

# Capítulo 3

## Preparación de las superficies micro- nanoestructuradas.

### 3.1. Introducción.

Con el objetivo de estudiar la influencia de la composición química y la topografía de la superficie del sustrato sobre los procesos de adhesión y colonización de *P. fluorescens*, se han preparado sustratos de distinta composición química: (1) Au, (2) Cu y (3) poliisobutilcianoacrilato. Las técnicas de preparación y la caracterización de los mismos se detallan en las secciones siguientes y sus características principales se describen a continuación:

(1) Au, empleado como material modelo debido a que es bioinerte, maleable y resistente a la corrosión, especialmente en el medio biológico. Existen muchas aplicaciones directas que utilizan al Au como parte de su estructura en dispositivos biomédicos, entre ellos: materiales dentales, cables para marcapasos, implantes para membranas de oído y ciertos tipos de cubrimientos para *stents* (1-3).

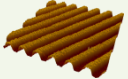
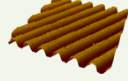
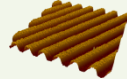
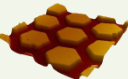
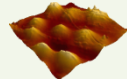



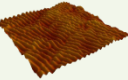
Se han preparado dos tipos de sustratos con microestructuras superficiales diferentes: (i) Au-MS1, sustrato microestructurado que consiste en canales de 650 nm de ancho y 120 nm de alto; (ii) Au-MSh, sustrato con una microestructura que consiste en un arreglo de hexágonos de 10  $\mu\text{m}$  de apotema y 150 nm de alto aproximadamente. Además, se han utilizado sustratos nanoestructurados de dos tipos: (i) Au-NSa, que consiste en un sustrato con una nanoestructura superficial de granos distribuidos al azar. Los granos tienen tamaños en el rango 50 - 100 nm, sin ningún tipo de orientación preferencial. Estos sustratos fueron adquiridos a la empresa Arrandee (Alemania); (ii) Au-NSnb, sustrato con un patrón nanotopográfico que consiste en arreglo de nanobandas de 45 nm de ancho y 4 nm de alto separadas por espacios de 10 nm.

(2) Cu, se ha empleado debido a sus características tóxicas y su susceptibilidad a la corrosión, opuestas a la del Au inerte. Por otra parte tiene interés como aplicación en dispositivos intrauterinos (DIU). Para el caso del Cu se han fabricado dos tipos de superficies, una superficie microestructurada (MS1) y otra nanoestructurada (NSa): (i) Cu-MS1, consiste en una microestructura de canales de 600 nm de ancho y 120 nm de alto; (ii) Cu-NSa, es una estructura similar a la correspondiente al sustrato nanoestructurado al azar Au-NSa.

(3) Poliisobutilcianoacrilato (PBCA), material polimérico biocompatible que se utiliza como adhesivo para diversos tipos de biomateriales y tejidos. En este caso, se prepararon dos tipos de sustratos microestructurados: (i) PBCA-MS1, que consiste en un sustrato microestructurado de canales de 750 nm de ancho y 120 nm de alto; (ii) PBCA-MSg, este sustrato tiene una microestructura tipo “globular”. Los diámetros de los glóbulos se encuentran entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ , con alturas que varían entre 80 y 125 nm. También se preparó una superficie nanoestructurada de PBCA: PBCA-NSa, superficie que presenta un arreglo hexagonal de nanopuntos con diámetros de aproximadamente 45 nm y alturas de 6 nm.

En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de las características topográficas de cada uno de los sustratos utilizados. Los métodos de fabricación de los mismos, así como su caracterización topográfica se presentan en las secciones siguientes.

**Tabla 3.1** Sustratos micro y nanoestructurados utilizados en los ensayos.

	Au		Cu		PBCA	
Sustratos Microestructurados	<b>MS1</b> 	Canales de 650 nm de ancho y 120 nm de alto	<b>MS1</b> 	Canales de 700 nm de ancho y 120 nm de alto	<b>MS1</b> 	Canales de 750 nm de ancho y 120 nm de alto
	<b>MSh</b> 	Hexágonos de 10 $\mu\text{m}$ de apotema y 150 nm de alto			<b>MSg</b> 	Glóbulos de 1–5 $\mu\text{m}$ de diámetro y 85–120 nm de alto
Sustratos Nanoestructurados	<b>NSa</b> 	Granos de 50–100 nm sin orientación definida	<b>NSa</b> 	Granos de 50–100 nm sin orientación definida	<b>NSa</b> 	Nanopuntos de 45 nm de diámetro y 6 nm de altura
	<b>NSnb</b> 	Nanobandas de 45 nm de ancho y 4 nm de alto				

### 3.2. Microfabricación por técnicas de moldeo y replicación asistida por monocapas autoensambladas.

Durante las últimas décadas se han utilizado diversas estrategias para fabricar patrones topográficos en la micro y nano escala. Estos métodos de fabricación comprenden múltiples etapas de diversa dificultad, dependiendo del tipo de estructura deseada. Una de las estrategias empleadas para la fabricación en serie de nano/microestructuras superficiales es la técnica de moldeo y replicación, que consiste en dos etapas fundamentales que involucran procesos diferentes: *escritura* de una matriz, cuya estructura proporciona el código que luego será copiado y *replicación* en la que se preparan múltiples copias de la matriz original (4). La manufacturación de las matrices es usualmente llevada a cabo mediante técnicas litográficas que utilizan haces de electrones o haces de iones

enfocados, comúnmente denominadas “*técnicas litográficas duras*”. Estas técnicas son muy costosas o muy lentas como para ser utilizadas en la producción en serie de nanoestructuras, por lo que se emplea la replicación de una matriz. Este método permite generar un material nanoestructurado de una manera sencilla, rápida, económica y con un alto grado de fidelidad, generando múltiples copias de las nanoestructuras escritas en la matriz.

Una de las técnicas más utilizadas en la replicación en serie es la fotolitografía. Sin embargo, este método tiene la desventaja de su alto costo y que la resolución está limitada por la difracción de la luz incidente. Por este motivo, se han desarrollado técnicas alternativas para la nanofabricación que involucran procesos de impresión, moldeo, etc. en la nano/microescala (5). En estas técnicas, la resolución está determinada principalmente por interacciones de van der Waals, propiedades de mojado de las superficies, etc.. Las técnicas de replicación basadas en el contacto físico poseen la gran ventaja de poder producir estructuras complejas con una resolución de unos pocos nm (4). Generalmente en los procesos de replicación de micro- y nanoestructuras mediante técnicas de contacto físico (*impresión, moldeo, etc.*) se utiliza un polímero para transferir la estructura, para lo cual es necesario proveer una interfase no-adherente entre la superficie estructurada que actúa como matriz y el polímero, cuya topografía es moldeada por la matriz. Esto permite desmoldar la película polimérica sin degradar la fidelidad de la replicación.

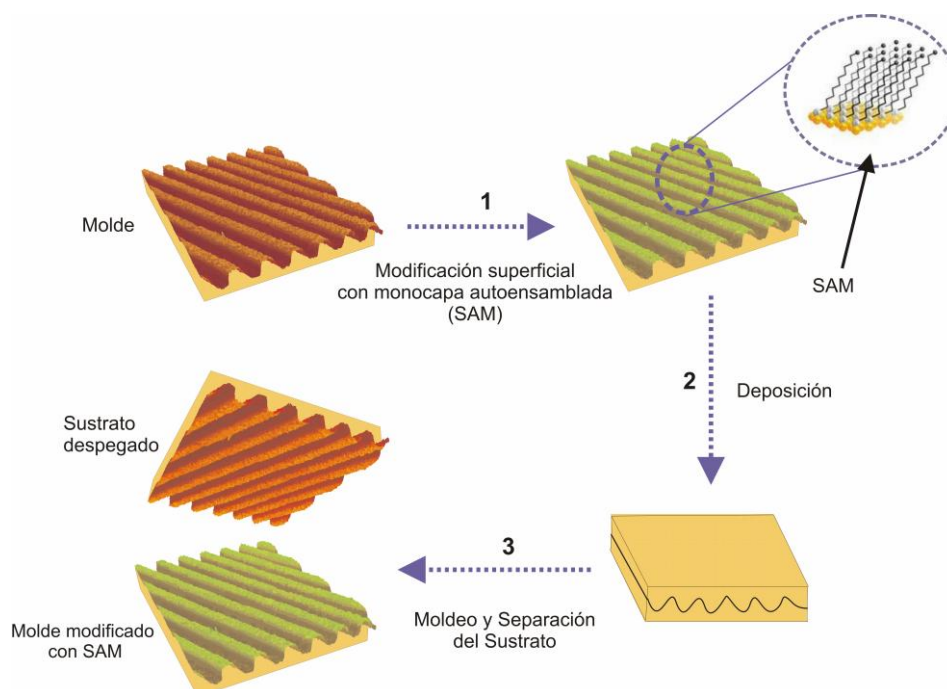
Un método sencillo y directo para la fabricación en serie de superficies nano/microestructuradas consiste en la utilización de técnicas de moldeo y replicación asistido por monocapas autoensambladas (SAMs) (6-8). Las SAMs han sido ampliamente estudiadas debido a la posibilidad que ofrecen de crear superficies con recubrimientos uniformes de espesor molecular (de orden de unos pocos nm), con funcionalidades químicas bien definidas (9). Esta característica permite la utilización de las mismas en múltiples aplicaciones como, por ejemplo, prevención de la corrosión (10-11), desarrollo de dispositivos electrónicos (12) y formación de patrones específicos (13). Además, las SAMs pueden actuar como recubrimientos antiadherentes debido a que las superficies modificadas por éstas presentan una significativa disminución en la energía superficial, siendo ésta una condición favorable para la separación del material moldeado.

La técnica de moldeo y replicación asistida por monocapas autoensambladas utiliza las propiedades antiadherentes de las SAMs para facilitar el despegado entre el molde y el material depositado sobre él. Este paso es de suma importancia, ya que en

muchos casos el material moldeado posee una gran afinidad por la superficie del molde lo que dificulta la separación de ambos. Esta técnica se ha utilizado en el presente trabajo de Tesis para transferir en forma directa una topografía regular a la superficie de interés.

Los pasos a seguir para conseguir una superficie micro-nanoestructurada son los siguientes (Figura 3.1):

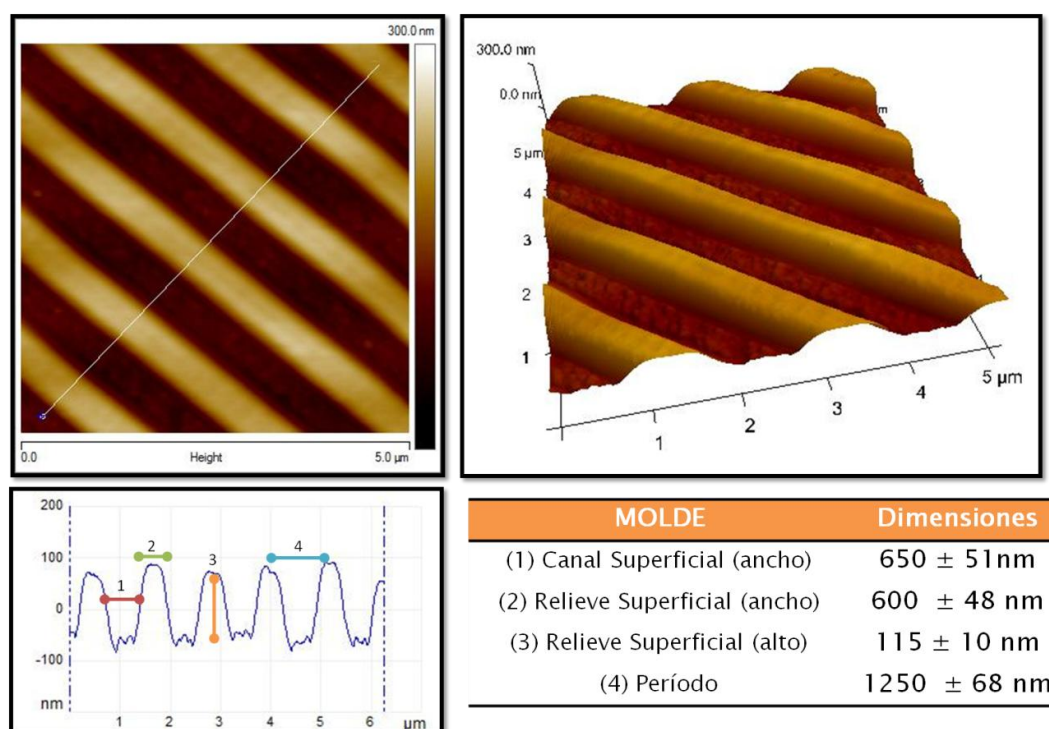
1. Modificar la superficie del molde con una monocapa autoensamblada de un alcanotiol (dodecanotiol).
2. Depositar el material de interés sobre el molde modificado mediante una técnica adecuada (evaporación metálica en vacío, electrodeposición, depósito por goteo, etc).
3. Despegar la superficie moldeada mediante el empleo de pinzas.



**Figura 3.1.** Esquema experimental representando las etapas necesarias durante el proceso de moldeo y replicación mediante el uso de monocapas autoensambladas (SAMs)

El molde utilizado consiste en una superficie de Cu que tiene un patrón topográfico regular de escala micrométrica (Figura 3.2) modificado superficialmente por una SAM de dodecanotiol, preparada por inmersión del sustrato en una solución 7 mM del reactivo en tolueno durante 2 h. Las dimensiones características típicas del patrón regular del molde empleado se muestran en la Figura 3.2. Dadas las características topográficas de la estructura en relieve, se determinó el ancho como la distancia medida a mitad de altura del relieve.

La topografía típica de esta superficie podría describirse como una estructura regular en relieve de 600 nm de ancho, canales de 650 nm y 115 nm de altura, con una periodicidad de 1,25  $\mu\text{m}$ . Estas dimensiones se mencionan a modo de ejemplo de un molde típico ya que puede haber variaciones de un molde a otro, siendo la desviación estándar del canal superficial de 51 nm, la del relieve 48 nm y la de la altura 10 nm. Las dimensiones características que se mencionan en la Tabla de la Figura 3.2 se obtuvieron mediante la medición de las mismas sobre 10 moldes distintos. De esta forma, se calcularon dimensiones características promedio con sus respectivas desviaciones estándar. Lo mismo se realizó para la caracterización de todos los demás sustratos descritos a lo largo del presente capítulo.



**Figura 3.2.** Caracterización topográfica de un molde típico de Cu empleado: Imagen AFM topográfica *top view* (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie del molde (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones características de uno de los moldes utilizados (abajo derecha). Los datos corresponden a dimensiones promedio con sus respectivas desviaciones estándar obtenidos a partir de 10 moldes diferentes.

Una vez quimisorbida la monocapa, la superficie de Cu es sumergida en tolueno puro durante 30 min para eliminar las multicapas de moléculas de dodecanotiol fisisorbidas sobre la superficie. En este momento, el molde está preparado para la deposición del material a moldear.

Las técnicas de deposición sobre el molde dependen del material que va a depositarse sobre el mismo. Debe tenerse en cuenta que, en todos los casos, dicha técnica debe posibilitar la formación de películas de morfología uniforme y baja rugosidad, con tamaños de grano suficientemente pequeños como para poder replicar la estructura. Asimismo, la técnica de deposición debe ser tal que permita que la monocapa permanezca sobre la superficie del molde sin sufrir alteraciones durante el proceso.

### 3.2.1. Superficies micro y nanoestructuradas de Au

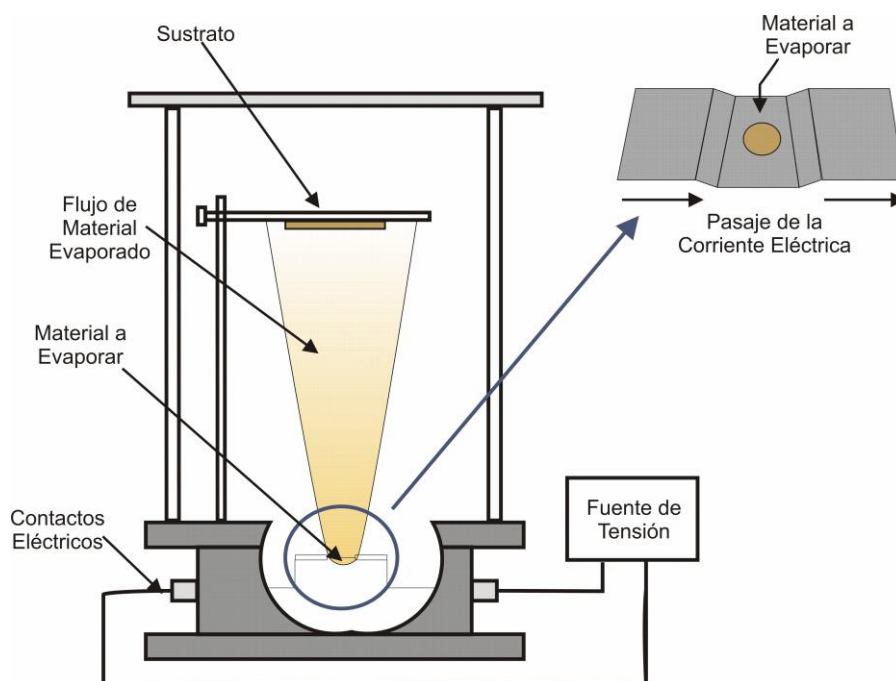
#### 3.2.1.1. Fabricación y caracterización de superficies Au-MS1

Los sustratos de Au se prepararon por deposición física desde fase vapor (PVD), evaporando el metal en vacío, técnica que permite obtener películas delgadas de Au uniformes, de baja rugosidad y con granos de Au muy pequeños. La PVD comprende una amplia variedad de técnicas que incluyen evaporación, deposición mediante ablación láser y distintas variantes de la deposición mediante descarga catódica, o *sputtering* (14). Los procesos de PVD generalmente involucran átomos individuales o pequeños agregados de átomos que son emitidos por la fuente sólida o líquida. Para lograr esta emisión se puede utilizar el calentamiento de la fuente o el bombardeo de la misma utilizando electrones, átomos, iones o fotones. Las especies emitidas transitan a través de la cámara evacuada y, finalmente, colisionan sobre una superficie sólida en la cual los átomos pierden su energía cinética quedando inmovilizados y formando una película sobre el sustrato.

En los procedimientos de evaporación del tipo térmico, el material se calienta a temperaturas elevadas hasta alcanzar una presión de vapor suficientemente alta, de manera de que una fracción apreciable de átomos o moléculas de la superficie pasa a estado vapor, depositándose sobre el sustrato y formando una película delgada. El calentamiento se logra pasando una corriente eléctrica a través del propio material o utilizando un soporte adecuado.

La evaporación tiene múltiples ventajas como técnica de deposición que incluyen la sencillez de montaje y la posibilidad de evaporar materiales disponibles en diferentes formas (polvo, hilo, pastilla, etc.). La evaporación metálica requiere que el proceso se realice en vacío para evitar los problemas asociados a la oxidación en altas temperaturas

del sustrato o de la película depositada. En este trabajo se utilizó una evaporadora Edwards Metal Coater Modelo 306, de la que se muestra un esquema en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Esquema de la cámara de evaporación utilizada para preparar las películas metálicas mediante evaporación térmica en vacío.

Desde el punto de vista experimental, es preciso tener en cuenta varios aspectos relacionados con el proceso de evaporación. La evaporación térmica se lleva cabo con una presión residual de cámara,  $p$ , por debajo de los  $7,5 \times 10^{-5}$  torr. En estas condiciones, el recorrido libre medio de las partículas evaporadas es  $\lambda > 50$  cm (15). Esto implica que  $\lambda$  es del orden del diámetro de la cámara de vacío, y por lo tanto las partículas evaporadas describen esencialmente trayectorias rectilíneas, sin colisiones en la fase gaseosa, hasta alcanzar el sustrato. Por consiguiente, la evaporación térmica es un proceso direccional, y solamente la superficie del sustrato que se encuentra “a la vista” de la fuente de evaporación queda recubierta.

Para obtener el depósito, los moldes microestructurados y modificados superficialmente con la SAM de dodecanotiol se introdujeron en la cámara de la evaporadora (Figura 3.3) y se metalizaron mediante el calentamiento de aproximadamente 0,32 g de Au. Utilizando esta cantidad de Au, se obtiene un espesor de película depositada de aproximadamente 200 nm.

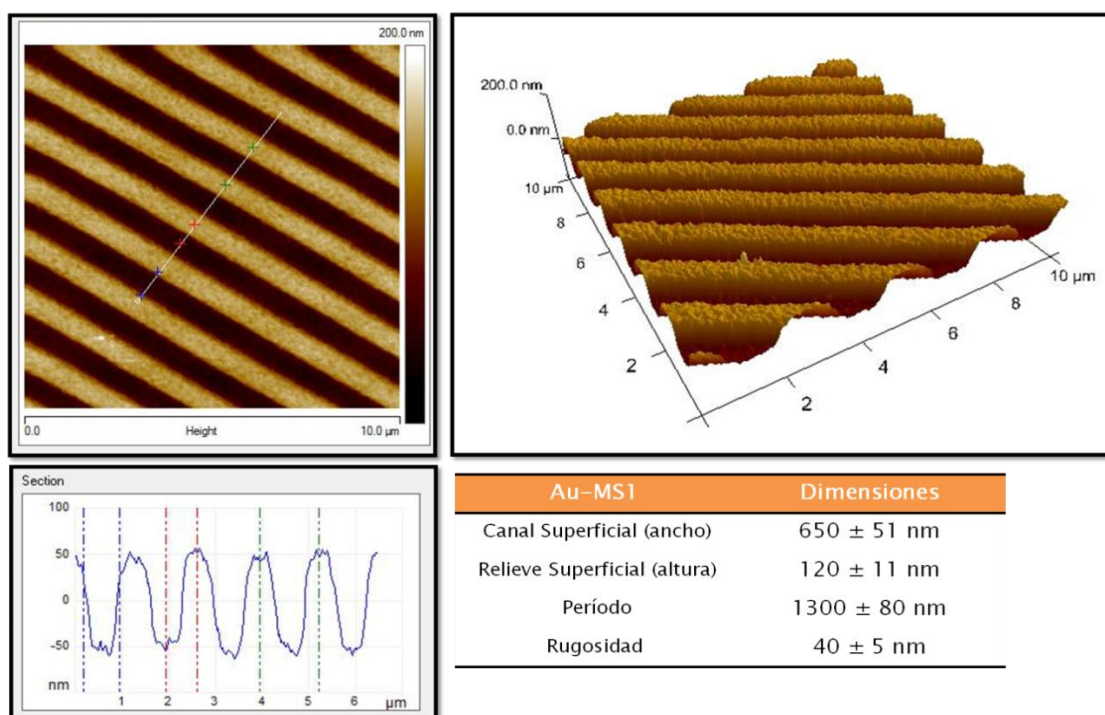
Con el fin de reforzar las propiedades mecánicas de las películas metálicas evaporadas, se procedió a electrodepositar sobre el reverso de las mismas una película de



Cu de 10  $\mu\text{m}$  de espesor aproximadamente. El electrodeposición se realizó de manera galvanostática, a una densidad de corriente de  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , a partir de una solución electrolítica 0,6 M de  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en una celda convencional de tres electrodos (contraelectrodo: chapa de Cu; electrodo de referencia: alambre de Cu; electrodo de trabajo: sustrato microestructurado). Luego, la película evaporada y “reforzada” con Cu se despegó fácilmente del molde microestructurado mediante el empleo de una pinza adecuada, siguiendo los pasos indicados en el esquema de la Figura 3.1.

En la Figura 3.4 se pueden observar imágenes AFM topográficas correspondientes a una superficie de Au-MS1. Las dimensiones características del mismo se obtuvieron mediante la medida de las longitudes en el corte transversal del sustrato.

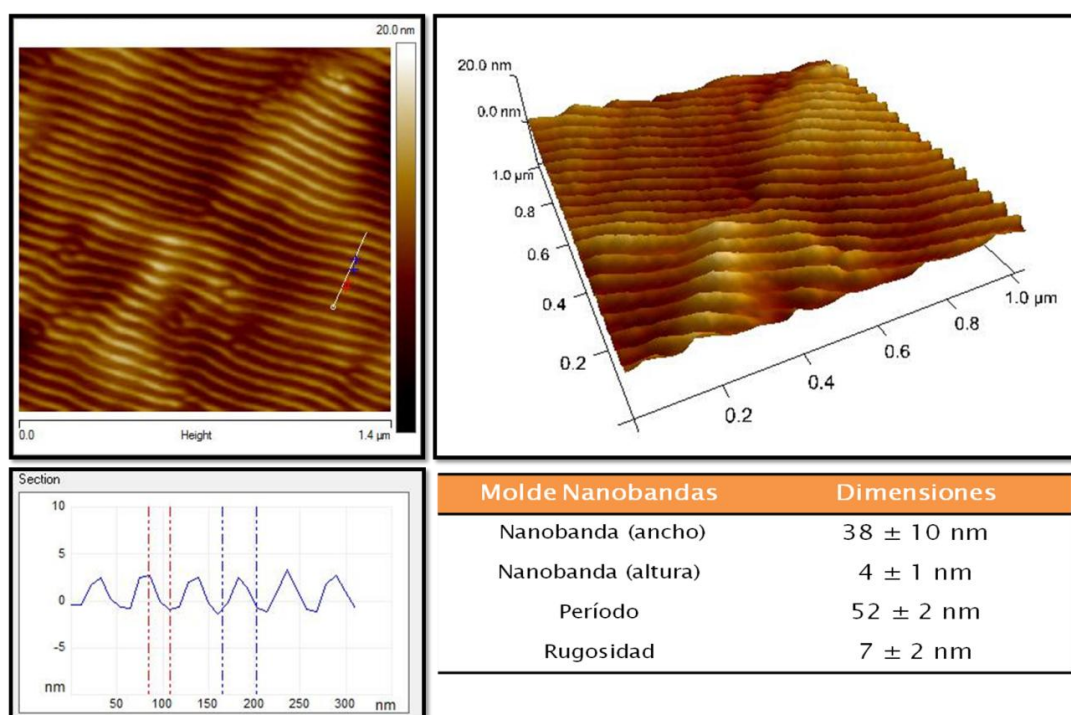
El período se determinó mediante el análisis estadístico a través de la PSD. Tanto este parámetro como la rugosidad (RMS) y la altura (z), se calcularon, tal como se describe en el Capítulo 2, mediante el empleo del programa Nanoscope V5.31. Tanto la determinación de la rugosidad como el período se realizaron en imágenes AFM de  $10 \mu\text{m}$  x  $10 \mu\text{m}$ . Estas mismas determinaciones se realizaron para todas las caracterizaciones topográficas realizadas en el presente Capítulo.



**Figura 3.4.** Caracterización topográfica de la superficie de Au-MS1: Imagen AFM topográfica vista de arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la imagen izquierda superior realizada a lo largo de la línea blanca (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

### 3.2.1.2. Fabricación y caracterización de superficies Au-NSnb

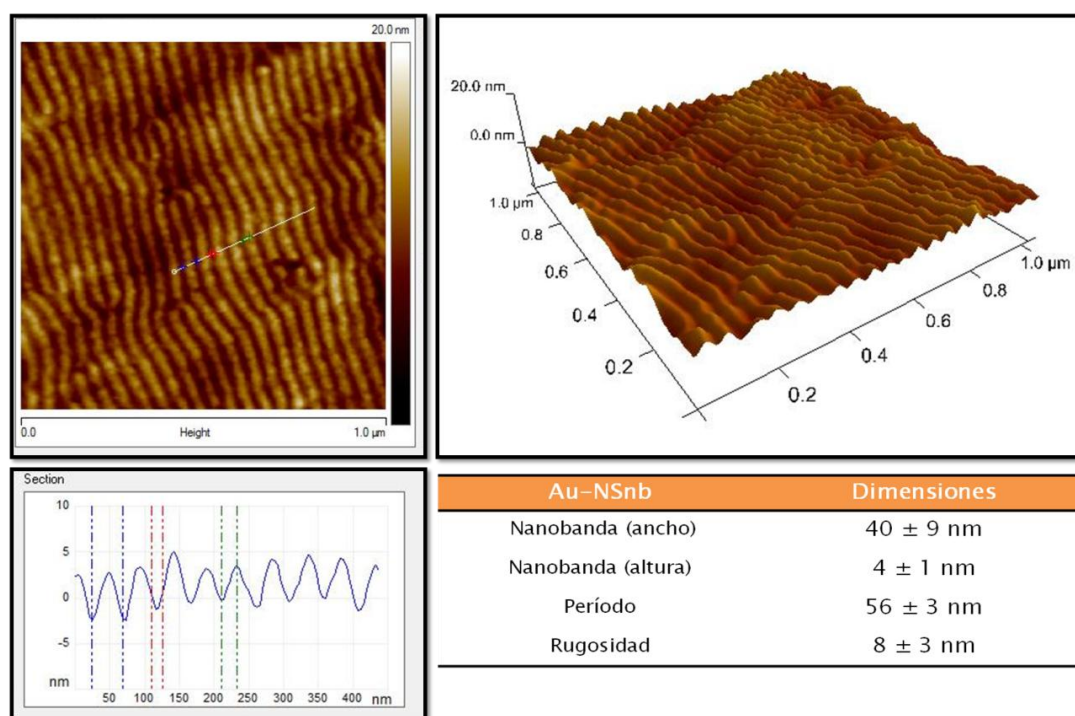
Las superficies de Au nanoestructuradas fueron fabricadas empleando el método de moldeo y replicación descritos arriba a partir de una matriz de Si y su correspondiente molde de Au. Para el caso de la matriz de Si, la película anti-adherente consiste en una monocapa de octadeciltriclorosilano (OTS). En la Figura 3.5 se muestra la nanoestructura correspondiente a la matriz de Si utilizada. Esta superficie consiste en un arreglo de nanobandas (“ripples”), cuyo ancho típico promedio es de 38 nm, la altura promedio (z) correspondiente es de 4 nm y la rugosidad (RMS) característica de este tipo de sustratos es de 7 nm.



**Figura 3.5.** Caracterización topográfica del molde de nanobandas de Si: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie del molde (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características del molde (abajo derecha).

Posteriormente, el molde de Au (obtenido a partir de la matriz original de Si) fue modificado superficialmente mediante la formación de una SAM, preparada sumergiendo el mismo en una solución etanólica de dodecanotiol (7 mM dodecanotiol en etanol). Luego, el sustrato fue transferido a una solución pura de etanol para remover las moléculas de dodecanotiol fisorbidas sobre la superficie.

Luego, se depositó Au sobre la nanoestructura mediante el proceso de PVD. La presión de la cámara fue de aproximadamente  $1 \times 10^{-6}$  torr y la cantidad de Au pesada fue 0,32 g aproximadamente. Después de la metalización, la superficie de Au pudo separarse fácilmente del molde debido a la presencia de la SAM de dodecanotiol. La superficie obtenida luego del proceso de deposición es la que se muestra en la Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Caracterización topográfica de la superficie de Au-NSnb: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie de Au-NSnb (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

### 3.2.2. Superficies microestructuradas de Cu

Para la microfabricación de las superficies de Cu se utilizó el mismo método de moldeo y replicación anteriormente descrito. En este caso se depositó el Cu mediante técnicas electroquímicas.

Ya se mencionó que la rugosidad y el tamaño de grano del depósito son factores que afectan sensiblemente la calidad de cada etapa de transferencia del patrón topográfico. Por este motivo, estos factores deben ser tenidos en cuenta cuando se desea replicar superficies estructuradas por la vía electroquímica.

Los factores preponderantes que determinan la implementación exitosa del proceso de micromoldeo por técnicas electroquímicas son: (a) la estabilidad electroquímica

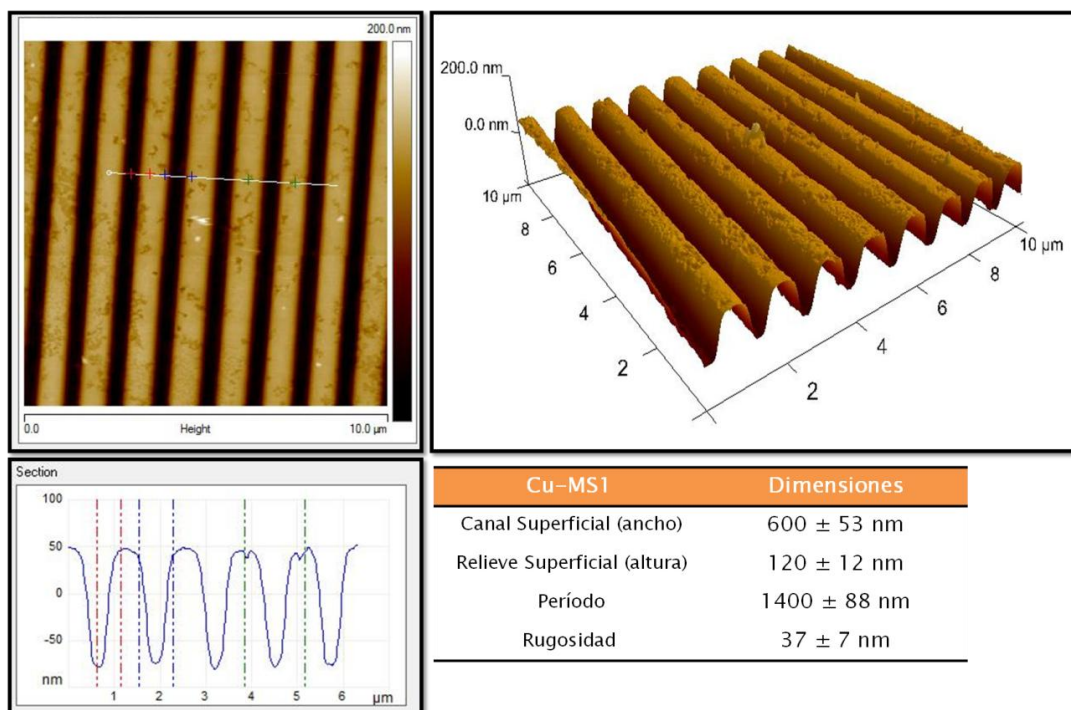
de la monocapa autoensamblada y (b) la morfología del material electrodepositado. El primero de estos factores está relacionado con la selección de la ventana de potencial adecuada en la que la SAM es más estable, evitando la electrodesorción reductiva que experimentan los alcanotioles adsorbidos sobre superficies polarizadas catódicamente (7). De esta manera se evita la desorción total o parcial de la SAM, que afectaría notablemente el proceso de delaminación. El segundo factor, que condiciona el éxito del proceso está relacionado con el volumen del grano característico del depósito que puede competir con las dimensiones características del patrón que se desea replicar. Se ha demostrado que cuanto menor es el tamaño de grano del depósito mejor es la fidelidad del proceso de moldeo. En el caso de la electrodeposición de Cu, el agregado de tiourea como aditivo permite alcanzar tamaños de grano uniformes de hasta 15-20 nm, obteniéndose depósitos de baja rugosidad (16).

### 3.2.2.1. Fabricación y caracterización de superficies Cu-MS1

En forma similar a lo descrito para el Au, la superficie molde de Cu microestructurada (Figura 3.2) se modificó superficialmente con una monocapa autoensamblada de dodecanotiol, mediante la inmersión del sustrato de Cu en una solución 7 mM de dodecanotiol en tolueno durante 2 h. El sustrato fue transferido a tolueno puro durante 30 min de manera de remover las multicapas de moléculas que podrían permanecer fisorbidas sobre la superficie. Posteriormente se procedió a la electrodeposición de una película de Cu de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de espesor, utilizando como cátodo el sustrato de Cu, microestructurado y cubierto con la SAM de dodecanotiol. La composición del baño electrolítico empleado fue 0,6 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,025 mM de tiourea, siendo la condiciones de electrodeposición utilizadas 20  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  de densidad de corriente de deposición catódica a 298 K.

Una vez electrodepositada, la película de Cu fue delaminada con la ayuda de pinzas adecuadas. Cabe destacar que la delaminación del electrodeósito no promueve daños en la muestra electrodepositada ni en el electrodo microestructurado.

En la Figura 3.7, puede observarse el sustrato de Cu-MS1 obtenido y su correspondiente caracterización topográfica.



**Figura 3.7.** Caracterización topográfica de la superficie de Cu-MS1: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie de Cu-MS1 (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

### 3.2.3. Superficies micro y nanoestructuradas de PBCA.

El tercer tipo de material que se utilizó para fabricar las superficies estructuradas fue un polímero biocompatible, el PBCA. El mismo es un pegamento cianoacrilato, que es empleado en el ámbito clínico para cerrar pequeñas heridas (La Gotita®, Poxipol, Argentina).

La misma técnica de moldeo y replicación que se utiliza para fabricar superficies metálicas con patrones micro/nanotopográficos, puede emplearse para la obtención de sustratos micro/nanoestructurados poliméricos (17-18).

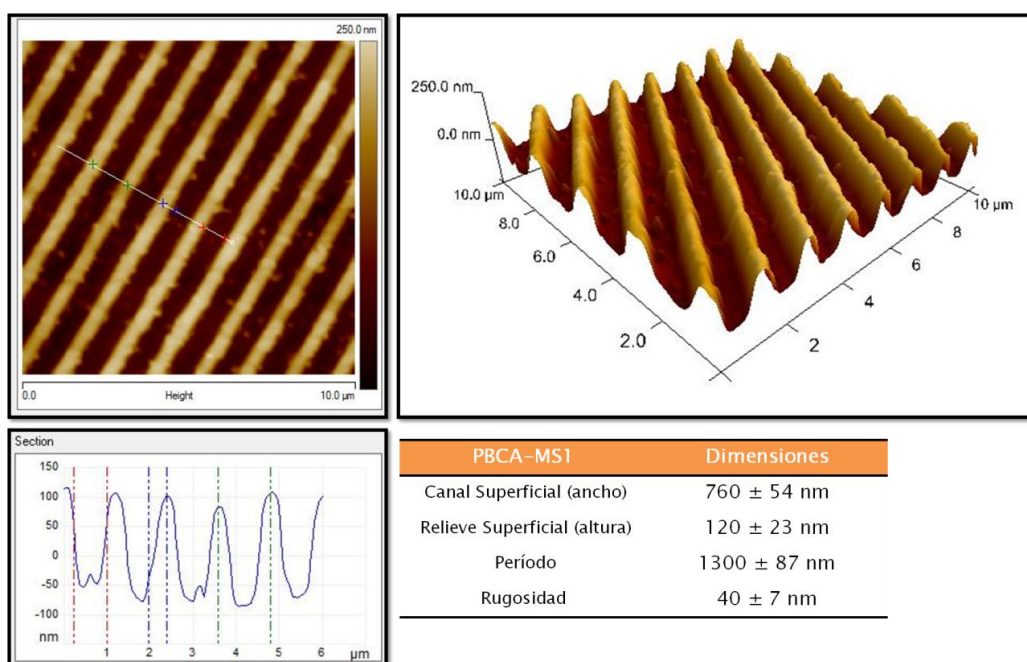
Cabe destacar que la gran diferencia entre la mayoría de las técnicas de moldeo y replicación reportadas en la literatura y el método empleado en el presente trabajo de Tesis para obtener los sustratos poliméricos estructurados es que el material generalmente utilizado por otros autores como molde es un polímero, el polidimetilsiloxano (PDMS), mientras que la técnica reportada en este trabajo utiliza un metal como molde debido a que la naturaleza elastomérica del PDMS puede hacer que los patrones topográficos transferidos sean defectuosos (19). La gran estabilidad del molde de Au empleado en el

presente trabajo hace que el patrón sea transferido sin defectos tanto en la micro como en la nano escala.

### 3.2.3.1. Fabricación y caracterización de superficies PBCA-MS1

Para obtener el sustrato microestructurado polimérico, se dejó caer una gota de PBCA sobre la superficie de Cu microestructurada (Figura 3.2) y modificada con la SAM de dodecanotiol. Una vez polimerizado el material, la película de PBCA es fácilmente despegada del molde mediante el empleo de pinzas pequeñas. Debe mencionarse que la delaminación de la película polimérica es un proceso con mínimo esfuerzo mecánico y que por lo tanto no genera defectos en la superficie obtenida. De hecho, se ha reportado que la adherencia del polímero a la SAM resulta ser muy deficiente (20), y por lo tanto esta condición es favorable para la separación de la película polimérica moldeada del metal con la monocapa autoensamblada.

Las imágenes de la Figura 3.8 corresponden al sustrato de PBCA-MS1 obtenido a partir del molde de Cu microestructurado con su correspondiente caracterización topográfica.

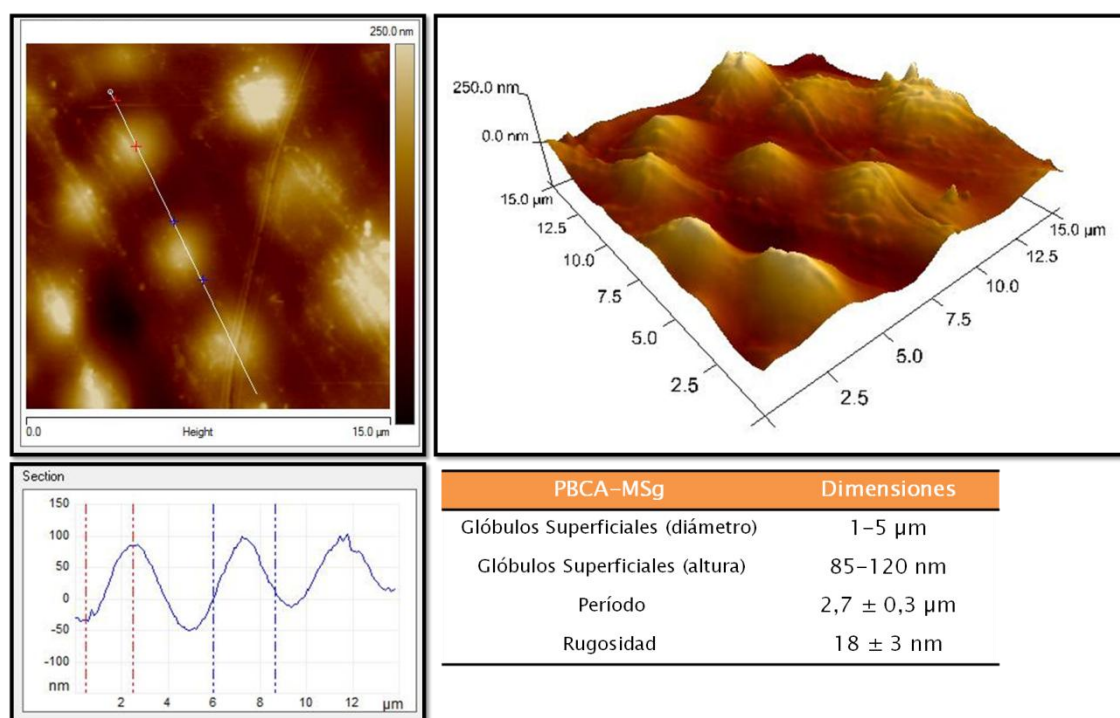


**Figura 3.8.** Caracterización topográfica de la superficie de PBCA-MS1: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie de PBCA-MS1 (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

### 3.2.3.2. Fabricación y caracterización de superficies PBCA-MSg

En este caso se utilizó como molde una superficie nanoestructurada de Au (Au-NSa Arrandee, Alemania). Dicha superficie fue sumergida en una solución etanólica de dodecanotiol 7 mM durante 2 h. Posteriormente, se transfirió el sustrato a una solución de etanol absoluto durante 30 min para remover las moléculas de dodecanotiol fisisorbidas sobre la superficie. Luego, se dejó caer una gota del polímero sobre la superficie nanoestructurada. Una vez curado el PBCA, la película se despegó mediante el empleo de pequeñas pinzas. En este caso no se moldea la superficie del Au, sino que espontáneamente se forma una estructura globular. Este tipo comportamiento ha sido reportado previamente para el PBCA (21-22)

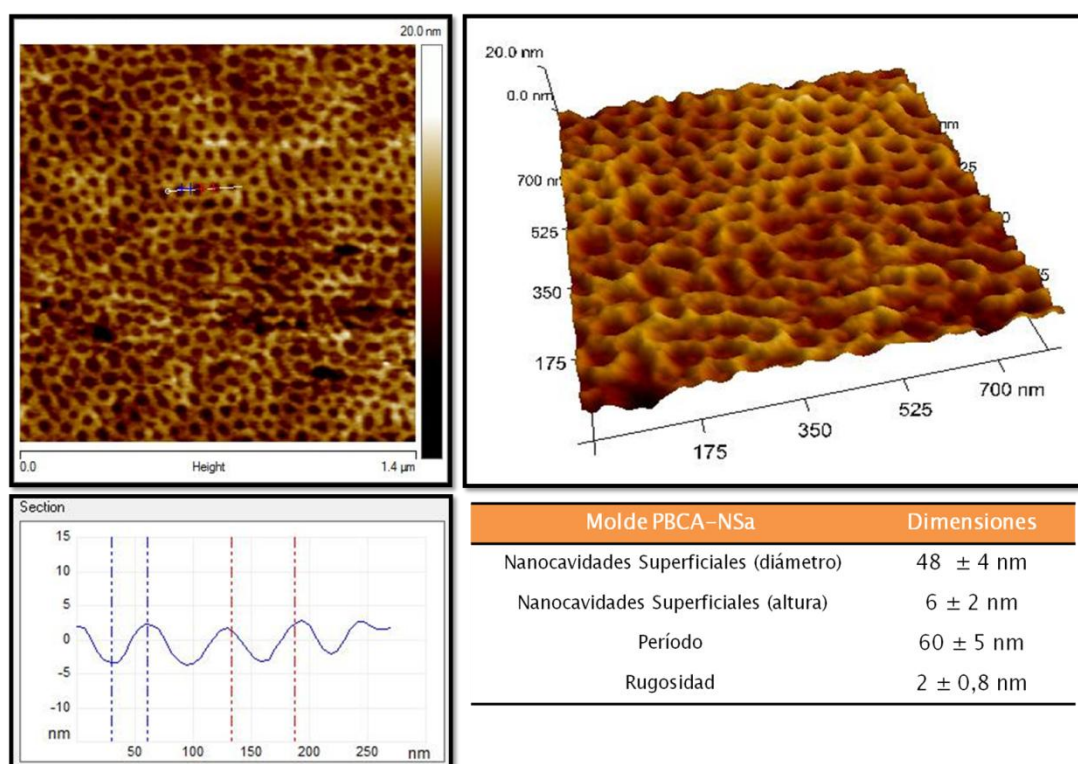
En la Figura 3.9, se observa la estructura globular del sustrato de PBCA-MSg obtenido a partir de un molde de Au-NSa.



**Figura 3.9.** Caracterización topográfica de la superficie de PBCA-MSg: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie de PBCA-MSg (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

### 3.2.3.3. Fabricación y caracterización de superficies PBCA-NSa

Con el objetivo de emular los granos presentes en las superficies nanoestructuradas de Au y Cu (Au-NSa y Cu-NSa, tal cual se describirá en la sección 3.4), se fabricó un sustrato de PBCA, utilizando como molde una superficie nanoestructurada de Au que consiste en un arreglo hexagonal de nanocavidades con una densidad de aproximadamente  $10^{11}$  nanocavidades por  $\text{cm}^2$ . Las dimensiones características de las nanocavidades son: diámetros de  $48 \pm 4$  nm y profundidades de  $6 \pm 2$  nm (Figura 3.10).



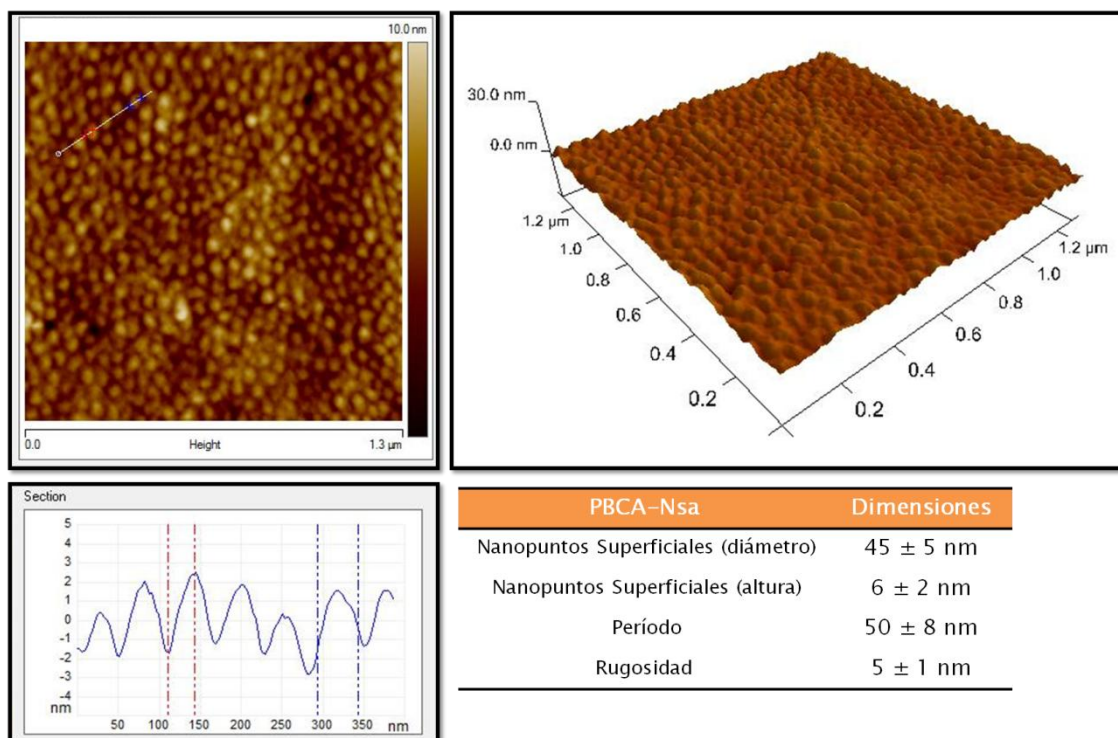
**Figura 3.10.** Caracterización topográfica de la superficie del molde de Au: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie del molde (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

Para obtener los sustratos PBCA se repitió el mismo procedimiento de moldeo y replicación descrito anteriormente. El molde de Au fue sumergido en una solución etanólica 7 mM de dodecanotiol durante 2 h. Luego el sustrato fue transferido a una solución de etanol absoluto durante 30 min y se colocó una gota de PBCA sobre la superficie.

El sustrato de PBCA-NSa obtenido luego de la delaminación del molde de Au, es el que puede observarse en la Figura 3.11. A través del análisis de las dimensiones



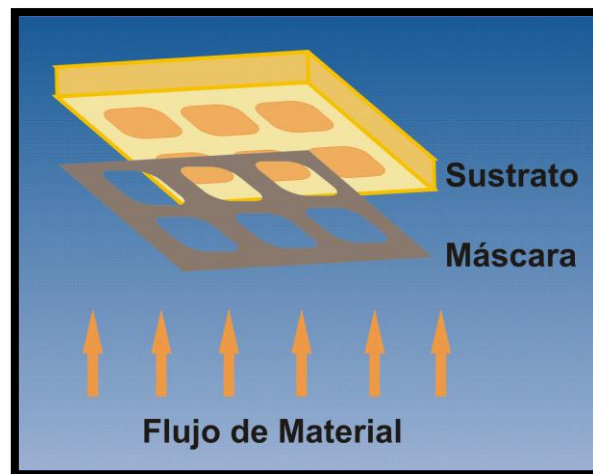
características del sustrato de PBCA-NSa, se puede concluir que este tipo de superficies emula considerablemente bien la topografía de los sustratos de Au-NSa y Cu-NSa.



**Figura 3.11.** Caracterización topográfica de la superficie de PBCA-NSa: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie de PBCA-NSa (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

### 3.3. Microfabricación mediante deposición por métodos físicos a través de máscaras

Otra estrategia que se utilizó en este trabajo de Tesis para microfabricar superficies de Au fue la deposición metálica en vacío asistida por máscaras (litografía esténcil). El método consiste en cubrir el sustrato con una máscara que contiene el patrón a transferir. Las máscaras se utilizan para depositar material selectivamente en ciertas áreas del sustrato y, de esta manera, se pueden construir estructuras con diferentes arreglos, de acuerdo a las máscaras utilizadas. La evaporación asistida por máscaras en contacto con la superficie permite depositar cantidades controladas de material en posiciones específicas del sustrato, sin necesidad de recurrir a procesamientos posteriores. En la Figura 3.12 se muestra un esquema del proceso.

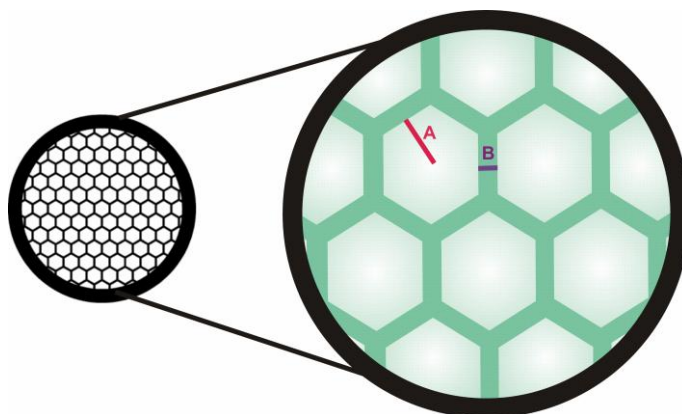


**Figura 3.12.** Esquema representando el proceso de microfabricación mediante la utilización de máscaras

Este tipo de litografía es un método muy versátil, que puede emplearse en gran variedad de aplicaciones. A partir del estudio de todas las variantes existentes de este tipo de litografía, se ha encontrado una serie de ventajas muy importantes. Las principales son: sencillez del proceso, flexibilidad y alta resolución. Además, es una técnica de no-contacto, característica que permite obtener superficies ultra-limpias con depósitos de alta pureza (23). Cabe destacar que pueden diseñarse estructuras sobre superficies mecánicamente frágiles y funcionalizadas químicamente, debido a la ausencia de etapas cíclicas durante el proceso. La litografía esténcil permite, además, la utilización de una gran variedad de materiales (la limitación proviene del método de deposición) y la deposición selectiva sobre superficies en un solo paso.

### 3.3.1. Fabricación y caracterización de superficies Au-MSh

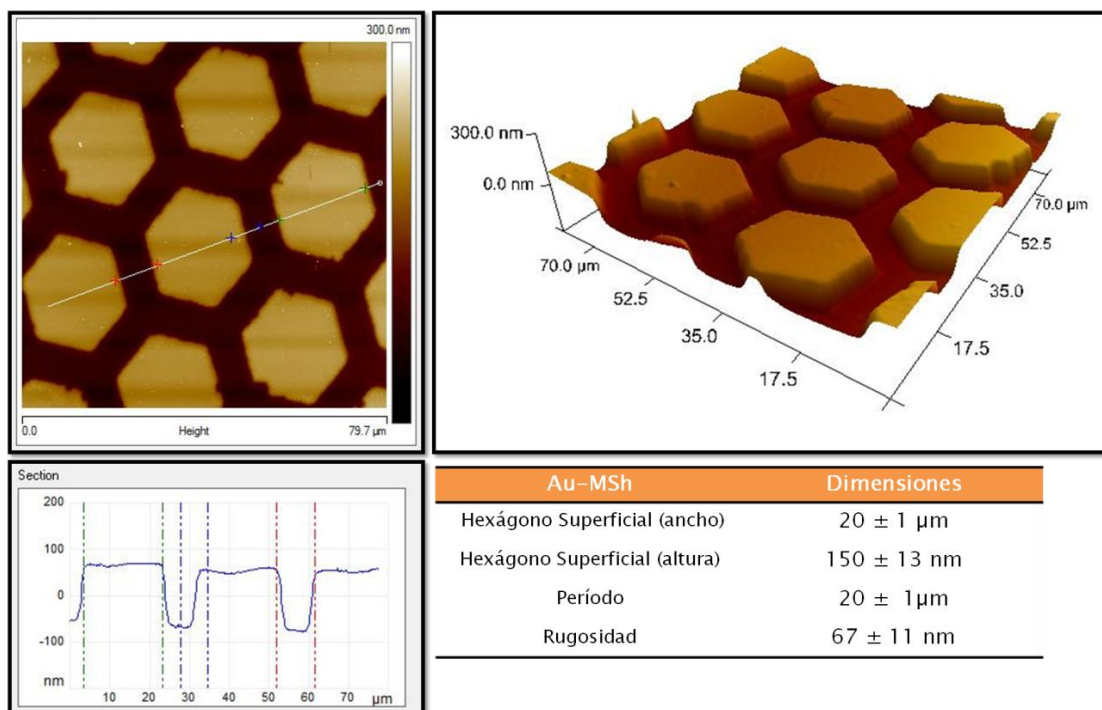
En el caso de las estructuras de Au-MSh, el sustrato donde se realizó la deposición fue Au-NSa (Arrandee®, Alemania). La superficie se limpió con solución piraña ( $H_2O_2 + H_2SO_4$ ) durante 20 min. Como máscara se utilizaron grillas hexagonales de Ni (Ted Pella Inc.). Las dimensiones de las mismas son: (A) apotema del hexágono: 14  $\mu m$ ; (B) ancho del borde: 8  $\mu m$ ; espesor de la grilla: 40  $\mu m$  (Figura 3.13).



**Figura 3.13.** Grillas hexagonales de Ni empleadas como máscaras durante el proceso de microfabricación.

La presión de base empleada en la cámara de evaporación fue entre  $2,5 \times 10^{-7}$  torr y  $3 \times 10^{-7}$  torr y la separación entre la fuente de evaporación metálica y la superficie del sustrato fue de 20 cm, distancia adecuada para que la dirección del flujo de material sea perpendicular al sustrato. La cantidad de Au evaporada fue 0,32 g aproximadamente. Esta cantidad de material asegura un espesor del hexágono de Au sobre la superficie de vidrio de aproximadamente 200 nm. El tiempo de deposición fue próximo a 30 s.

La Figura 3.14 muestra la topografía y las dimensiones promedio características del sustrato de Au-MSh obtenido.



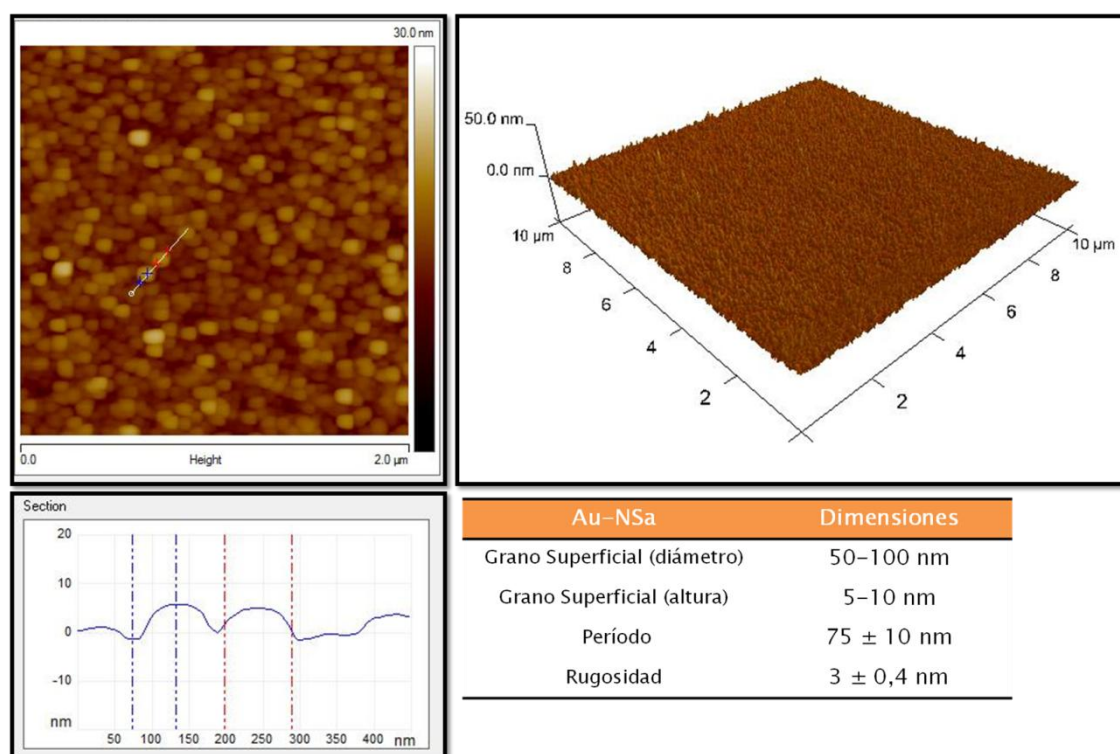
**Figura 3.14.** Caracterización topográfica de la superficie de Au-MSh: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie de Au-MSh (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

## 3.4. Superficies nanoestructuradas de Au y Cu

### 3.4.1. Caracterización de superficies de Au-NSa.

Este tipo de sustratos de Au disponibles en el mercado (Arrandee®, Alemania), presenta una superficie con granos de tamaños entre 50 y 100 nm sin ningún tipo de orientación específica. Los mismos consisten en una capa de Au de 200 nm depositada sobre un sustrato de vidrio que fue previamente cubierto por una fina capa de Cr. El Cr se utiliza como fijador de la capa de Au.

La caracterización de la superficie de Au-NSa se describe en la Figura 3.15.



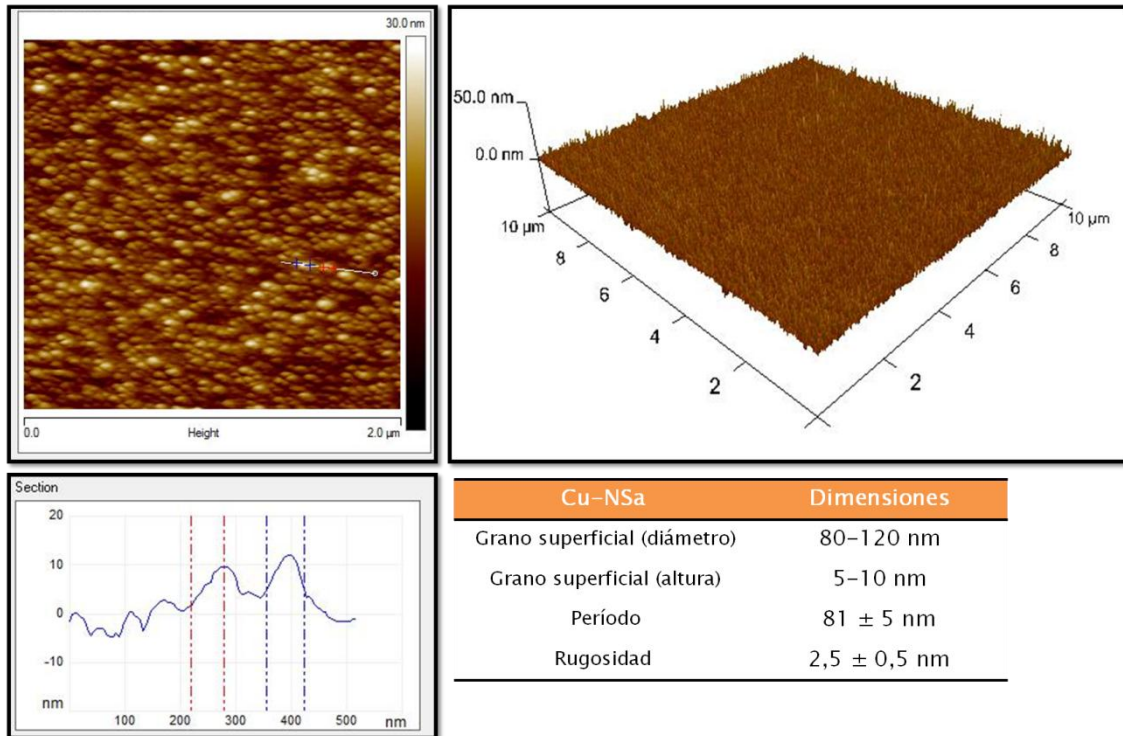
**Figura 3.15.** Caracterización topográfica de la superficie de Au-NSa: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie de Au-NSa (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

### 3.4.2. Caracterización de superficies de Cu-NSa.

Para el caso del Cu, se utilizó el mismo tipo de sustrato nanoestructurado que para el Au, adquirido a la firma Arrandee®, que consiste en una capa de alrededor de 200 nm de Cu depositada sobre vidrio cubierto por una delgada capa de Cr, que actúa como mordiente.

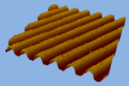
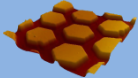
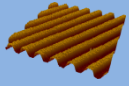
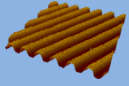
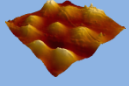
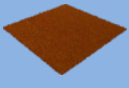
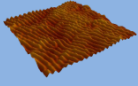
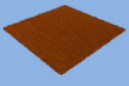
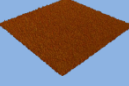
La superficie de Cu nanoestructurada está formada por granos de diámetros entre 50 y 100 nm sin ningún tipo de orientación específica.

En la Figura 3.16, se observa la topografía y las dimensiones características de la superficie de Cu-NSa.



**Figura 3.16.** Caracterización topográfica de la superficie de Cu-NSa: Imagen AFM topográfica vista desde arriba (*top view*) (arriba izquierda); Imagen AFM tridimensional (arriba derecha); Corte transversal de la superficie de Au-NSa (abajo izquierda); Tabla presentando las dimensiones promedio características (abajo derecha).

Tabla 3.2 Técnicas y materiales utilizados en la preparación de los sustratos.

Sustrato	Técnica de preparación	Condiciones experimentales
Au MS1 	<b>Técnica:</b> Moldeo y replicación asistida por monocapas autoensambladas. <b>Condiciones para el autoensamblado:</b> Solución etanólica 7mM de dodecanotiol (2 h) + enjuague con etanol (30 min) <b>Técnica de deposición:</b> Evaporación metálica en vacío	0,32 g de Au en cámara evaporadora Edwards Presión dentro de la cámara: $10^{-6}$ torr Tiempo de evaporación: 30 s Electrodeposición de Cu para estabilidad mecánica
Au MSh 	<b>Técnica:</b> Deposición por métodos físicos asistido por máscaras. <b>Máscara:</b> grillas hexagonales de níquel <b>Técnica de deposición:</b> Evaporación metálica en vacío	0,32 g de Au en cámara evaporadora Edwards Presión dentro de la cámara: $10^{-6}$ torr Tiempo de evaporación: 30 s
Cu MS1 	<b>Técnica:</b> Moldeo y replicación asistida por monocapas autoensambladas. <b>Condiciones para el autoensamblado:</b> Solución 7mM de dodecanotiol en tolueno (2 h) + enjuague con tolueno (30 min) <b>Técnica de deposición:</b> Electrodeposición	Baño electrolítico: 0,6 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,025 mM de tiourea Densidad de corriente: 20 mA.cm <sup>-2</sup> (298 K) Espesor de capa depositada $\approx$ 10 $\mu\text{m}$
PBCA MS1 	<b>Técnica:</b> Moldeo y replicación asistida por monocapas autoensambladas. <b>Condiciones para el autoensamblado:</b> Solución etanólica 7mM de dodecanotiol (2 h) + enjuague con etanol (30 min) <b>Técnica de deposición:</b> Deposición Manual	Molde: Superficie MS1 de Au Gota de PBCA sobre el molde funcionalizado Curado durante 24 h
PBCA MSg 	<b>Técnica:</b> Moldeo y replicación asistida por monocapas autoensambladas. <b>Condiciones para el autoensamblado:</b> Solución etanólica 7mM de dodecanotiol (2 h) + enjuague con etanol (30 min) <b>Técnica de deposición:</b> Deposición Manual	Molde: Superficie NSa de Au Gota de PBCA sobre el molde funcionalizado Curado durante 24 h
Au NSa 	Producto comercial Arrandee®	
Au NSnb 	<b>Técnica:</b> Moldeo y replicación asistida por monocapas autoensambladas. <b>Condiciones para el autoensamblado:</b> Solución etanólica 7mM de dodecanotiol (2 h) + enjuague con etanol (30 min) <b>Técnica de deposición:</b> Evaporación metálica en vacío	0,32 g de Au en cámara evaporadora Edwards Presión dentro de la cámara: $10^{-6}$ torr Tiempo de evaporación: 30 s Electrodeposición de Cu para estabilidad mecánica
Cu NSa 	Producto comercial Arrandee®	
PBCA NSa 	<b>Técnica:</b> Moldeo y replicación asistida por monocapas autoensambladas. <b>Condiciones para el autoensamblado:</b> Solución etanólica 7mM de dodecanotiol (2 h) + enjuague con etanol (30 min) <b>Técnica de deposición:</b> Deposición Manual	Molde: Superficie Nanoestructurada de Au, arreglo hexagonal de nanopuntos (densidad $10^{11}$ cm <sup>-2</sup> ) Gota de PBCA sobre el molde funcionalizado Curado durante 24 h

## Referencias Bibliográficas

1. Rosi, N. L., Giljohann, D. A., Thaxton, C. S., Lytton-Jean, A. K., Han, M. S., y Mirkin, C. A. (2006) Oligonucleotide-modified gold nanoparticles for intracellular gene regulation, *Science* 312, 1027-1030.
2. Steegmueller, R., Wagner, C., Fleckenstein, T., y Schuessler, A. (2002) Gold coating of Nitinol devices for medical applications, pp 161-164.
3. Tanigawa, N., Sawada, S., y Kobayashi, M. (1995) Reaction of the aortic wall to six metallic stent materials, *Acad Radiol* 2, 379-384.
4. Xia, Y., McClelland, J. J., Gupta, R., Qin, D., Zhao, X.-M., Sohn, L. L., Celotta, R. J., y Whitesides, G. M. (1997) Replica molding using polymeric materials: A practical step toward nanomanufacturing, *Advanced Materials* 9, 147-149.
5. Sotomayor Torres, C. M., (Ed.) (2004) *Alternative Lithography: Unleashing the Potentials of Nanotechnology*, Plenum Press, New York.
6. Azzaroni, O., Fonticelli, M. H., Benítez, G., Schilardi, P. L., Gago, R., Caretti, I., Vázquez, L., y Salvarezza, R. C. (2004) Direct Nanopatterning of Metal Surfaces Using Self-Assembled Molecular Films, *Advanced Materials* 16, 405-409.
7. Azzaroni, O., Schilardi, P. L., y Salvarezza, R. C. (2003) Metal electrodeposition on self-assembled monolayers: a versatile tool for pattern transfer on metal thin films, *Electrochimica Acta* 48, 3107-3114.
8. Schilardi, P. L., Azzaroni, O., y Salvarezza, R. C. (2001) A Novel Application of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers in Nanofabrication: Direct Molding and Replication of Patterned Conducting Masters, *Langmuir* 17, 2748-2752.
9. Ulman, A. (1996) Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem Rev* 96, 1533-1554.
10. Jennings, G. K., Munro, J. C., Yong, T.-H., y Laibinis, P. E. (1998) Effect of Chain Length on the Protection of Copper by n-Alkanethiols, *Langmuir* 14, 6130-6139.
11. Zamborini, F. P., y Crooks, R. M. (1998) Corrosion Passivation of Gold by n-Alkanethiol Self-Assembled Monolayers: Effect of Chain Length and End Group, *Langmuir* 14, 3279-3286.
12. Haag, R., Rampi, M. A., Holmlin, R. E., y Whitesides, G. M. (1999) Electrical Breakdown of Aliphatic and Aromatic Self-Assembled Monolayers Used as



- Nanometer-Thick Organic Dielectrics, *Journal of the American Chemical Society* 121, 7895-7906.
13. Geissler, M., Bernard, A., Bietsch, A., Schmid, H., Michel, B., y Delamarche, E. (2000) Microcontact-Printing Chemical Patterns with Flat Stamps, *Journal of the American Chemical Society* 122, 6303-6304.
  14. Rossnagel, S. M. (2003) Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21, S74-S87.
  15. Mattox, D. M. (1998) *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*, Noyes Publications, Westwood, N.J.
  16. Schilardi, P., Méndez, S., Salvarezza, R. C., y Arvia, A. J. (1998) Evolution of the Growth Front for Copper Electrodeposition Followed by Real Time Imaging, *Langmuir* 14, 4308-4314.
  17. Azzaroni, O., Schilardi, P. L., y Salvarezza, R. C. (2001) Pattern Transfer Using Alkanethiolate-Protected Templates: A New Approach in Polymeric Materials Nanofabrication, *Nano Letters* 1, 291-294.
  18. Azzaroni, O., Schilardi, P. L., Salvarezza, R. C., Gago, R., y Vazquez, L. (2003) Direct molding of nanopatterned polymeric films: Resolution and errors, *Applied Physics Letters* 82, 457-459.
  19. Xia, Y., y Whitesides, G. M. (1998) Soft Lithography, *Angewandte Chemie International Edition* 37, 550-575.
  20. Huang, Z., Wang, P.-C., MacDiarmid, A. G., Xia, Y., y Whitesides, G. (1997) Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl-Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates, *Langmuir* 13, 6480-6484.
  21. Burke, S. E. B., C.J. (2004) Controlling the physicochemical properties of weak polyelectrolyte multilayer films through acid/base equilibria, *Pure Appl. Chem.* 76, 1387-1898.
  22. Carvalho, E., Consolin Filho, N., Venancio, E., O., O., Mattoso, L., y Martin-Neto, L. (2007) Detection of Brominated By-Products Using a Sensor Array Based on Nanostructured Thin Films of Conducting Polymers, *Sensors* 7, 3258-3271.

23. Brugger, J., Berenschot, J. W., Kuiper, S., Nijdam, W., Otter, B., y Elwenspoek, M. (2000) Resistless patterning of sub-micron structures by evaporation through nanostencils, *Microelectronic Engineering* 53, 403-405.