

DISS. ETH No. 16219

**Electrostatic Field Guided Assembly of
Nanoscale Objects in Nonpolar
Liquids using Local Surface Charges**

-

**Creating Patterned Arrays of Functional
Biomolecules**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
Nicola Naujoks
Dipl.-Ing.
born 08.06.1977
citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Stemmer, examiner
Dr. P. Hoffmann, co-examiner

Zurich, 2005

Abstract

The ability to selectively position nanoscale objects on a solid surface is a key factor for the success of nanotechnology. Novel techniques are required to assemble nanoparticles and biomolecules – serving as building blocks – into devices, thereby enabling the fabrication of quantum devices, bioelectronics systems, or novel chemical and biological sensors. Biomolecular patterns may for example be used to direct cell growth, and may also serve as templates to create other nanostructured materials.

Nanoscale objects are preferably handled in a parallel fashion based on self-assembly. Since classical self-assembly processes offer only limited control for positioning particles on a substrate, guiding the assembly proves necessary. One way to direct self-assembly processes is to use electric fields that allow for parallel manipulation of a large number of components. Electric fields may be generated by localized surface charges that may serve as templates for particle assembly, or as nucleation or reaction sites, allowing molecules to deposit in a predefined geometric pattern.

This thesis concentrates on the selective assembly of nanoscale particles and proteins on a solid surface guided by electrostatic forces that are generated by local surface charges written by an atomic force microscope (AFM) tip. The driving forces of the deposition process are studied in detail and the process is applied to selectively position proteins, thereby creating a basis for site-directed layered assembly of biomolecular structures.

The charge patterns are written into a thin polymer film by applying voltage pulses to a conductive AFM tip while scanning over the sample in ambient conditions. The same tips are used for characterizing the charge patterns by means of Kelvin probe force microscopy (KFM). As the charges are rapidly neutralized upon contact with water and polar solvents in general, insulating nonpolar fluorocarbon liquids are used for the subsequent development step. To this end, the samples are immersed into a water-in-oil emulsion, consisting of a dispersed aqueous phase containing particles or proteins, and a continuous fluorocarbon oil

phase. The electrostatic fields cause a net force of (di)electrophoretic nature on the droplets, thereby guiding the particles to the predefined locations.

As model system to study the deposition characteristics, we use 50 nm silica and latex nanoparticles dispersed in aqueous suspensions, taking advantage of the positive charge at the surface of the water droplets that spontaneously forms in nonpolar media. We find that the right choice of the substrate material offers additional control over the process, due to interfacial potentials that may appear in nonpolar media. While the deposition on FC-layers is shown to be dominated by Coulomb interactions, positive charges induced at the PMMA-oil-interface shift the balance of dielectric and Coulomb forces acting on the droplets in the direction of dielectric interaction, as manifested in the deposition on charge patterns of both polarities. Furthermore, the overall repulsive forces between PMMA surfaces and water droplets lead to very low background coverages. With these insights, we are able to significantly improve pattern definition on FC layers.

Protein patterns deposited by the same method are utilized as docking sites for functionalized particles and molecules to create layered biomolecular structures. By binding 40 nm sized biotin-labelled beads to predefined locations via a streptavidin linker, we verify the functionality of the previously deposited IgG-biotin. All assembly steps following the initial deposition of the docking proteins can conveniently be conducted in aqueous solutions.

Using emulsified water droplets as transporters offers great flexibility in the choice of particles and biomolecules to be deposited, since most nanoparticles and especially biomolecules are water-soluble. They neither have to show special affinity to the substrate material, nor do they have to be dispersible or even soluble in the oil. The resolution achievable with this method mainly depends on the emulsion droplet size. Although we observe individual 50 nm sized particles deposited onto single charge dots, the resolution in terms of pitch or minimal distance between objects depends on the droplet size, which is currently limited to a few hundred nm.

In this thesis, we investigate the mechanism of electric field guided assembly of nanoscale objects on solid surfaces. Due to its great flexibility, the process developed may offer a promising approach in nanoscale fabrication.

Kurzfassung

Das genaue Positionieren nanoskaliger Objekte auf Oberflächen ist von zentraler Bedeutung für den Erfolg der Nanotechnologie. Um Nanopartikel und Biomoleküle wie Bausteine zu Strukturen zusammenzufügen zu können, bedarf es innovativer Methoden, die die Fabrikation von Quanten- oder bioelektronischen Systemen, sowie von neuartigen chemischen oder biologischen Sensoren ermöglichen könnten. Strukturen aus Biomolekülen beispielweise finden Anwendung sowohl als Gerüste für die Herstellung anderer nanoskaliger Materialien, als auch zur Steuerung und Untersuchung von Zellwachstum.

Am besten geeignet zur Manipulation von Objekten mit Grössen im Nanomaterbereich sind parallele Methoden basierend auf kontrolliertem, oder gerichtetem, *self-assembly*, die, im Gegensatz zum klassischen *self-assembly*, mehr Kontrolle über den Prozess erlauben. Eine Möglichkeit zur Steuerung des assembly Prozesses ist der Einsatz elektrischer Felder, die beispielsweise durch Ladungsmuster auf Oberflächen erzeugt werden können, welche somit das geometrische Muster für die Anlagerung von Partikeln oder Molekülen vorgeben.

Im Rahmen dieser Arbeit präsentieren wir eine Methode zur exakten Positionierung von Partikeln und Proteinen auf Oberflächen mit Hilfe von via Ladungsmuster generierter elektrischer Felder. Neben der Untersuchung der treibenden Kräfte des Anlagerungsprozesses, zeigen wir, wie diese Methode zur lokalen Fabrikation von mehrschichtigen Strukturen aus Biomolekülen verwendet werden kann.

Auf dünnen Polymerfilmen werden Ladungsmuster erzeugt, indem bei Umgebungsbedingen eine Spannung an eine über die Probe scannende Rasterkraftmikroskopspitze angelegt wird. Die gleiche Spitze wird zur Charakterisierung der Ladungsmuster mittels Kelvin probe force microscopy (KFM) verwendet. Da wässrige Lösungen, sowie polare Lösungsmittel im allgemeinen die Ladungsmuster schnell neutralisieren, werden für die folgende Entwicklung der Proben unpolare, elektrisch hochisolierende Öle auf Fluorkohlenstoffbasis verwendet. Hierfür werden die Proben in eine Wasser-in-Öl

Emulsion getaucht, welche in ihrer dispersen, wässrigen Phase Nanopartikel oder Proteine enthält. Die Tropfen werden von den vom elektrischen Feld erzeugten Kräften zu den vordefinierten Positionen auf der Probe geleitet.

Zur Untersuchung des Anlagerungsprozesses wird eine Suspension mit 50 nm grossen Silica und Latex Partikeln als wässrige Phase verwendet. Befindet sich ein Wassertropfen in einem unpolaren Medium, wie Öl oder Luft, entstehen an seiner Oberfläche spontan positive Ladungen, welche hier genutzt werden, um die Tropfen selektiv einzufangen.

Die richtige Wahl des Probenmaterials bietet eine weitere Möglichkeit zur Kontrolle des Prozesses: An der Grenzfläche zwischen der Probe und dem unpolaren Oel können aufgrund der Interaktion beider Materialien elektrische Potentiale entstehen, welche das Verhältnis von Coulomb- und dielektrischen Kräften verschieben können. Während auf Fluorkarbonschichten (FC) Coulomb-Kräfte vorherrschen, verschiebt ein positives Potential an der PMMA-Oel Grenzfläche das Verhältnis zugunsten dielektrischer Kräfte. Ausserdem bewirken die abstossenden Kräfte zwischen Wassertropfen und Probe eine sehr geringe Hintergrundbelegung auf PMMA. Mit diesen Erkenntnissen ist es uns gelungen, die Definiton der Strukturen auf FC-Schichten deutlich zu verbessern.

Mit der gleichen Methode werden Strukturen von Proteinen erzeugt, welche nachfolgend als „Andockstellen“ für funktionalisierte Partikel und Moleküle verwendet werden, und somit eine Basis für mehrschichtige biomolekulare Strukturen bilden. Die Funktionalität von Strukturen bestehend aus mit Biotin modifiziertem IgG wurde durch Anlagerung von 40 nm grossen Polymerpartikeln via Streptavidin nachgewiesen. Alle Modifikationen können in wässrigen Lösungen durchgeführt werden.

Das Verwenden von Wassertropfen als Transportmittel bietet grosse Flexibilität in der Wahl der zu positionierenden Partikel, da die meisten Nanopartikel und Biomoleküle wasserlöslich sind. Die Auflösung dieser Methode wird hauptsächlich durch die Tropfengrösse in der Emulsion bestimmt. Obwohl es möglich ist, einzelne 50 nm grosse Partikel zu positionieren, hängt der minimale Abstand einzelner Punkte zueinander direkt von der Tropfengrösse ab, die zur Zeit bei einigen hundert nm liegt.

In dieser Arbeit wird der Mechanismus des durch elektrische Felder kontrollierten *self-assembly* untersucht. Ihre grosse Flexibilität könnte die Methode zu einem vielversprechenden Ansatz in der Nanotechnologie machen.