

DISS. ETH No. 14854

# **Charge Writing with an Atomic Force Microscope Tip and Electrostatic Attachment of Colloidal Particles to the Charge Patterns**

Dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by  
Patrick Mesquida  
Dipl.-Phys.  
born April 5, 1971  
citizen of the Federal Republic of Germany and the French Republic

accepted upon the recommendation of  
Prof. Dr. A. Stemmer, examiner  
Prof. Dr. D. Poulidakos, co-examiner

Zurich, 2002

# Abstract

In addition to established lithographic methods, nanotechnological processes taking place in liquid – as in nature – will increase in importance. A key element thereof is the specific, geometrical functionalisation of surfaces for the targeted fixing of molecules or microscopic particles. In addition to chemical or topographical structuring, electrostatic structuring can be used to achieve this because particles which are dispersed in liquids can be moved and specifically positioned using electric fields.

In this work a new method for generating charge patterns on thin, dielectric films is presented for fixing oppositely charged, colloidal particles to defined locations. To achieve this, positive or negative voltage pulses are applied to a conductive atomic force microscope tip, which is laterally scanned in tapping mode over the sample surface under ambient conditions. Subsequently the sample is immersed in a suspension of nanoparticles for developing the latent, electric pattern.

A resolution of ca. 100 nm (as determined by Kelvin probe microscopy) could be achieved for the electric charge patterns on a thin, teflon-like fluorocarbon film on silicon substrates. The charge decay times were of the order of several hours also at high humidity. The transferred charge quantities were of the order of some 100 up to several 1000 elementary charges per voltage pulse depending on pulse height (20 V – 100 V) and film thickness (20 nm – 200 nm). For a pulse length larger than the oscillation period of the cantilever the charge amounts were independent of the pulse length.

As the charges are neutralised very rapidly on contact with water electrically highly insulating fluorocarbon liquids were used for the particle suspensions. Ultrasonically dispersed gold particles of 20 nm diameter and silica particles of 50 nm diameter could be positioned with a resolution of 500 nm and 1  $\mu\text{m}$ , respectively. The solid particles were thereby trapped within small water droplets resulting from the preparation method. These droplets were triboelectrically charged according to Coehn's rule with positive sign and were attracted by Coulomb force to the negative surface charge patterns.

The resolution and the used materials of the method presented here are not restricted by any principle, so that various applications are conceivable ranging

from the creation of novel, nanostructured surfaces from the liquid phase to the targeted fixing of biological cells.

# Kurzfassung

(German abstract)

In der Nanotechnologie werden, neben etablierten lithografischen Methoden, Verfahren an Bedeutung gewinnen, die nach dem Vorbild der Natur in der flüssigen Phase ablaufen. Ein Schlüsselement ist dabei das gezielte, geometrische Funktionalisieren von Oberflächen, um spezifisch Moleküle oder mikroskopische Partikel zu fixieren. Neben der chemischen oder topografischen bietet sich die elektrostatische Strukturierung an, da Partikel, die sich in Flüssigkeiten befinden, mittels elektrischer Felder bewegt und gezielt positioniert werden können.

In dieser Arbeit wird eine neue Methode vorgestellt, mit der auf dünnen, dielektrischen Filmen Ladungsmuster erzeugt werden, um entgegengesetzt geladene, kolloidale Partikel an definierten Orten zu fixieren. Dazu werden unter Umgebungsbedingungen positive oder negative Spannungspulse an eine leitfähige Rasterkraftmikroskopspitze angelegt, die lateral im Tapping-Mode über die Oberfläche einer Probe gescannt wird. Danach wird die Probe in eine Nanopartikel-suspension eingetaucht, um das latente, elektrische Muster zu entwickeln.

Auf einem dünnen, teflonähnlichen Fluorkohlenstofffilm auf Siliziumsubstraten konnte eine Auflösung von ca. 100 nm (durch Kelvinsondenmikroskopie bestimmt) für die elektrischen Ladungsmuster erreicht werden. Die Ladungszerfallszeiten waren auch bei hoher Luftfeuchtigkeit in der Größenordnung von mehreren Stunden. Die übertragenen Ladungsmengen waren, abhängig von Puls-spannung (20 V – 100 V) und Filmdicke (20 nm – 200 nm), in der Größenordnung von einigen Hundert bis mehreren Tausend Elementarladungen pro Spannungspuls. Für eine Pulsdauer grösser als die Oszillationsperiode des Cantilevers waren die Ladungsmengen unabhängig von der Pulsdauer.

Da die Ladungen durch den Kontakt mit Wasser sehr schnell neutralisiert wurden, wurde eine elektrisch hochisolierende Fluorkohlenstoffflüssigkeit für die Partikelsuspension verwendet. Ultraschall-dispergierte Goldpartikel mit 20 nm Durchmesser und Siliziumdioxidpartikel mit 50 nm Durchmesser konnten mit einer Auflösung von 500 nm bzw. 1  $\mu\text{m}$  positioniert werden. Die festen Partikel waren dabei in kleine Wassertröpfchen eingeschlossen, die aus der Präparationsmethode resultierten. Diese Tröpfchen waren in Übereinstimmung mit der Coehn'schen Regel triboelektrisch positiv aufgeladen und wurden von negativen Oberflächenladungsmustern mittels Coulombkraft angezogen.

Da diese neue Methode prinzipiell weder im Auflösungsvermögen noch in den verwendeten Materialien eingeschränkt ist, sind vielfältige Anwendungsmöglichkeiten vom Erzeugen nanostrukturierter Oberflächen aus der flüssigen Phase bis hin zum gezielten, elektrostatischen Fixieren von biologischen Zellen denkbar.