

Modificación de superficies de oro mediante la técnica de nanolitografía DIP PEN - DPN

L. M. Ballesteros O., M. E. Londoño

Grupo de Investigación en Ingeniería Biomédica Escuela de Ingeniería de Antioquia – Universidad CES, Medellín, Colombia

Recibido 22 de agosto de 2013. Aprobado 08 de septiembre de 2014.

SURFACE MODIFICATION ON GOLD SUBSTRATES USING DIP PEN NANOLITHOGRAPHY TECHNIQUE

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE OURO PELA TÉCNICA NANOLITHOGRAPHY DIP PEN - DPN

Resumen — En este trabajo se modificó la superficie de un sustrato de oro usando la técnica Dip Pen Nanolithography (DPN) y dos tipos de puntas. Los patrones creados por el cantilever A-Frame, AF, son más homogéneos que los *Diving Board*, DB, esto puede deberse a que la punta DB presenta una mayor concentración de tinta que la AF, al presentar una forma rectangular hay más concentración de esfuerzos en las esquinas del rectángulo y de la punta, por tanto se tienen más opciones de presentar una adhesión de la tinta a las esquinas y una vez se empieza con el proceso de creación del patrón se desprenda la tinta en el sustrato, depositando una mayor cantidad de ella. Por otro lado, el cantilever AF presenta una forma triangular y cuenta con una única zona en la cual se concentran los esfuerzos y donde la tinta queda en exceso.

Palabras clave — Modificación de superficies; Nanolitografía DPN; Nanotecnología, Sustrato de oro.

Abstract — In this work the effect of two types of tips A and M, over the patterns made on a gold substrate was explored. The patterns were built with a nanolithography, acrylic ink and gold substrate, disposing each tip with a triangular shape cantilever A-Frame (AF) on one side and a rectangular Dipping Board (DB) cantilever on the other side. The patterns created by AF are more homogeneous than DB, this may be due to the rectangular shape of the DB which presents more ink concentration, because having a rectangular shape concentrates stress in the borders and the tip, having more possibilities to present ink adhesion in the borders of the cantilever and once the process begins with the creation of the pattern the ink merges with the substrate, depositing higher amount of ink in contrast with AF because it's triangular shape counts with only one zone where the stress focuses which leads to causes ink surplus.

Keywords— Nanolithography; DPN; Nanotechnology; Superficial modifications.

Sumário— Neste trabalho são alteradas a superfície de um sustrato de ouro utilizando a técnica de dip pen nanolithography (DPN) e dois tipos de pontas. Os padrões criados pelo cantilever A-Frame, AF, são mais homogêneas do que divingboard, DB, esta pode ser a ponta DB tem uma maior concentração de tinta do que a AF, ao apresentar uma forma retangular se tem mais

concentração de esforços nos cantos do retângulo e ponta, por isso você tem mais opções para apresentar uma aderência da tinta para os cantos e uma vez que você iniciar o processo de criação do padrão se desprenda a tinta é aparente no substrato, depositando uma maior quantidade de ela. Por outro lado, cantilever AF apresenta uma forma triangular e tem uma única área em que se concentram os esforços e onde a tinta em excesso.

Palavras chave -- Modificação da superfície; Nanolitografia DPN; Substrato de ouro; Nanotecnologia.

I. INTRODUCCIÓN

En años recientes se han desarrollado varias técnicas para controlar y modificar las superficies tanto química como topográficas a escala nanométrica y ahora estas técnicas se pueden usar para diseñar superficies con la intención de investigar como las células interactúan con su medio [1]. La técnica de nanolitografía DPN es una de ellas, consiste en “escribir”, a una escala nanométrica, usando una tinta que se deposita sobre un sustrato mediante una punta. Este proceso se introdujo en la comunidad científica a finales del siglo XX (1999) como una herramienta para fabricar nanoestructuras en superficies [2]. Por su versatilidad y fácil uso, el DPN ha sido fuente de investigación para el manejo de la técnica nanolitográfica, ya que permite la utilización de una gran cantidad de sustratos y tintas con condiciones controladas de humedad y temperatura [3]. Además, esta técnica se perfila como una herramienta muy atractiva para crear patrones biológicos y estructuras orgánicas en superficies, ya que se pueden generar modelos sin necesidad de exponer las tintas o el sustrato a condiciones extremas, a diferencia de otras técnicas como el CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [4], fotolitografía o EBL (*Electron Beam Lithography*) [2], donde el sustrato o la tinta se ven expuestos a condiciones químicas, iones con rayos UV o radiación por haz de electrones que pueden causar alteraciones en el proceso. Del mismo modo, el DPN permite una alta resolución, generando pequeñas matrices alrededor de estructuras más grandes [3], en comparación con otras técnicas litográficas como la litografía de nanoimpresión (NIL) o la impresión por micro-contacto (μ CP) [2].

Las variables más importantes que intervienen en un proceso de nanolitografía DPN son: el tipo de puntas, distancia entre puntas, temperatura de impresión, velocidad de la punta, radio de la punta, la temperatura y la humedad relativa. Por ejemplo, cuando la temperatura crece el número de moléculas transferidas aumenta y, un aumento en la humedad proporciona una mejor adhesión de la tinta en el sustrato [5]. Por otro lado, la técnica permite usar una gama muy variada de tintas ODT- (Octadecanetiol), MHL (6--Mercapto-1-hexanol), pequeñas secuencias de péptidos, nanopartículas; y sustratos de fósforo de galio (GaP) y arseniuro de Galio (GaAs), silicio, oro, hidrogeles [6, 7].

Al ser una técnica tan atractiva, el desarrollo de novedosos sistemas de bio reconocimiento hechos a medida se están investigando con gran interés, utilizando tintas como los tioles sobre sustratos de oro [2]. Por ejemplo, el grupo de Méndez ha realizado estudios en la formación de bio nanopatrones en superficies [8]. Recientemente la universidad de Mánchester (UK) está abriendo camino en el estudio de la interacción celular demostrando la capacidad del DPN para realizar modificaciones superficiales que permitan emplear membranas artificiales sobre el grafeno para su potencial aplicación en bio-sensores, bio-catálisis y liberación de medicamentos [9]. A su vez, en Corea se ha trabajado en DPN para generar patrones superficiales a partir de hidrogeles para crear patrones a escala micrométrica de *Escherichia Colli* JM 109 [10] y proponer un método sencillo para imprimir matrices de células bacterianas en superficies sólidas.

Las aplicaciones de la nanolitografía DPN abarca una amplia gama de áreas como: la electrónica biología molecular, la biotecnología, la biomedicina, los biosensores y la catálisis [11]. Para lograr obtener los patrones deseados mediante esta técnica se hace necesario controlar varios parámetros y elegir adecuadamente tanto la tinta como el sustrato y las puntas de trabajo. En este artículo se exploró el efecto de dos tipos de punta A y M, sobre los patrones creados con tinta acrílica sobre una superficie de oro.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

a. Materiales

Para elaborar los patrones presentados en este trabajo se usó un NLP 2000 (Nanoink, USA), puntas tipo M y A con cantilever con forma triangular A-Frame (AF) por un extremo de la punta y rectangular *Diving Board* (DB) por el otro (Nanoink, USA), micropozos tipo M, tinta acrílica (Nanoink, USA), sustrato de silicio de 8,5 mm², recubierto con una capa de oro de (25 – 100) nm (Nanoink, USA), micropipeta de (0,5-2,0) μ L (Gentech, Colombia) y un microscopio de fuerza atómica (*EasyScan 2 Flex* versión 2.2, USA).

b. Métodos

Se prepararon los sustratos mediante una limpieza general: inicialmente los sustratos se sumergieron en

solución piraña durante 5 minutos, luego se lavaron con etanol al 90 % y finalmente se secaron con nitrógeno gaseoso. Los procesos se realizaron a temperatura ambiente y humedad relativa 68,2 %. Los patrones creados consistieron en líneas y puntos escritos con una tinta acrílica sobre sustratos de oro. Los parámetros se mantuvieron constantes para todo el proceso de escritura: número de líneas (5 verticales), número de puntos (5 en X y 5 en Y), distancia entre líneas/puntos (13 μ m), longitud de línea (40 μ m), velocidad de escritura de línea (7 μ m/s), espesor de línea (2 μ m), acercamiento en Z (50 μ m), diámetro de punto (5 μ m) y tiempo de inmersión de la punta (0,3seg). Los patrones creados se evaluaron en un microscopio de fuerza atómica AFM EasyScan 2 Flex. Tanto los patrones elaborados como sus mediciones se realizaron por triplicado.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se observan dos patrones de 5 líneas elaborados con tinta acrílica sobre un sustrato de oro usando una punta tipo A y formas de cantilever AF y DB (Fig. 1a y b, respectivamente). Los patrones, en general, lucen uniformes, sin embargo en las primeras líneas se observa un exceso de tinta en el extremo superior, siendo más evidente en las líneas 2 y 3, mientras que las líneas 4 y 5 muestran una menor concentración de tinta, la viscosidad de la tinta, la humedad del sistema y la velocidad de escritura generan estas diferencias [5]. El exceso de tinta en la parte superior de algunas líneas se podría explicar así: cuando el cantilever se retrae al

final de la línea el menisco ejerce una presión máxima lo cual hace que se deposite una mayor cantidad de tinta en el sustrato, tal como lo confirma Cronin y su equipo, quienes encontraron que al reducir el tamaño del menisco se reduce el contacto efectivo para la descarga, generando una transferencia más regular [12]. Midiendo directamente con el NLP 2000 el ancho de las líneas, en promedio, se encuentran en (1,26 \pm 0,55) μ m para el cantilever AF y (1,53 \pm 0,58) μ m para el cantilever DB, similares a las encontradas por Son y sus investigadores para la creación de patrones híbridos en sustratos de oro y zafiro [13].

La distancia entre líneas tiene en promedio (13,39 \pm 0,40) μ m para los patrones mostrados en la Fig. 1a y (12,64 \pm 0,51) μ m para los patrones mostrados en la Fig. 1b. Es así como el cantilever AF produjo los patrones más finos y anchos. A medida que se van escribiendo los patrones la tinta se va agotando, por eso los últimos patrones serán más difusos y no se verán tan afectados por el menisco creado entre la punta y la tinta. La amplitud de las líneas obtenidas en este proceso son mucho mayores que las reportadas por Haaheim y sus colaboradores, ya que ellos trabajaron sobre un sustrato de oro más homogéneo (mica pulida), el cual tiene una menor rugosidad, causando una mejor distribución de la tinta en el sustrato [14]. Las líneas obtenidas con el cantilever DB presentan un ancho medio muy superior a los reportados por Mirkin y colaboradores, quienes trabajaron con sustratos de oro y tintas hidrofílicas de ácido mercapto hexadecanoico (MHA), las cuales son menos viscosas que la tinta acrílica y por tanto producen patrones más finos [2].

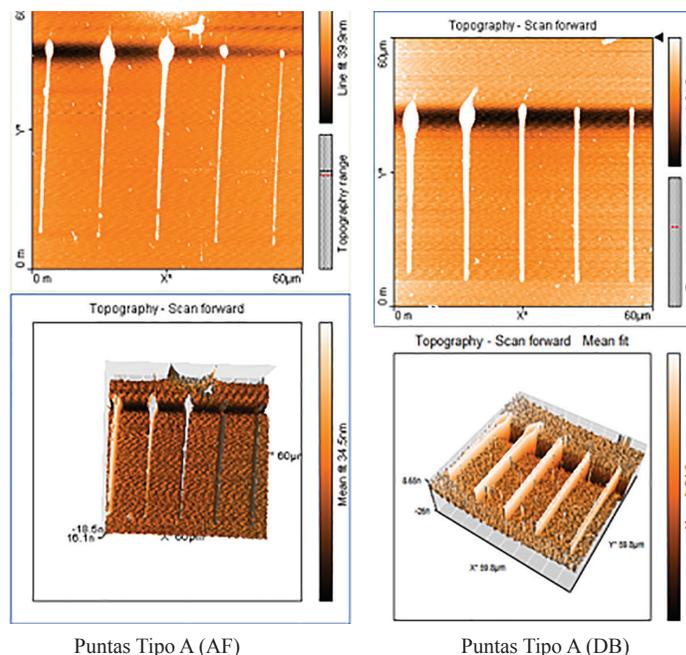


Figura 1. AFM de patrón de líneas sobre sustrato de oro con punta tipo A, líneas verticales de 40 μ m de largo con espacio entre líneas de 13 μ m a una velocidad de 7 μ m/s y z clearance 50 μ m: a) Cantilever AF b) Cantilever DB.

Los patrones de líneas creados con una punta tipo M y forma de cantilever AF y DB se ilustran en la Fig. 2a y 2b. Las líneas observadas presentan algunas discontinuidades debido a la contaminación presente en el sustrato de oro, no obstante se obtienen patrones homogéneos, con un exceso de tinta en la primera línea. El ancho de líneas del patrón generado por el cantilever AF, en promedio se encuentra en el rango de $(1,46 \pm 0,41) \mu\text{m}$ y el del cantilever DB es de $(1,17 \pm 0,23) \mu\text{m}$. A diferencia de lo sucedido con el cantilever AF de la punta A, los patrones con menor ancho de línea los produjo el cantilever DB. La distancia entre líneas se encuentran en promedio en el rango de $(12,87 \pm 0,22) \mu\text{m}$ para el cantilever AF y $(12,70 \pm 0,40) \mu\text{m}$ para el DB (Fig. 3). Cabe destacar que la distancia entre líneas puede ser mucho menor a las reportadas en este trabajo si se tiene en cuenta la temperatura del sustrato, la velocidad de escritura, la humedad relativa y por supuesto

las propiedades de la tinta ya que su viscosidad y su mojabilidad con el sustrato serán fundamentales para la obtención de patrones más homogéneos y delgados [5] [9] [14]. El exceso de tinta presentado en la línea uno puede ser causado porque en el momento de iniciar el patrón, la punta pudo presentar un exceso de tinta.

En general, se puede evidenciar una escritura más homogénea y ordenada en los cantilever triangulares AF respecto a los rectangulares (Fig. 3). Este fenómeno puede deberse a la geometría de las puntas ya que al presentar una forma rectangular el cantilever DB cuenta con mayores concentradores de esfuerzo en sus esquinas, causando una mayor adhesión de tinta en ella, finalmente esta concentración de tinta lleva a la formación de patrones con anchos de línea mucho mayores a los de la punta triangular AF (Fig. 3).

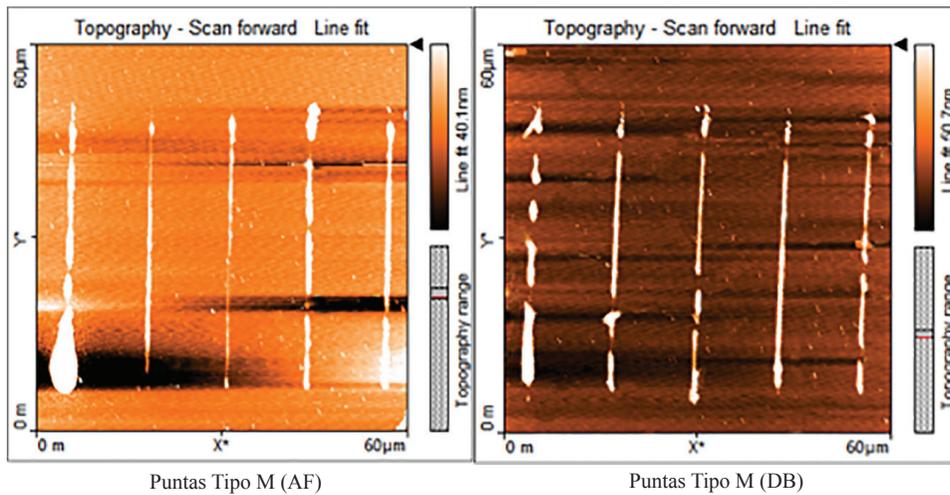


Figura 2. AFM de patrón de líneas sobre sustrato de oro con punta tipo M, líneas verticales de 40µm de largo con espacio entre líneas de 13µm a una velocidad de 7µm/s y z clearance 50µm: a) Cantilever AF b) Cantilever DB.

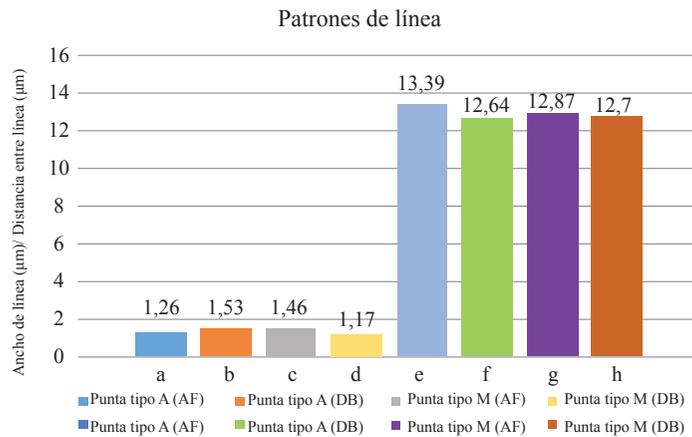


Figura 3. Características de los patrones de líneas: a-d ancho de línea y e-h distancia entre líneas.

Los patrones de puntos diseñados fueron creados sobre el sustrato de oro con tinta acrílica en un arreglo (X, Y- 5x5)- usando puntas tipo A y M con cantilever AF y DB (Fig. 4). Los patrones muestran homogeneidad y exceso de tinta al inicio y final de los patrones para los cantilevers AF y DB respectivamente. Estos excesos de tinta pueden deberse por que al iniciar la descarga de tinta, la punta cuenta con excesos de tinta generando un patrón inicial con diámetro y altura superior al de los demás (Fig. 4), este fenómeno es indiferente de las tintas y sustratos que se utilicen en la técnica de DPN ya que a Gilles y asociados se les presentó el mismo fenómeno cuando

emplearon la técnica para la fabricación de estructuras metálicas conductoras, recomendando que para futuras investigaciones es necesario examinar la composición de la tinta y del sustrato para reducir este asunto [15]. Dada la sensibilidad del sistema, es probable que estos defectos sean debidos a condiciones externas del proceso como vibraciones o ruidos que afectan el método de escritura causando descargas excesivas de tinta (Fig. 4b y d).

Los diámetros en promedio de puntos hechos con puntas tipo A son de $(2,46 \pm 0,57) \mu\text{m}$ para el cantilever AF y de $(2,86 \pm 0,88) \mu\text{m}$ para el DB μm , estos diámetros de punto son similares a las reportadas por Kim y asociados

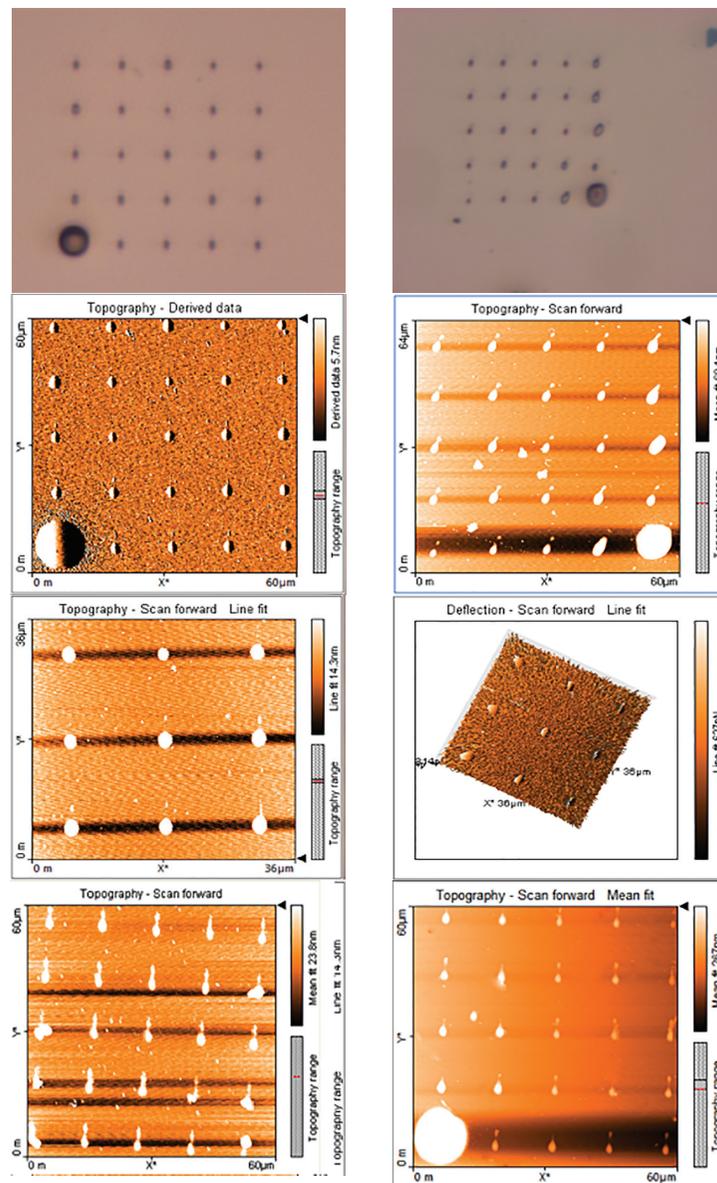


Figura 4. Fotografía y AFM de patrón de puntos sobre sustrato de oro con punta tipo A y M a) Foto con cámara de nanolitografía, punta tipo A cantilever AF, b) Foto con cámara de nanolitografía, punta tipo A y cantilever DB, c) AFM punta tipo A y cantilever AF, d) AFM punta tipo A y cantilever DB, e) y f) Ampliación de zona central (c), g) AFM punta tipo M y cantilever AF, h) AFM punta tipo M y cantilever DB

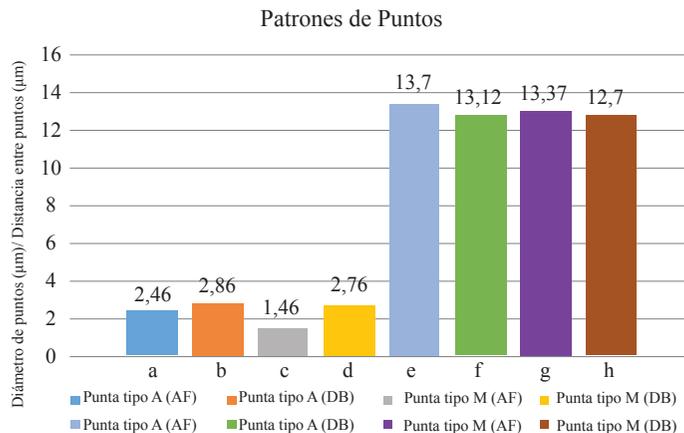


Figura 5. Características de los patrones de puntos: a-d diámetro de puntos y e-h distancia entre puntos

al emplear patrones de puntos con microorganismos útiles en biología celular, generadores de torque y motores biomoleculares [10].

Las distancias entre puntos fueron menores en cantilever DB ($13,12 \pm 0,25$) μm , que para los cantilevers AF ($13,70 \pm 0,01$) μm (Fig. 5). Al observar las imágenes se puede detallar claramente que esta distancia entre puntos puede ser mucho menor, corroborando lo que sustenta Haaheim y sus colaboradores donde comentan que con la técnica DPN se pueden elaborar puntos circulares muy cercanos el uno con el otro, algo que otras técnicas como el EBL no permite. Una ventaja del DPN es no requerir de máscaras para crear patrones circulares con poca distancia entre puntos [3].

Para los patrones creados con la punta M los diámetros promedio de los puntos fueron de ($1,46 \pm 0,35$) μm para el cantilever AF y de ($2,76 \pm 0,81$) μm para el DB (Fig. 4g y Fig. 4h). Al igual que con las puntas tipo A, las distancias entre puntos fueron menores con el cantilever DB ($13,08 \pm 0,31$) μm que con el AF ($13,37 \pm 0,14$) μm (Fig. 5). A su vez, con la matriz realizada con las puntas tipo M se puede observar un efecto de “aerosol” al final de los patrones, muy similar a los descritos por Nanoink en la creación de patrones a partir de proteínas [6], sin embargo ellos variaron el tiempo de inmersión de la punta (0,1- 0,5- 1,0 y 3,0) $\mu\text{m/s}$ sobre el sustrato de oro. El tiempo de inmersión juega un papel preponderante a la hora de elaborar patrones más finos, ya que si la punta permanece en contacto un tiempo prolongado con el sustrato, es de esperar que la punta libere una mayor cantidad de tinta, generando patrones más robustos [3] [9] [12] [14]. Del mismo modo, el efecto aerosol puede ser originado por la constante del resorte de las puntas, especialmente si se están trabajando con sustratos suaves como el oro. Si son muy rígidas, cuando el cantilever este tocando el sustrato para crear

el patrón, la fuerza ejercida por el cantilever será tan alta que generará imperfecciones en el sustrato como huecos o lagrimeos [16]. A pesar de que todos los patrones de puntos presentaron excesos de tinta al inicio de las secuencias, los elaborados con el cantilever DB presentan mayor dispersión que los cantilevers AF (Fig. 5).

IV. CONCLUSIÓN

En este trabajo se modificó una superficie de oro usando la técnica de nanolitografía DPN y puntas tipo A y M. Los patrones de líneas creados con el cantilever AF y DB de las puntas A y M respectivamente son los más finos. La poca homogeneidad del sustrato genera caminos más tortuosos para la tinta depositada creando patrones discontinuos.

La técnica DPN permite modificar superficies con patrones sencillos y homogéneos como líneas y puntos, con dimensiones en el orden de las micras, con puntos que son muy cercanos entre sí. Los patrones creados en este trabajo son simples pero la técnica, en principio, puede generar patrones más complejos y la posibilidad de usar tintas de origen biológico como proteínas, ADN antígenos, entre otros. Esta técnica abre un sinnúmero de posibilidades de aplicación en el campo médico ya que con ella se pueden crear dispositivos a escala nanométrica que pueden usarse en el diagnóstico y tratamientos de enfermedades de una manera más eficiente y poco invasiva.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos el apoyo de: la Escuela de Ingeniería de Antioquia, el Laboratorio de Biomateriales del programa de Ingeniería Biomédica EIA-CES y al TecnoParque SENA- Nodo Medellín- por el apoyo recibido para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1]. Anselme K., Davidson P., Popa A. M., Giazon M., Liley M., Ploux L. The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale, *Acta Biomater.* 6(10), 3824–3846, Oct. 2010.
- [2]. Ginger D. S., Zhang H., Mirkin C. The evolution of dip-pen nanolithography, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 43(1), 30–45, Jan. 2004.
- [3]. Haaheim E. R. T. J. R. Commercially Available High-Throughput Dip Pen Nanolithography®”, 2008.
- [4]. Seok-Won Kang D. B. Point-Mass Model for Nano-Patterning Using Dip-Pen Nanolithography (DPN), *Sensors Transducers J.* 11(4), 64–73, Mar. 2011.
- [5]. Wu C.-D., Fang T.-H., Wu T.-T. Study of process parameters and formative mechanism of patterns on a dip-pen nanolithography array using molecular dynamics simulations. *Polymer (Guildf).*, 53(3), 857–863, Feb. 2012.
- [6]. “Silane Patterning for Protein Attachment.” Apr-2012.
- [7]. Wampler H. P., Zemlyanov D. Y., Ivanisevic A. Comparison between Patterns Generated by Microcontact Printing and Dip-Pen Nanolithography on InP Surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 111(49), 17989–17992, Dec. 2007.
- [8]. Mendes P. M., Yeung C. L., Preece J. A. Bio-nanopatterning of Surfaces, *Nanoscale Res. Lett.* 2, 373–384, 2007.
- [9]. Hirtz M., Oikonomou A., Georgiou T., Fuchs H., Vijayaraghavan A. Multiplexed biomimetic lipid membranes on graphene by dip-pen nanolithography, *Nat. Commun.* 4, 2591, Jan. 2013.
- [10]. Kim J., Shin Y.-H., Yun S.-H., Choi D.-S., Nam J.-H., Kim S. R., Moon S.-K., Chung B. H., Lee J.-H., Kim J.-H., Kim K.-Y., Kim K.-M., Lim J.-H. Direct-write patterning of bacterial cells by dip-pen nanolithography. *J. Am. Chem. Soc.* 134(40), 16500–3, Oct. 2012.
- [11]. Rivas-Cardona, J. A., Banerjee D. Microfluidic device for delivery of multiple inks for dip pen nanolithography. *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS.* 6(3), 033004–0330049, Sep. 2007.
- [12]. Cronin S. D., Sabolsky K., Sabolsky E. M., Sierros K. A. Dip pen nanolithography and transfer of ZnO patterns on plastics for large-area flexible optoelectronic applications, *Thin Solid Films*, 552, 50–55, Feb. 2014.
- [13]. Son J. Y., Shin Y.-S., Shin Y.-H. Nanoscale resistive random access memory consisting of a NiO nanodot and Au nanowires formed by dip-pen nanolithography, *Appl. Surf. Sci.* 257(23), 9885–9887, Sep. 2011.
- [14]. Haaheim J., Eby R., Nelson M., Fragala J., Rosner B., Zhang H., Athas G. Dip Pen Nanolithography (DPN): process and instrument performance with NanoInk’s Nscriptor system, *Ultramicroscopy*, 103(2), 117–132, May 2005.
- [15]. Gilles S., Tuchscherer A., Lang H., Simon U. Dip-pen-based direct writing of conducting silver dots, *J. Colloid Interface Sci.* 406, 256–62, Sep. 2013.
- [16]. Oberhansl S. Construction of versatile biomolecule nano-platforms via Dip-pen Nanolithography and their application in bio-sensing and cell differentiation Tesis doctoral Construction of versatile biomolecule nano- platforms via Dip-pen Nanolithography and their appl. Universitat de Barcelona, 2012.