

Diss. ETH No. 17334

**ASSEMBLY AND PRINTING  
OF MICRO AND NANO OBJECTS**

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
TOBIAS KRAUS

Dipl.-Ing. Univ., Technische Universität München  
born February 2nd, 1979  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Nicholas D. Spencer, examiner  
Prof. Dieter Kern, co-examiner  
Prof. Andreas Stemmer, co-examiner  
Dr. Heiko Wolf, co-examiner

2007

# Kurzfassung

Die Herstellung von Materialien aus Partikeln ist eine effiziente Methode, um Materialien in eine an sich inkompatible Matrix zu integrieren, besondere Eigenschaften sehr kleiner Partikel auszunutzen oder verschiedene Materialeigenschaften durch das Mischen von Partikeln zu kombinieren. Selbst sehr kleine Partikel können heute aus vielen verschiedenen Materialien mit grosser Qualität chemisch synthetisiert werden. Sonst nur sehr schwer erreichbare Strukturgrössen und Materialsysteme sind damit relativ einfach zugänglich.

Im Gegensatz zu anderen Methoden erlaubt der partikelbasierte Ansatz auch, regelmässige Strukturen auf sehr kleinen Skalen herzustellen. Die Anordnung von Partikeln in regelmässige Strukturen kann dabei durch Selbstanordnung geschehen, die je nach Partikelgrösse oft auch die einzig wirtschaftliche Methode ist. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass für die praktische Nutzung der Selbstanordnung in technologischen Aufgaben bestimmte Randbedingungen zu erfüllen sind. Aus diesen Überlegungen geht ein Konzept hervor, das von Templaten gelenkte Selbstanordnung mit auf Adhäsion basierender Partikelübertragung kombiniert.

Durch solchen Methoden wurden in dieser Arbeit Partikel mit Durchmessern zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 60 nm angeordnet, auf andere Oberflächen übertragen und auf Substrate ohne besondere Strukturierung integriert. Das Resultat sind Materialien, in denen die Partikel ihre spezifische Aktivität behalten. Metallbeschichtete Mikropartikel ergeben elektrische Kontakte zu Halbleitern. Präzise angeordnete Polymerpartikel schützen sub-Mikrometer grosse Bereiche der Oberfläche in Ätzprozessen, so dass sehr kleine Metallscheiben oder Siliziumzylinder entstehen. Nanokristalle aus Gold bleiben katalytisch aktiv, so dass sie in einem Gasphasenprozess das Wachstum von Silizium-Nanodrähten katalysieren. Solche Nanokristalle sind ausserdem optisch aktiv und empfind-

lich auf den Brechungsindex der unmittelbaren Umgebung, was ihre Anwendung für biologische Assays und ähnliche analytische Anwendungen nahelegt.

In dieser Arbeit nutzen wir verschiedene Methoden zur Selbstanordnung von Partikeln, die alle auf topographischen Templaten basieren. Grosse Partikel (100  $\mu\text{m}$ ) lassen sich in trockener Form aus einer Wirbelschicht anordnen. Kleinere Partikel liegen im Allgemeinen als Suspension vor und müssen aus der flüssigen Phase auf die Oberfläche gebracht werden. Dazu verwenden wir Kapillarkräfte, wie sie bei Trocknungsprozessen stets auftreten, und die wir gezielt durch eine geeignete Oberflächentopographie beeinflussen. Der Transport der kolloidalen Partikeln muss dabei so eingestellt werden, dass eine Akkumulationszone mit grosser lokaler Konzentration entsteht. Das gelingt einerseits durch die Kontrolle der Substrattemperatur und damit der Verdunstungsrate, andererseits durch Benutzung oberflächenaktiver Substanzen, die den Kontaktwinkel beeinflussen und über die sich die Stabilität der Suspension einstellen lässt. Wir zeigen, dass eine starke lokale Konzentrationserhöhung bei sehr kleinen Partikeln erforderlich ist, weil die Brownsche Molekularbewegung zu stark stochastischem Verhalten führt.

Die passive Handhabung von Partikeln, wie sie hier verwendet wird, basiert auf kontrollierter Partikelhaftung in sogenannten Adhäsionskaskaden und ähnelt der Übertragung von Tinte im traditionellen Buchdruck. Unterschiedliche Oberflächen üben unterschiedlich starke Adhäsionskräfte auf Partikel aus, mit denen sie in Kontakt kommen. Wir modifizieren und kombinieren die Oberflächen so, dass in jedem Schritt die Zieloberfläche eine höhere Adhäsion bietet als die Quelloberfläche. Es stellt sich heraus, dass die Geometrie des Kontaktes zwischen Partikel und Oberfläche einen grossen Einfluss auf die Haftung hat, so dass die mechanischen Eigenschaften der Oberflächen die Adhesion stark be-

einflussen, weil sie sich mehr oder weniger gut der Partikeloberfläche anpassen können. Selbst bei sehr kleinen Partikeln beeinflusst die Geometrie die Adhesion stark, so dass wir Nanokristalle vor allem durch gezielte Beeinflussung der Kontaktflächen übertragen können.

Durch ihre Kombination von Selbstanordnung und Übertragung ist die hier eingeführte Methode modular und kompatibel mit anderen Prozessen. Wir demonstrieren dies durch mehrfache Anwendung unseres Verfahrens, bei der hierarchische Strukturen aus Partikeln verschiedener Grössenordnungen entstehen. Die hier beschriebene Methode sollte auch zu sehr kleinen Objekten skalierbar sein, insbesondere wenn sie mit weiteren Selbstanordnungsprozessen kombiniert wird. In diesem Zusammenhang demonstrieren wir, dass Thiolmoleküle durch gezielte Beeinflussung ihres Transports als Gradienten mit kontrollierter Dichte auf Goldoberflächen abgeschieden werden können.

# Summary

Materials can be fabricated using particles as building blocks. Particles from various substances can thus be introduced into normally incompatible matrices, the unique properties of very small particles can be exploited, and different properties of different particles can be combined by mixing them in a material. Even very small particles are readily synthesized with high quality using modern chemical methods. Size ranges and material combinations that are usually difficult to attain can thus be achieved easily.

In contrast to other methods, particle-based approaches allow us to fabricate regular structures at very small scales. The arrangement of particles in such structures is possible via self-assembly, which often is the only economical approach for small particle sizes. This work shows that certain conditions have to be fulfilled for self-assembly to be useful in technological applications. A concept is suggested that meets these requirements by combining templated self-assembly with adhesion-based particle handling.

Using these methods, particles with diameters between 100  $\mu\text{m}$  and 60 nm are assembled, transferred, and integrated on standard substrates without predefined surface structures. This produces materials with particles that retain their specific activities. Metal-coated microbeads provide electrical contact to semiconductors. Precisely arranged polymer beads protect sub-micrometer-scale parts of a surface in etch processes to yield metal nanodiscs or silicon nanorods. Gold nanocrystals remain catalytically active and nucleate the growth of silicon nanowires in a CVD process. Such nanocrystals are also optically active and sensitive to the refractive index of their immediate surroundings, which makes them useful in biological assays and similar analytical problems.

In this work, we use several methods for the self-assembly of particles, all of which are based on topographical templates. Large particles

(100  $\mu\text{m}$  in diameter) can be assembled in a dry state from a fluidized bed. Smaller particles are generally handled as suspensions and have to be brought from the liquid phase onto a surface. To this end, we exploit capillary forces, which are present in all drying processes, and direct them using specialized surface topographies. The transport of the colloidal particles has to be adjusted such as to create an accumulation zone with high local concentrations. This is done by tuning the substrate temperature (and thus, the evaporation rate), but also by using surfactants, which bias contact angle and stability of the suspension. We show that a large increase in local concentration is required when using small particles, which behave in a strongly stochastic manner owing to Brownian Motion.

The passive handling of particles applied here is based on controlled particle adhesion in so-called adhesion cascades and reminds of the ink transfer in traditional printing. Different surfaces exert differently strong adhesion forces on the particles with which they come in contact. We modify and combine surfaces such that in every step the target substrate provides a stronger adhesion than the previous surface did. It becomes clear that the geometry of the particle-surface contact has a large influence on adhesion, so that mechanical properties of the surfaces influence particle adhesion, as their surface can conform to the particle's surface more or less. This dependence of adhesion on the contact geometry is strong enough even in small particles to enable the transfer of nanocrystals solely through contact area differences.

The combination of self-assembly and transfer makes our method modular and compatible with existing techniques. We demonstrate this by its repeated application, which yields hierarchical structures containing different particle sizes. The method should also scale to very small particles, possibly using other self-assembly processes. We demonstrate one

possible route for thiol molecules, which can be patterned in gradients by controlling their transport.