steeds duurder en/of langzamer worden bij toenemende resolutie, krijgt het concept van eenmaal maken en vervolgens oneindig vaak repliceren van een *template* de overhand.



Figuur 5. Veertig jaar "Moore's law".¹²

Daarnaast bestaat er, meer vanuit het perspectief van de supramoleculaire chemie, een tweede groep van fabricageprincipes, die gebaseerd zijn op zelf-assemblage (*self-assembly*). Hierin worden kleine bouwstenen, zoals moleculen, biomoleculen en nanodeeltjes, samengevoegd tot grotere eenheden die dan de nanostructuren vormen. Dit kan in één dimensie, bv. om nanodraden te maken door DNA-ketens te decoreren met metaalionen en verder te ontwikkelen tot metaalstructuren,¹³ maar ook in twee dimensies, zoals bv. in het geval van spontane fasescheiding van blockcopolymeren op een oppervlak,¹⁴ of zelfs drie dimensies zoals bij de diverse voorbeelden van goed-gedefinieerde complexen van moleculen in de supramoleculaire chemie¹⁵ (Figuur 6).



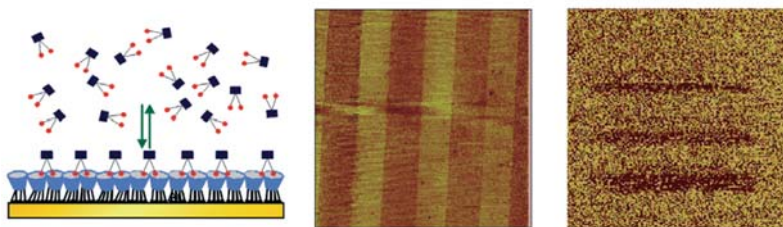
Figuur 6. Van links naar rechts: zelf-assemblage in één (metaaldeeltjes langs een DNA-keten),¹³ twee (silicium-oxide-structuren gemaakt via spontane fasescheiding van blockcopolymeren),¹⁴ en drie dimensies (bolvormig supramoleculair complex bestaande uit 36 moleculaire bouwstenen).¹⁵

Het ultieme kenmerk van zelf-assemblage is de spontane vorming van niet-covalente interacties tussen de bouwstenen. Deze interacties vormen de informatie die de bouwstenen vooraf meekrijgen om met de andere bouwstenen spontaan een nanostructuur te kunnen vormen. De verdere samenstelling van de bouwstenen dient voor de structuur en opbouw van het nanobouwsel en voor de uiteindelijke functie ervan. Aangezien de niet-covalente interactie het speelveld is van de supramoleculaire chemie, speelt deze een cruciale rol in de nanofabricage. Zoals hierboven reeds geschetst vervult de supramoleculaire chemie hierin een, voor haar geheel nieuwe, faciliterende rol, namelijk in de vorm van het aanbieden van een toolbox van assemblage-technieken, interactiemotieven, kennis van interactie-sterktes en -dynamica, etc.

Een al duidelijk zichtbare methode-ontwikkeling binnen de nanofabricage is de *integratie* van deze twee klassen van technieken. Nog redelijk basale voorbeelden hiervan betreffen microcontactdruk,^{2,3,4} waarin gepatroneerde zelfgeassembleerde monolagen gemaakt worden door een moleculaire inkt over te brengen via een zachte rubberen stempel, en het gebruik van diverse oppervlaktestructureringsmethodes om patronen op oppervlakken te maken waarop gestuurde zelf-assemblage (*directed self-assembly*) mogelijk is. Ook meer gecompliceerde methodes om bv. gepatroneerde fotonische kristallen te maken beginnen recent vorm te krijgen.^{16,17}

Waar staan wij nu?

Voordat ik een toekomstbeeld van de leerstoel Moleculaire Nanofabricage kan schetsen, zal ik eerst een globaal overzicht van de recente ontwikkelingen en concepten weergeven die ik meeneem vanuit mijn periode binnen de vakgroep Supramoleculaire Chemie en Technologie. Een zwaartepunt van ons recente onderzoek is de ontwikkeling van zogenaamde moleculaire printplaten geweest.^{18,19} Dat zijn oppervlakken gemodificeerd met receptormoleculen waarop we andere moleculen, polymeren, biomoleculen of ook nano-deeltjes kunnen hechten met goed gedefinieerde structuur en bindingssterkte. We hebben zulke oppervlakken moleculaire printplaten (*molecular printboards*) genoemd omdat we de erop te plaatsen bouwstenen op elke willekeurig te kiezen plaats kunnen positioneren, net zoals individuele chips op de printplaat van een elektronische schakeling. Daarom zijn deze moleculaire printplaten bij uitstek te combineren met oppervlaktepatroneringsmethodes zoals microcontactdruk en dip-pen-nanolithografie (Figuur 7).¹⁹



Figuur 7. Van links naar rechts: adsorptie van moleculen op een moleculaire printplaat,²⁰ AFM-plaatje van een supramoleculair lijnpatroon (5 µm brede lijnen) gemaakt met microcontactdruk, idem (enkele honderden nm brede lijnen) m.b.v. dip-pen-nanolithografie.¹⁹

Het onderliggende concept van moleculaire printplaten is *multivalentie*.²¹ De controle over bindingssterkte en reversibiliteit van de binding van moleculen en andere bouwstenen die op de moleculaire printplaten gezet worden, wordt bepaald door het gebruik van *meervoudige* interacties tussen receptormoleculen op het oppervlak en hieraan complementaire ligandgroepen op de op het oppervlak te plaatsen moleculaire bouwstenen. Het exacte aantal interacties, de sterkte van het individuele interactiemotief en de driedimensionale

structuur van het te vormen complex dragen alle bij aan een grote mate van controle over de bindingssterkte en de dynamica van de adsorptie- en (eventuele) desorptieprocessen.²²

Een bijzonder fraai resultaat hierin was de opheldering van het exacte aantal interacties, de zogenaamde bindingsstoichiometrie, van multivalente dendrimeren op receptoroppervlakken.²³ Tevoren was slechts een ruwe schatting van de stoichiometrie van deze bij benadering als bolvormig te beschouwen moleculen te geven, maar de nauwkeurige experimentele bepaling ervan ging hand in hand met de theorie-ontwikkeling van multivalentie aan oppervlakken.²² Hieruit volgde rechtstreeks dat slechts een gering aantal relatief zwakke interacties, gecombineerd tot een multivalent patroon, nodig zijn om een sterke, kinetisch stabiele binding aan moleculaire printplaten te verkrijgen. Dit is tot uitdrukking gebracht in de hechting en visualisatie van individuele moleculen op zulke oppervlakken.¹⁸

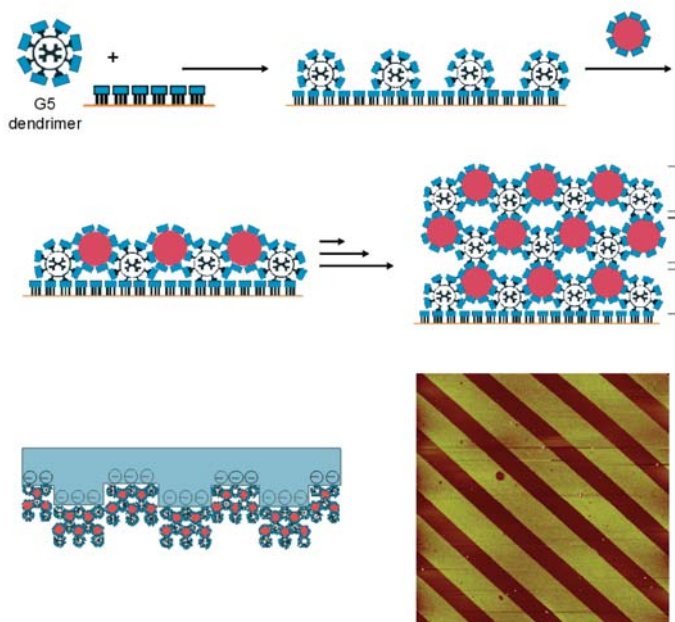
Tevens biedt dit multivalentieprincipe ons de mogelijkheid om stimulusafhankelijke interactiemotieven te gebruiken zodat we moleculen gericht en specifiek kunnen plaatsen en onder andere condities weer kunnen verwijderen.²⁴ Terwijl we multivalentie nu gebruiken om bepaalde gewenste eindstructuren te maken, zullen we in de nabije toekomst ook gaan kijken naar toepassing van dit principe in het assemblageproces zelf, en dan met name in de selectiviteit ervan in meer complexe assemblagetechnieken. Maar hierover zal ik meer vertellen in het toekomstperspectief.

Terwijl het onderzoek aan de moleculaire printplaten ons enerzijds meer in de richting van de fundamentele aspecten van multivalentie aan oppervlakken heeft gedreven, is er ook een ontwikkeling geweest in de richting van het gebruik en toepassing ervan in de assemblage van diverse typen moleculen en deeltjes op deze oppervlakken. Hierbij hebben we gebruik gemaakt van moleculen en deeltjes van kleiner dan 1 nm tot groter dan 100 nm. Wat betreft de controle over de orde van geassembleerde structuren en variabiliteit van de interactiesterktes, zien we een afnemende controle naarmate de grootte van de bouwstenen toeneemt. Ook dat is een focus voor de toekomst aangezien de goed-gedefinieerde assemblage van bv. driedimensionale structuren van nanodeeltjes van essentieel belang is voor bv. fotonische kristallen.

Kijkend naar de materiaalkeuze zien we het gebruik van kleine moleculen, dendrimeren en polymeren om multivalentie tot uitdrukking te brengen,

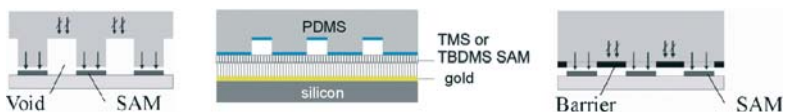
maar daarnaast ook de hechting van eiwitten en nanodeeltjes van goud en silica. Ook hebben we een proces ontwikkeld om multilagen van moleculen en nanodeeltjes te maken, gebaseerd op multivalente receptor-ligand-interacties, om zo een groeiproces van supramoleculaire materialen op oppervlakken te bewerkstelligen (Figuur 8).²⁵ Gecombineerd met oppervlaktepatroneringsmethodes levert dit een methode om driedimensionale nanostructuren te maken van zulke materialen. Daarnaast hebben we dezelfde methodologie gebruikt om nieuwe transistorstructuren te maken van electroactieve moleculen. Deze worden in de nabije toekomst getest op hun electronische eigenschappen, m.a.w. of ze als een serieuze mogelijke component voor moleculaire electronica in aanmerking kunnen komen.

Naast deze zogenaamde *bottom-up*-methodes, gebaseerd op zelf-assemblage, hebben we ook gewerkt aan *top-down*-methodes. Met name de introductie van relatief eenvoudige chemische principes om zulke methodes te verfijnen heeft onze aandacht.



Figuur 8. Multilaag-assemblage (boven),²⁵ supramoleculaire multilaag op een stempel (linksonder), en AFM-plaatje (rechtsonder) van supramoleculaire structuren na overdracht op een moleculaire printplaat.²⁷

Microcontactdruk (*microcontact printing*)^{2,3,4} bv., waarin inktmoleculen via een rubberen stempel overgedragen worden op een oppervlak, lijdt onder twee cruciale, resolutie-beperkende factoren: enerzijds het uitvleken van de inktmoleculen buiten de contactgebieden tussen stempel en oppervlak en anderzijds een vervorming van de flexibele stempel door het contact zelf. Beide werden als onoverkomelijk gezien aangezien diffusie nodig is voor het transport van de inkt door het stempelmateriaal waarin het geabsorbeerd is en de stempel flexibel dient te zijn om overal op het oppervlak goed contact te kunnen maken. Niets is echter minder waar gebleken! Diffusie kan volkomen geëlimineerd worden door een inktvrij proces te gebruiken. In het door ons ontwikkelde concept van *catalytic microcontact printing* is het stempeloppervlak katalytisch actief en bewerkstelligt zo een chemische reactie in de contactgebieden met het substraatoppervlak wanneer dat bezet is met reactieve moleculen (Figuur 9).²⁸ Ook de vervorming van ruimtelijke patronen op een stempeloppervlak kan volledig voorkomen worden. Hiertoe hebben we, in samenwerking met Philips Research (Eindhoven), het concept van vlakke stempels ontwikkeld waarin inktoverdracht niet meer gereguleerd wordt door wel of niet contact tussen stempel en oppervlak maar door chemisch gemodificeerde, inkt-ondoorlaatbare barrières die in het stempeloppervlak geïntegreerd zijn.²⁹ In een toekomstig project binnen het nationale programma NanoNed zullen we gaan werken aan de combinatie van beide principes.



Figuur 9. Van links naar rechts: geïnkte stempel in normaal microcontactdruk, katalytisch microcontactdruk op een reactieve monolaag,²⁸ en vlakke stempel met in het oppervlak geïntegreerde barrières.²⁹

Het concept van katalyse is ook van toepassing gebleken op de *probe*-lithografie. Hiertoe hebben we een katalysator gehecht aan een naald, een zogenaamde *tip*, van een atoomkrachtmicroscopie-apparaat (AFM).³⁰ Hiermee hebben we lijntjes geschreven op een reactief oppervlak met een lijnbreedte van nog geen 30 nm, hetgeen overeenkomt met de grootte van het contactoppervlak tussen de *tip* en het oppervlak.

Een belangrijk thema is verder geweest om *top-down*-technieken te gebruiken binnen de zelf-assemblage. Hierbij maken we enerzijds gebruik van de spontaniteit van zelf-assemblage en ons begrip van multivalentie om bindingssterkte te reguleren, en anderzijds van de kracht om met behulp van patroneringstechnieken de positie van moleculen op oppervlakken te sturen. Conceptueel relatief eenvoudig is hierin geweest het toepassen van micro-contactdruk en zijn *probe-equivalent dip-pen*-nanolithografie op moleculaire printplaten.¹⁹ Lastiger is het gebruik van de replicatietechniek nanoimprintlithografie, omdat het hier een meerstapstechniek betreft waarbij de patronering van een polymeerlaag als een tussenstap fungeert. Om hiermee zelfgeassembleerde monolagen te patroneren hebben we zowel het assemblageproces moeten aanpassen als ook de eindstap waarin de polymeerlaag verwijderd wordt.³¹ Niettemin worden de nadelen ruimschoots gecompenseerd door de voordelen van een hoge resolutie en een brede toepasbaarheid op diverse materialen en assemblage-processen. Dat laatste wordt verder onderstreept door de adsorptie van silica- en polymeernanodeeltjes op de zogegepatroneerde monolagen.^{31,32}

Dit laatste proces is een voorbeeld van echte *integratie* van *top-down*- en *bottom-up*-technieken. Integratie vereist een afstemming van twee of meer technieken op elkaar om ze complementair te maken zodat ze gecombineerd kunnen worden tot een meerstapsproces. Een uitgebreider voorbeeld hiervan hebben we recent gerealiseerd door nanoimprintlithografie te combineren met multilaag-assemblage (zogenaamde *layer-by-layer assembly*).²⁶ Hiermee hebben we supramoleculaire structuren kunnen vervaardigen die driedimensionaal zijn met alle drie dimensies kleiner dan 100 nm in een proces dat uiteindelijk bestaat uit tot wel vijftig stappen!

Keuzes voor de toekomst

Onze huidige activiteiten samenvattend zien we twee belangrijke ingrediënten: supramoleculaire chemie aan oppervlakken en oppervlaktestructureringsmethodes. Die twee samen staan borg voor een vernieuwende aanpak van nanofabricage met integratie van technieken als een belangrijk thema daarin. Aandacht voor *top-down*-technieken *an sich* zal niet gepropageerd worden vanwege een aantal redenen. Allereerst ligt onze fundamentele sterkte voornamelijk aan de kant van zelf-assemblage aan oppervlakken, ten tweede zijn op het terrein van de *top-down*-technieken al veel sterke onderzoeksactiviteiten zowel bij academische groepen, bv. op het gebied van microelectromechanische systemen (MEMS), als bij diverse industriële onderzoekslaboratoria.

Deze strategische keuze heeft ook geleid tot de naam van de nieuwe leerstoel. Er is niet gekozen voor het wel zeer ruime “Nanofabricage” maar voor “Moleculaire Nanofabricage” om hiermee juist het perspectief vanuit de (supramoleculaire) chemie (aan oppervlakken) te benadrukken.

Verder is verregaande kruisbestuiving met andere vakgebieden essentieel voor de toekomst. Dat zo'n kruisbestuiving haar vruchten af kan werpen zien we op allerlei terreinen en ik zal weer een voorbeeld uit de kunstwereld geven. Dat muziek een invloed heeft op de beeldende kunsten, bv. de schilderkunst, is al lang bekend. Maar ook omgekeerd heeft de schilderkunst haar invloed op het componeren van muziek (Figuur 10). Curiosa hierbij zijn de ontwikkeling van grafische composities, maar, meer in abstracte zin, is de schilderkunst ook vaak een voorloper voor de muziek geweest bij het ontstaan van nieuwe stijlen zoals bv. het impressionisme.

Nu is kruisbestuiving inherent aan nanotechnologie en nanofabricage, zoals hierboven al uitgebreid besproken is. Een voorbeeld is de combinatie met de microtechnologie als we de weg verder richting integratie van *top-down*- en *bottom-up*-technieken inslaan. Maar er zijn ook minder voor de hand liggende interacties met bv. de fysica voor het maken van fotonische structuren en met de biochemie voor het hechten en patroneren van eiwitten en andere biomoleculen op oppervlakken. Centraal staat hierbij mijn overtuiging dat een goede kennis van de interactiesterkte en ordening van moleculen en deeltjes aan oppervlakken én manieren om die te beïnvloeden essentieel zijn om een

wezenlijke bijdrage te kunnen leveren aan de vooruitgang van deze synergetische multidisciplinaire samenwerkingsverbanden.



Figuur 10. Wederzijdse beïnvloeding tussen beeldende kunst en muziek: muzikale voorstelling "The Angel Concert" (Matthias Grünewald, 1528) (links) die op haar beurt als inspiratie diende voor de 6^e scene van Paul Hindemith's opera "Mathis der Maler" (1935) (rechts).³³

Een ander belangrijk thema voor de toekomst wordt complexiteit. We zijn tegenwoordig sterk in het beheersen en controleren van een enkel proces. Dat leidt dan vaak tot goede ordening van relatief simpele bouwstenen, vaak van maar één type. Toegespitst op zelf-assemblage wordt meestal een zogeheten dichtste pakking verkregen (Figuur 11): de bouwstenen zitten op een zo dicht mogelijke manier tegen elkaar omdat er slechts één drijvende kracht is, nl. de interactiesterkte. Een toename van complexiteit betekent in deze context dan ook: meerdere typen bouwstenen en interactiemotieven, open structuren, structuren met een regelmaat die beantwoordt aan andere wetmatigheden dan een dichtste stapeling, enz.

Een ietwat filosofisch getinte vraag is hoe je een toename van complexiteit bereikt: door het af te dwingen middels een nog betere procesbeheersing, of juist door het introduceren van meer vrijheidsgraden?

Huidige tendensen zijn, zoals gezegd, het proberen te beheersen van een enkel proces in al zijn finesses. Dat zien we niet alleen in de nanofabricage of in andere takken van wetenschap, maar ook in de bemoeienis van de diverse overheden met de wetenschap en de financiering daarvan. De nog jonge

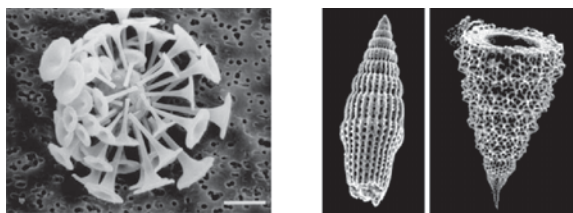
aandacht voor de positie van complexiteit tussen orde en chaos wisselt met de tijd, en in allerlei maatschappelijke, politieke en artistieke processen zijn slingerbewegingen te zien in een hang naar meer eenvoud of juist meer wanorde. Weer een muzikaal voorbeeld aanhalend, heeft de explosie aan complexiteit in muziekstijlen aan het begin van de 20^e eeuw tevens, of juist als reactie hierop, geleid tot het ontstaan van een stijl, de twaalftoonsmuziek, die de ultieme controle over het compositieproces nastreeft (Figuur 12). Die controle heeft zich echter als dusdanig beperkend uitgewezen dat deze stijl in zijn meest stricte vorm slechts een kort leven beschoren is geweest en ook onder toehoorders maar een kleine schare aanhangers kent. Ironisch is hierbij dat de ontwikkeling van deze stijl uiteindelijk dus ook weer geleid heeft tot een verdere verbreding en complexiteit van het gehele palet aan compositiestijlen.

The image displays a musical score for Arnold Schönberg's 'Variations for orchestra', op. 31, 1928. The score is in 3/4 time and features a chromatic scale as a basis. It is divided into three systems. The first system (measures 0-11) shows a treble clef staff (P-0) and a bass clef staff (I-9). The second system (measures 39-40) shows a treble clef staff (RI-9) and a bass clef staff (R-0). The third system (measures 0-11) shows a treble clef staff (P-0) and a bass clef staff (R-0). The score includes various musical notations such as notes, rests, and dynamic markings.

Figuur 12. Voorbeeld van een twaalftoonscompositie (*Variations for orchestra*, op. 31, 1928, Arnold Schönberg) waarvoor een enkele chromatische reeks als basis dient, die in stricte doorwerkingen verwerkt wordt.

Terugkerend naar de nanofabricage kunnen we dus stellen dat een grotere complexiteit te verkrijgen is door meer *vertrouwen* in assemblage-processen. Ook hier betekent vertrouwen: méér vrijheidsgraden, niet minder. Supramoleculaire chemie, of liever: supramoleculaire interacties, spelen hierin een essentiële rol. Vanzelfsprekend daaruit voortvloeiend zal het gebied van de supramoleculaire materialen, waarvan ik hierboven al een voorbeeld (de multilaags-assemblage)²⁵ heb gegeven, een verdere vlucht gaan nemen. Zoals Prof. Sam Stupp in een plenaire lezing op de onlangs gehouden Materials Research Society meeting in Boston zei: “*We need to understand the forces that control shape in assemblies of organic molecules*”.⁴⁰ Voor hem betekent dat de introductie van meer complexe onderdelen met tegengestelde of orthogonale assemblage-codes in relatief kleine moleculen om zo de structuur én functie van de hieruit gevormde supramoleculaire materialen te beïnvloeden. Voor ons zal dit onder meer inhouden: materialen opgebouwd uit meerdere, diverse bouwstenen en op meerdere lengteschalen gestructureerd. Andere opties zijn: materiaalopbouw in begrensde ruimtes, bv. in microkanalen, en het gebruik van tijdsafhankelijke, bv. oscillerende, processen om nanofabricage te bewerkstelligen.

Een essentieel kenmerk van complexiteit, zoals reeds genoemd, zijn *wisselwerkingen tussen simultane processen*. Een eerste stap zal dus zijn om bepaalde fabricageprocessen gelijktijdig te laten verlopen, bv. door verschillende bouwstenen gelijktijdig te laten assembleren, evt. zelfs samen met een desorptie- of deassemblageproces zodat positieve en/of negatieve terugkoppelingen ontstaan. Het moge duidelijk zijn dat de natuur al veel langer in staat is om materialen te fabriceren met een complexe structuur (Figuur 13),¹⁴ en het bestuderen van met name de *processen* die leiden tot die structuren zal leiden tot nieuwe fabricagemethodes.



Figuur 13. Complexe structuren gemaakt in biomineralisatieprocessen.¹⁴

Een mogelijke sleutel tot zulke wisselwerkingen is het gebruik van meerdere, mogelijk orthogonale, interactiemotieven. Zeer recent hebben we kunnen aantonen dat het gelijktijdig gebruik van twee interactiemotieven, een supra-moleculaire gastheer-gast- en een coördinatieve metaal-ligand-interactie, kan leiden tot selectieve opbouw van de gewenste moleculaire miniatuur aan een oppervlak met het gebruik van beide motieven zonder dat die structuur in oplossing gevormd werd.⁴¹ In de toekomst zullen we dit gegeven gaan uitwerken niet alleen om de structuur en positie van het materiaal te kunnen bepalen, maar ook om de assemblageprocessen zélf te sturen. Immers, hoewel supramoleculaire chemie toch vooral geassocieerd wordt met systemen in thermodynamisch evenwicht, blijft een sleutel tot complexiteit juist ook het vormgeven van *kinetisch* bepaalde processen. Assemblageprocessen van supramoleculaire bouwstenen, zeker wanneer gebruik gemaakt wordt van multivalente interacties, kunnen hierin een cruciale rol gaan spelen, met mogelijke toepassingen in elektronische en fotonische materialen maar ook in biochemie en biologie.

Waarom hier?

De Universiteit Twente is m.i. in een aantal opzichten uniek en daardoor de geëigende plaats om dit onderzoek uit te voeren. Prof. David Reinhoudt en Dr. Kees Eijkel hebben in een paar jaren tijd MESA+ gebracht tot de status van topinstituut met een wereldwijde bekendheid.⁴² Nu zegt status mij weinig, maar de manier waarop MESA+ omgaat met interacties tussen mensen is zeer stimulerend en biedt unieke mogelijkheden tot samenwerkingen.

Twee van die samenwerkingen wil ik hier concreet noemen. Met Prof. Julius Vancso en zijn groepsleden werken we al zowat sinds de dag van mijn aanstelling aan deze universiteit samen op het gebied van interactiesterktebepalingen met AFM. Dat heeft ons geen windeieren gelegd^{43,44,45} en die samenwerking is in de loop van de tijd, met de groei van wederzijds vertrouwen en interesse, uitgegroeid tot het delen van gemeenschappelijke apparatuur en het uitvoeren van gezamenlijke projecten. Ik kan alleen maar de hoop en wens uitspreken dat die samenwerking zo intens blijft en nog verder uitgroeit. De tweede, meer recente, relatie is met Prof. Harold Zandvliet en Prof. Bene Poelsema van de vakgroep Vaste-stof-fysica. Dat is op het eerste gezicht misschien niet een voor de hand liggende keuze voor samenwerking aangezien de primaire interesses behoorlijk uit elkaar lijken te liggen, maar ook deze is zeer vruchtbaar gebleken, met name op het gebied van microcontactdruk^{29,46} en op toepassing van STM op zelf-geassembleerde monolagen.⁴⁷ We hebben de afgelopen jaren een in alle opzichten uniek project gehad en ik teken zó voor een vervolg.

Ook de centrale structuur van MESA+ en de MESA+ cleanroom zijn uniek. De werkwijze van de wetenschappelijke programma's van MESA+ is buitengewoon succesvol gebleken en is een voorbeeldfunctie gaan vervullen voor andere instituten binnen en buiten deze universiteit. De cleanroom en analysefaciliteiten van MESA+ bieden niet alleen een infrastructuur waarop we trots mogen zijn, maar heeft ook een staf die de kunde én de bereidheid heeft om in te spelen op nieuwe ontwikkelingen binnen MESA+. Om dit verder te concretiseren: binnenkort hebben we, dankzij de investeringen uit het nationale nanotechnologieprogramma NanoNed, een faciliteit binnen de cleanroom om alternatieve lithografie te bedrijven die gerust uniek genoemd mag worden, en samen met Gerrit Boom zal ik ijveren voor een brede bekendheid hiervan binnen en buiten MESA+ en voor aansluiting op de huidige activiteiten. Zijn er ook zorgen? Zonder op deze dag daaraan veel aandacht te willen beste-

den, wil ik toch een paar zaken noemen. De universiteit en de met name de technische faculteiten verkeren in grote financiële nood, en de aandacht hiervoor is mettertijd een haast dagelijkse activiteit geworden. Dat is, naast de vastgoedproblematiek, voor een deel ook te wijten aan een dalende studenteninstroom, de reactie hierop middels het instellen van diverse nieuwe studierichtingen, en nu dan weer de noodzakelijke reactie daarop betreffende het verzorgen van onderzoeksmogelijkheden in die nieuwe richtingen. Ik wil dan ook pleiten voor zorgvuldige, maar ook snelle, keuzes die noodzakelijk zijn om de financiële situatie voor de komende jaren te stabiliseren, daarbij de unieke positie van onze sterktes in ogenschouw nemend. Nivellering kennen we al genoeg in Nederland! In dat kader kan ik het maken van keuzes voor terreinen van excellentie aan de drie technische universiteiten dan ook alleen maar van harte ondersteunen.

In het onderwijs zal een einde moeten komen aan het nu nog alleen maar versnellende tempo van veranderingen. Ik kan me niet voorstellen dat iemand nog in staat is om de positieve dan wel negatieve gevolgen van al die veranderingen van de afgelopen jaren te meten, laat staan daarop correctief te handelen. Beide, de keuzes betreffende onderzoekszwaartepunten en financiën enerzijds en de stabilisatie van veranderingen in het onderwijs anderzijds, moeten leiden tot de m.i. broodnodige rust zodat alle medewerkers van de leerstoelen met hun volledige aandacht kunnen doen waarvoor ze aangesteld zijn, nl. goed onderzoek en goed onderwijs verrichten.

Positieve veranderingen zijn er zeker ook te melden en ik wil van zowel onderzoek als onderwijs elk een voorbeeld geven. Op onderzoeksgebied heeft MESA+, met name in de persoon van Prof. David Reinhoudt, een uniek programma binnengehaald, te weten NanoNed.¹ Dat leidt niet alleen, direct zichtbaar te maken, tot vele nieuwe promotieprojecten en apparatuur, maar ook tot verdergaande samenwerking binnen MESA+ en daarbuiten. Dat nieuwe elan, dat al duidelijk is geworden op het NanoNed-congres afgelopen maand, zal alleen maar verder toenemen en het is mijn hoop dat die NanoNed-dagen zullen uitgroeien tot een evenement waarbij de disciplinegerichte CW-⁴⁸ en FOM-dagen⁴⁹ zullen verbleken. Wat betreffende onderwijs zijn we begonnen aan een nieuw experiment: de mastersopleiding Nanotechnologie.⁵⁰ Deze is duidelijk vanuit de brede interesse op de werkvloer ontstaan. Ik wil hier dan ook mijn waardering uitspreken voor de initiatiefnemers van dit programma die dit van de grond hebben gekregen en mijn steun betuigen aan diegenen die nu die kar verder trekken. Het feit dat er nog ruimte is aan de Universiteit Twente voor zulke initiatieven is ook een uiting van het uitstekende klimaat!

Dankwoord

Carrière maken heeft maar in beperkte mate iets te doen met eigen planning en een vooruitziende blik. Zeer bepalend zijn de mensen om je heen, de kansen die je geboden worden vanwege het vertrouwen dat die mensen in je hebben, en de mate waarin je van die mensen en kansen gebruik weet te maken. Daarom, alvorens deze oratie te beëindigen, wil ik graag mijn dank uitspreken aan al die mensen die een bepalende factor zijn of zijn geweest in het proces dat mij, en u allen, tot de oratie van vandaag heeft gebracht.

Allereerst wil ik de personen uit de bestuurlijke geledingen van deze universiteit, te weten onze rector magnificus, Prof. Henk Zijm, de decaan van de faculteit Technische Natuurwetenschappen, Prof. Alfred Blik, en de wetenschappelijk directeur van het onderzoeksinstituut MESA+, Prof. David Reinhoudt, bedanken voor hun vertrouwen in mij dat geleid heeft tot mijn aanstelling als hoogleraar. Met de nieuwe frisse bestuurlijke wind in de rug heb ik alle vertrouwen in de toekomst.

David Reinhoudt wil ik in het bijzonder bedanken, mede voor de tijd die ik als UD en UHD in zijn groep heb doorgebracht en later (en nu nog) als programmadirecteur in MESA+, de unieke kansen tot zelfontplooiing die hij mij daarmee geboden heeft, en voor de vele wijze lessen op wetenschappelijk, maar vooral ook niet-wetenschappelijk gebied. Daarnaast wil ik ook alle andere (oud)collega's in de vakgroep Supramoleculaire Chemie & Technologie, in MESA+, de MESA+ cleanroom, en in de andere vakgroepen van MESA+ bedanken voor de zeer plezierige maar ook professionele samenwerking. Niet onvermeld wil ik laten de promovendi die ik als dagelijks begeleider in de afgelopen jaren tot de eindstreep heb mogen brengen: jullie onvoorwaardelijke inzet en successen hebben niet alleen jullie zelf gebracht waar jullie nu zijn, maar ook mij een onmisbare steun in de rug gegeven. En ik wil hierbij ook mijn volste vertrouwen uitspreken in de promovendi die nu ergens halverwege die rit zitten: samen gaan we door om er wat moois van te maken!

Van de twee hoogleraren bij wie ik als postdoc heb gewerkt, Prof. Dean Sherry (University of Texas at Dallas, Richardson, USA) en Prof. Manfred Reetz (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Duitsland), heb ik buitengewoon veel geleerd. De eerste heeft een scherpe blik op het individuele karakter van de begeleiding die het best bij een bepaalde persoon past

en creëert daarmee een stimulerende omgeving in een ontspannen sfeer. De tweede paart een buitengewone scherpzinnigheid aan zijn persoonlijke manier van motiveren.

Van mijn promotor Prof. Herman van Bekkum en copromotor Dr. Joop Peters (Technische Universiteit Delft) heb ik aan den lijve ervaren wat vrijheid van onderzoek is: je eigen vragen leren stellen en daarop de antwoorden proberen te vinden. Een van de belangrijkste zaken die jullie me geleerd hebben is hoe belangrijk het kan zijn een promovendus te laten zien dat ook een prof of begeleider niet alle antwoorden kan hebben maar alleen het proces kan begeleiden naar een resultaat toe. Of dat het vooraf gedachte resultaat is, is een andere, meestal retorische, vraag en eigenlijk ook weinig interessant voor de verfijning van het échte “product”: de “jonge doctor”.

In Eindhoven, aan de Technische Universiteit Eindhoven, ben ik mijn studie begonnen als scheikundig ingenieur. Dat is een keuze geweest waarvan ik nooit spijt heb gehad: het was de juiste mix van wiskunde, natuurkunde, scheikunde en engineering en dus eigenlijk een interdisciplinaire opleiding avant la lettre die mij prima voorbereid heeft op mijn huidige werkterrein, de nanotechnologie. Mijn afstudeerproject, onder leiding van Prof. Stan van Boeckel en Will Kuijpers, was achteraf gezien inhoudelijk misschien niet de beste keuze, maar die periode is wel een unieke ervaring gebleken die tot op de dag van vandaag stof voor gesprekken oplevert.

Verder wil ik mijn vrienden bedanken voor alle steun en afleiding. Goed onderzoek doen is alleen mogelijk met de broodnodige wisseling van perspectief, bv. in muziek, een spelletje schaak, of een goed glas bier of whiskey, alle in het gezelschap van mensen die je kunnen meeslepen in hun eigen enthousiasme voor totaal wat anders dan wat je tot dan toe bezig hield. Met name muziek, het samen actief of passief genieten van muziek, is voor mij in al die jaren een eerste levensbehoefte gebleken.

Mijn ouders zijn mijn hele leven mijn steun en toeverlaat geweest. Woorden schieten tekort bij het beschrijven van jullie dagelijks aanwezige warmte en aandacht. Jullie, in die rol van ouder, beseffen als geen ander dat je een kind eigenlijk alleen maar in het proces van ontwikkeling kunt begeleiden, nauwelijks inhoudelijk, zeker niet als een kind uiteindelijk een richting opgaat die je als ouder nauwelijks meer kunt volgen, laat staan beïnvloeden. Het belang van die ouderrol begin ik misschien nu pas ten volle op waarde te schatten nu ik mezelf soms afvraag, bij het zien van mijn eigen zoontje, wat er toch in dat koppie omgaat.

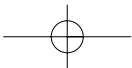
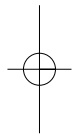
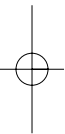
Daphne, jij bent in de afgelopen jaren ook zo'n onmisbare factor geworden. Samen vormen we een harmonische samenklank die twee jaar geleden verdere diepgang heeft gekregen met de geboorte van Maxim. Ook hij is nu niet meer weg te denken uit ons leven. Als ik na een dag vol beslommeringen van mijn werk thuiskom en hij begroet me met een onnavolgbaar "Hai papa!", dan besef je dat die werkdag slechts een "boze droom" is geweest. Ik wil mijn rede dan ook beëindigen op een manier zoals hij dat ook zou kunnen doen: "Kláár!".

Referenties en aantekeningen

- ¹ <http://www.nanoned.nl>.
- ² Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550-575; "Soft lithography".
- ³ B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Wenkel, R. Stutz, H. Wolf, H. IBM J. Res. Dev. **2001**, *45*, 697-719; "Printing meets lithography: soft approaches to high-resolution patterning".
- ⁴ B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171-1196; "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques".
- ⁵ S. Y. Chou, *Nanoimprint Lithography*, Ch. 2 in: *Alternative Lithography*, C. M. Sotomayor Torres, Ed. **2003**, Kluwer Academic, NY.
- ⁶ <http://www.zeiss.de/4125680fo053a38d/Contents-Frame/fe6774d035abb49cc1256df3003c7b36>.
- ⁷ De in figuur 4 getoonde iPod nano (Apple) heeft een flash-geheugen gefabriceerd met 70-nm-technologie en heeft de dikte van een tijdschrift (J. Wood, *Mater. Today*, november **2005**, p. 1).
- ⁸ L. M. Demers, D. S. Ginger, S.-J. Park, Z. Li, S.-W. Chung, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, *296*, 1836-1838; "Direct patterning of modified oligonucleotides on metals and insulators by dip-pen nanolithography".
- ⁹ J.-H. Lim, D. S. Ginger, K.-B. Lee, J. Heo, J.-M. Nam, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2309-2312; "Direct-Write Dip-Pen Nanolithography of Proteins on Modified Silicon Oxide Surfaces".
- ¹⁰ S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, *Nature* **2001**, *412*, 697-698; "Finer features for functional microdevices".
- ¹¹ Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693-713; "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications".
- ¹² <http://www.intel.com/technology/mooreslaw/index.htm>.
- ¹³ M. B. Murphey, A. Bezryadin, in: *final report* "DNA-Templated Nanowires in the 10 nm Regime", University of Illinois at Urbana-Champaign, **2003**.
- ¹⁴ I. W. Hamley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1692-1712; "Nanotechnology with Soft Materials".
- ¹⁵ <http://www.appchem.t.u-tokyo.ac.jp/appchem/labs/fujita/res3a-e.html>.
- ¹⁶ Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718-8729; "Template-Assisted Self-Assembly: A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures".
- ¹⁷ Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 267-271; "Self-Assembly of Monodispersed Spherical Colloids into Complex Aggregates with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures".
- ¹⁸ J. Huskens, M. A. Deij, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4467-4471; "Attachment of molecules at a molecular printboard by multiple host-guest interactions".
- ¹⁹ T. Auletta, B. Dordi, A. Mulder, A. Sartori, S. Onclin, C. M. Bruinink, C. A. Nijhuis, H. Beijleveld, M. Péter, H. Schönherr, G. J. Vancso, A. Casnati, R. Ungaro, B. J. Ravoo, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 369-373; "Writing patterns of molecules on molecular printboards".

- ²⁰ A. Mulder, T. Auletta, A. Sartori, S. Del Ciotto, A. Casnati, R. Ungaro, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6627-6636; "Divalent binding of a bis(adamantyl)-functionalized calix[4]arene to β -cyclodextrin-based hosts: an experimental and theoretical study on multivalent binding in solution and at self-assembled monolayers".
- ²¹ A. Mulder, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3409-3424; "Multivalency in supramolecular chemistry and nanofabrication".
- ²² J. Huskens, A. Mulder, T. Auletta, C. A. Nijhuis, M. J. W. Ludden, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6784-6797; "A model for describing the thermodynamics of multivalent host-guest interactions at interfaces".
- ²³ C. A. Nijhuis, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12266-12267; "Binding control and stoichiometry of ferrocenyl dendrimers at a molecular print-board".
- ²⁴ C. A. Nijhuis, F. Yu, W. Knoll, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **2005**, *21*, 7866-7876; "Multivalent dendrimers at molecular printboards: influence of dendrimer structure on binding strength and stoichiometry, and their electrochemically induced desorption".
- ²⁵ O. Crespo-Biel, B. Dordi, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7594-7600, "Supramolecular layer-by-layer assembly: alternating adsorptions of guest- and host-functionalized molecules and particles using multivalent supramolecular interactions".
- ²⁶ J. Huskens, P. Maury, O. Crespo-Biel, M. Péter, D. N. Reinhoudt, *Proceedings of the MRS Fall Meeting 2005, Symposium R, "Assembly at the Nanoscale – Toward Functional Nanostructured Materials" (Boston, USA) 2005*; "Integration of top-down and bottom-up nanofabrication schemes".
- ²⁷ O. Crespo-Biel, B. Dordi, P. Maury, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Chem. Mater.*, submitted.
- ²⁸ X.-M. Li, M. Péter, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1449-1453; "Catalytic microcontact printing without ink".
- ²⁹ R. B. A. Sharpe, D. Burdinski, J. Huskens, H. J. W. Zandvliet, D. N. Reinhoudt, B. Poelsema, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10344-10349; "Chemically patterned flat stamps for microcontact printing".
- ³⁰ M. Péter, X.-M. Li, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11684-11690; "Catalytic probe lithography: catalyst-functionalized scanning probes as nanopens for nanofabrication on self-assembled monolayers".
- ³¹ P. Maury, M. Péter, V. Mahalingam, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 451-457, "Patterned self-assembled monolayers on silicon oxide prepared by nanoimprint lithography and their application in nanofabrication".
- ³² P. Maury, M. Escalante, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2718-2723; "Directed assembly of nanoparticles onto polymer imprinted or chemically patterned templates fabricated by nanoimprint lithography".
- ³³ Grout, D. J.; Palisca, C. V., in *A History of Western Music*, W. W. Norton & Co., 6th edition, **2001**, pp. 654 & 695.
- ³⁴ Rede gehouden bij de opening van het academisch jaar 2005-2006, "Omringd door zee: een koersbepaling", Universiteit Twente, Enschede, 5 september 2005.

- 35 Na het gereedkomen van deze tekst verscheen in het Chemisch-2-Weekblad (december 2005) een interview met Nederlands meest geciteerde chemicus, Prof. Ad Bax, werkzaam aan het NIH, Bethesda, USA, waarin hij als volgt reageerde op de vraag "Hoe werkt de beoordeling bij het NIH? Loopt dat via visitaties?": "Ja, eens in de vier jaar. Positief is dat je retrospectief wordt beoordeeld. Het maakt minder uit wat je van plan bent de komende vier jaar te doen, dan wat je de afgelopen tijd gedaan hebt. Als dat goed was, krijg je meer geld, anders wat minder. Dat geeft veel flexibiliteit. Als je van tevoren weet wat je de komende vier jaar gaat doen is het nooit nieuw."
- 36 M. Eigen, R. Winkler, "Het spel", uitg. Bert Bakker, 1989.
- 37 M. Gell-Mann, "De Quark en de Jaguar: Avonturen in Eenvoud en Complexiteit", uitg. Contact, 1994.
- 38 J. Cohen, I. Stuart, "Chaos Geordend: De ontdekking van eenvoud in complexiteit", uitg. Contact, 1994.
- 39 Grout, D. J.; Palisca, C. V., in *A History of Western Music*, W. W. Norton & Co., 6th edition, 2001, p. 718.
- 40 MRS Fall meeting 2005, Boston, USA, 28 november 2005.
- 41 O. Crespo-Biel, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, in preparation.
- 42 <http://www.mesaplus.utwente.nl>.
- 43 T. Auletta, M. R. de Jong, A. Mulder, F. C. J. M. van Veggel, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, S. Zou, S. Zapotoczny, H. Schönherr, G. J. Vancso, L. Kuipers, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1577-1584; "b-Cyclodextrin host-guest complexes probed under thermodynamic equilibrium: thermodynamics and AFM force spectroscopy".
- 44 S. Zapotoczny, T. Auletta, M. R. de Jong, H. Schönherr, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, G. J. Vancso, *Langmuir* 2002, 18, 6988-6994; "Chain length and concentration dependence of b-cyclodextrin-ferrocene host-guest complex rupture forces probed by dynamic force spectroscopy".
- 45 H. Schönherr, M. W. J. Beulen, J. Bügler, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, G. J. Vancso, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 4963-4967; "Individual supramolecular host-guest interactions studied by dynamic single molecule force spectroscopy".
- 46 R. B. A. Sharpe, D. Burdinski, J. Huskens, H. J. W. Zandvliet, D. N. Reinhoudt, B. Poelsema, *Langmuir* 2004, 20, 8646-8651; "Spreading of 16-mercaptohexadecanoic acid in microcontact printing".
- 47 A.-S. Hallbäck, N. Oncel, J. Huskens, H. J. W. Zandvliet, B. Poelsema, *Nano Lett.* 2004, 4, 2393-2395; "Inelastic electron tunneling spectroscopy on decanethiol at elevated temperatures".
- 48 In subdisciplines van Chemische Wetenschappen verdeelde meerdaagse symposia voor chemici, te Lunteren.
- 49 Meerdaagse symposia voor fysici, te Veldhoven.
- 50 <http://nt.graduate.utwente.nl/>.





Universiteit Twente
de ondernemende universiteit