

蘸水笔刻蚀技术(DPN)的机理与进展

蒋洪奎¹,姚汤伟¹,胡礼广¹,沈亚强¹,虞献文²

(1. 浙江师范大学交通学院, 浙江金华 321004; 2. 浙江师范大学凝聚态物理研究所, 浙江金华 321004)

[摘要] 蘸水笔刻蚀(dip-pen nanolithography, DPN)技术是近年来发展起来的基于原子力显微镜(AFM)的一种扫描探针加工技术,有着广泛的应用前景。蘸水笔技术的刻蚀过程包括 AFM 针尖对墨水分子的吸附、针尖与基底间弯月液桥的形成、墨水分子在液桥中的传输、墨水分子在基底的扩散等四个阶段,并受温度、湿度、针尖、扫描速度等多种因素的影响。文章具体分析了蘸水笔技术在不同阶段的作用机理,综合介绍了蘸水笔刻蚀技术在近年来的进展,包括电化学 DPN 技术、DPN 的多种加工模式、DPN 的复合加工及多探针的 DPN 加工等;分析了 DPN 的加工特点及其应用。

[关键词] 蘸水笔;纳米刻蚀;原子力显微镜;纳米加工

[中图分类号] TH742.9 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2008)07-0077-07

1 前言

基于微/纳米功能器件、高密度信息存储、纳米生物学、纳米电子学等众多领域的发展要求及广阔的应用前景,利用扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)等扫描探针显微镜(SPM)作为加工工具进行纳米刻蚀加工的扫描探针刻蚀技术(SPL)近年来得到了极大发展。目前已形成机械式刻蚀、氧化加工、原子搬迁、电化学反应加工等多种不同加工机理的纳米结构加工方法^[1~3]。蘸水笔刻蚀(dip-pen nanolithography, DPN)技术就是其中一种。DPN 技术自 1999 年由 C. A. Mirkin 等人发明以来,备受科学家们关注,Science 也曾连续进行报道。笔者结合国内外的最新研究,分析了蘸水笔技术的刻蚀机理及该技术在近年来的主要进展。

2 DPN 刻蚀技术机理研究

1999 年由 C. A. Mirkin 等人在研究大气中水分子对原子力显微镜(AFM)分辨率的影响时发现,AFM 针尖在大气环境可以直接在基底刻蚀出纳米结构^[4]。针尖和样品表面通过吸附大气中的水分

子,在毛细力作用下可以形成弯月液桥,黏附在针尖上的材料分子经过针尖与样品之间液桥的传输,通过化学吸附可以固定在基底上形成稳定的表面结构。由于其过程类似于笔蘸墨水在纸上书写,故该刻蚀技术被命名为蘸水笔技术。图 1 为 DPN 的加工原理^[5]。

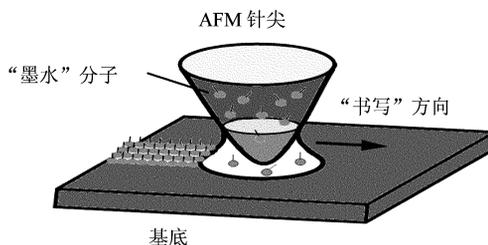


图 1 DPN 的加工原理图

Fig.1 Sketch map of DPN

整个 DPN 的刻蚀过程主要包括针尖对墨水分子的吸附、针尖与基底间弯月液桥的形成、墨水分子的传输、墨水分子在基底的扩散等四个阶段,并受环境、工具、材料及工艺等多方面因素的影响。

2.1 “墨水”分子的吸附

保证针尖与墨水分子之间有足够的吸附力是刻

[收稿日期] 2007-07-25; **[修回日期]** 2007-08-16

[基金项目] 浙江省教育厅资助项目(20060470)

[作者简介] 蒋洪奎(1974-),男,浙江诸暨市人,硕士,浙江师范大学讲师

蚀发生的先决条件。吸附力由针尖材料和“墨水”分子的性质决定。考虑表面的影响,针尖在刻蚀前需经过表面处理,再蘸取“墨水”分子。为保证“墨水”分子在针尖均匀分布,可以将“墨水”分子溶解在适度浓度的溶液里再经过漂洗、干燥处理;也可以通过汽化方式将针尖与“墨水”分子置于封闭容器,加热使“墨水”分子挥发,针尖充分吸附汽化的“墨水”分子后再冷却至室温^[6]。汽化方式仅适用于低熔点的“墨水”分子。实验表明二者均可以使“墨水”分子均匀分布在 AFM 针尖。

2.2 弯月液桥的形成

作为针尖分子传输到基底表面的通道,弯月液桥的形成是 DPN 刻蚀加工的关键,液桥的形成由大气相对湿度和针尖与基底相对距离决定。根据 Brunauer, Emmett, Telle 等人提出的 BET 模型,固体表面水蒸气的吸附是多层吸附与解吸的一个动态过程,吸附水膜的厚度与大气相对湿度有关,Thomas 实验也证明了室温下固体表面吸附水分子的量与大气相对湿度近似成正比。湿度是液桥形成的必要条件,但即使是针尖与基底表面吸附了足够的水分子,当针尖与基底超过一定距离时同样不可能形成液桥,即存在一个临界距离 H_c , H_c 受湿度、温度、针尖

亲水性、几何形状等多种因素影响。针尖亲水性的提高可以增加临界值 H_c 。针尖几何形状和温度对 H_c 影响相对较小,湿度是最重要的影响因素,随湿度增加 H_c 近似呈二次函数递增^[7]。液桥的形成动力来源于毛细作用力,基于纳观尺度的原因,分析毛细现象的 Kelvin 公式不再适用^[8]。Jang Joonkyung 采用蒙特卡罗模拟,研究了疏水性针尖在相对湿度为 30 % 时弯月液桥的形成过程,结果表明,毛细作用力与基底相对距离和湿度有关,针尖与基底相对距离在 2 个晶格间距时毛细力最小^[9]。

弯月液桥的宽度是影响加工所得结构线宽的最为重要的因素之一,受湿度、温度、针尖亲水性、几何形状等多种因素等影响。研究表明,液桥的宽度随湿度增加而递增,随针尖与基底相对距离、温度递减;锥度小的针尖可以获得更小的液桥宽度;而亲水性好的针尖由于决定了吸附的水分子的量对液桥宽度影响甚大,随着针尖浸润性的降低,液桥宽度急剧减小^[7]。另外,液桥的宽度还同基底的表面粗糙度有关,表面粗糙度大的基底形成的液桥的宽度也大^[10]。图 2 为湿度、针尖与基底相对距离、针尖浸润性、几何形状、温度、表面粗糙度对弯月液桥形成及宽度影响示意图。

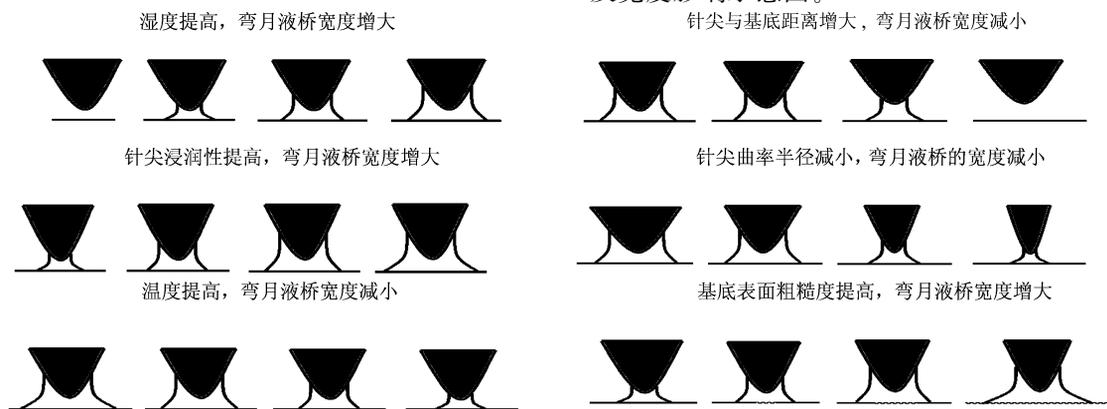


图 2 各条件因素对弯月液桥形成及宽度影响的示意图

Fig. 2 Sketch map of water meniscus that formed and influenced by all factors

2.3 “墨水”分子在液桥中的传输

吸附在针尖的“墨水”分子与液桥存在多种作用方式,可溶性“墨水”分子溶解于液桥后,在液桥的传输作用下到达基底,与基底表面通过化学作用在基底沉积。传输的动力来源于溶液中的浓度梯度。浓度梯度与 AFM 针尖吸附“墨水”分子的量、弯月液桥的容积、“墨水”分子在基底的沉积速率相关。沉积速率由“墨水”分子与基底材料的相溶性决定。

但是,美国海军实验室纳米表面科学和传感器中心的 L. J. Whitman, P. E. Sheehan 在研究液桥的传输机理时,发现对不溶解水的碳氢化合物“墨水”,沉积速度与湿度无关。这表明也有可能存在浓度梯度以外的其他传输机理^[11]。

2.4 “墨水”分子在基底的扩散

“墨水”分子在基底表面扩散是影响加工结构线宽的又一重要因素,主要受扩散系数、扫描速度(驻

留时间)、沉积速率影响,扩散系数除受“墨水”分子与基底材料性质的影响,还与基底表面粗糙度有关,随表面粗糙度增大而减小。而 Jang Joonkyung 的研究表明单分子层与多分子层的扩散系数也不同^[12]。

针尖与基底表面相对静止时加工得到点结构,驻留时间是影响点结构半径的重要因素。Mirkin 及等人诸多实验表明点结构半径的二次方与驻留时间成正比,随驻留时间增加而变大^[13, 14]。

E. Antoncik 假定针尖驻留在基底表面时, AFM 针尖可提供足够的墨水分子,针尖中心半径为 r_0 的区域作为扩散源,初始浓度为 c_0 , c_0 为未知常数^[15]。

根据扩散方程 $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial c}{\partial r} \right)$, 可以推导出扩散过程中的密度流量 $F = -2\pi Dc_0 / \ln \left[\frac{R}{r_0} \right]$, 其中 D 为扩散系数, R 为扩散半径。由于 F 与扩散半径 R 相关, 而 R 为驻留时间 t 的函数, $Fdt = c_m 2\pi R dR$, 可以得到 $t = \frac{c_m}{2Dc_0} \left\{ R^2 \left[\ln \left[\frac{R}{r_0} \right] - \frac{1}{2} \right] + \frac{r_0^2}{2} \right\}$, c_m 为单分子层密度^[15]。

Jang Joonkyung 考虑了多分子层扩散的影响, 提出实际加工时点结构的半径更多是受沉积分子数的影响而不是沉积速率。驻留时间 t 与沉积分子数 n 之间关系, 在沉积速度较小时有 $t = n\pi\rho R^2$, 而在沉积速度较大时有 $t = R^2 / \left[4D \ln \left[\frac{n}{4D\pi\rho} \right] \right]$, 式中, ρ 为分子层的密度; D 为扩散系数。

AFM 针尖在基底表面上的运动是一个更为复杂的过程, 加工所得线宽受扫描速度的影响, 根据扩散模型的理论研究, P. V. Schwartz 等推导出探针扫描速度与纳米结构的线宽之间的关系为

$$w \approx G/(2vl_0) \quad (\text{扫描速度较大时}),$$

$$w \approx (D/v)^{1/2} \quad (\text{扫描速度较小时})$$

式中, G 为常数; l_0 为针尖尖端与基底表面之间的距离; w 为线宽; v 为扫描速度^[16]。

J. Haaheim 等人的实验同样表明在相同的扩散速率条件下, 线宽随扫描速度提高而下降。并且线宽与扫描速度的倒数近似成正比^[10]。

与加工时点结构不同的是, 线宽受“墨水”分子沉积速率影响较大。在扫描速度快沉积速率低和扫描速度慢沉积速率高的情况下均可以得到小的线宽。而在扫描速度和沉积速率都高时无法得到线结构。Jang Joonkyung 通过自由步(random walk)模拟得

到的线宽随扫描速度、沉积速率的三维关系图, 确定了不同扫描速度和沉积速率下得到的线宽^[12]。当然在实际加工过程中, 当扫描速度过快时, 也有可能使弯月型水面没有完全形成而导致所得到的结构产生断续。针尖在扫描过程施加的作用力, 也会导致针尖带走部分已沉积“墨水”分子而导致在线结构的峰部出现凹陷。由于扩散的影响, 基底表面粗糙度会影响加工图案是否规则。

3 DPN 刻蚀技术进展

由于蘸水笔刻蚀技术在功能纳米器件、微型传感器、高密度信息存储、生物芯片、基因工程、细胞检测等众多方面有着广阔的应用前景, 在深入研究加工机理的同时, 科学家们也对该项技术的发展进行了探索。近年来, 蘸水笔刻蚀技术取得了极大进展, 目前实验加工精度已经达到 15 nm 的线宽和 5 nm 的分辨率; 多种“墨水”如有机分子、多肽分子、DNA 分子、病毒、蛋白质分子、聚合物、无机纳米粒子、溶胶粒子等, 均可以直接转移到多种不同性质的如金属、半导体、绝缘体、生物分子等基底上; 并相继开发了电化学的 DPN、多种 AFM 模式的 DPN 加工、多种“墨水”的复合加工、多个探针的并行加工等新技术。

3.1 电化学蘸水笔刻蚀技术

电化学蘸水笔(electrochemical DPN, E-DPN)技术由美国 Duke 大学的李彦等人发明, 模型见图 3。他们在实验中采用了 Nanscope III a 型 AFM, NSCS15 型探针, 湿度控制在 40 % 左右。加工时在蘸有 H_2PtCl_6 分子的针尖与 Si(100) 基底之间施加了 4 V 的直流电压, 基底接阴极, 针尖以 5 nm/s 的速度在基底表面扫描。阴极发生电化学反应: $PtCl_6^{2-} + 4e \rightarrow Pt + 6Cl^-$, 得到线宽 50 nm, 高 0.5 nm 的金属 Pt 的纳米结构^[17, 18]。

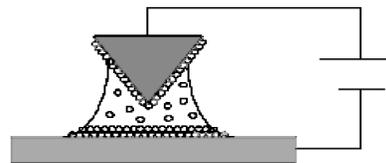


图 3 电化学的 DPN 模型

Fig.3 Sketch map of electrochemical DPN

电化学蘸水笔的实质是将针尖与基底间的水层作为电解池, 通过电化学反应将电解的金属盐还原成金属, 沉积到基底表面。通过这种方法还可以得到 Au, Ge, Ag, Cu, GaN 等多种金属和半导体的纳

米结构^[19]。电化学 DPN 加工结构的线宽除受湿度和扫描速度等影响外,还受电压的影响。过大的电压会使基底发生氧化反应,一般控制施加的电压在 10 V 以下。Mirkin 小组在其后又发展了该技术,他们在直接把弯月液桥当反应物,针尖吸附的粒子在与水发生化学反应后沉积在基底表面形成纳米结构^[20]。图 4 为 Zhang Yi, C. A. Mirkin 等利用电化学 DPN 加工得到的 MHA 分子沉积在金基底的纳米点结构及纳米图案^[21]。

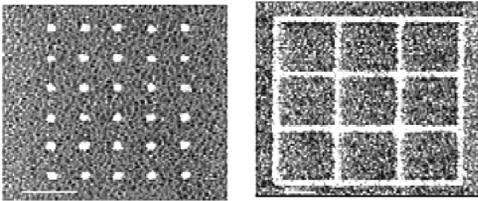


图 4 电化学 DPN 刻蚀的纳米点结构与纳米图案

Fig.4 Nanodot and nano-pattern lithographed by E-DPN

电化学的 DPN 技术拓宽了 DPN 可加工的“墨水”分子的种类,提高了结构的热稳定性和多样性,并可以在更高位置控制金属、半导体材料的加工,为纳米功能器件的制备提出了更为有效的方法。另外,电化学 DPN 技术还可以用来修饰纳米结构。不过由于无机化学反应速度很快,如何控制“墨水”分子在液桥中的反应速度成为利用电化学 DPN 制备纳米结构及器件的关键。

3.2 多种 AFM 加工模式的 DPN

由于原子力显微镜 AFM 存在多种工作模式,在此基础上针对不同性质的基底材料和“墨水”分子,研究者开发了多种不同 AFM 工作模式组合的 DPN 加工技术。

1)接触模式 DPN,其纳米图形的制作和成像都采用接触模式,适用于金属、半导体、绝缘体等硬基底表面的刻蚀。

2)轻敲模式 DPN,其纳米图形的制作和成像都采用轻敲模式,可以实现对生物大分子的原位成像,但由于针尖高频振动在制作纳米结构时存在着控制困难的问题。

3)接触和轻敲混合模式 DPN,在接触模式下制作纳米结构,在轻敲模式下成像,综合了二者的优点,可以制作生物大分子的纳米图案,但需调换针尖。

4)动态组合模式 DPN(CDDPN),通过直接切换 AFM 的工作状态,即时转变接触模式、轻敲模式,实

现了在同一位置上对纳米结构的制作和成像,无需调换针尖,在简化操作步骤的同时,解决了软基底材料难于刻蚀的问题,李宾等通过该技术成功将蘸有蛋白质溶液的 AFM 针尖在单个 DNA 分子上制造了纳米图案^[22, 23],并应用动态组合模式 DPN,利用粘附在 AFM 针尖上的脱氧核糖核酸酶 I,分解 DNA,实现了在纳米尺度对单分子生化反应的控制^[24]。

为提高加工的有效性,人们越来越关注对 AFM 针尖表面的处理。当前用作 DPN 刻蚀的 AFM 针尖多采用商用 Si_3N_4 探针,在对 DNA 分子、蛋白质等生物分子材料进行加工时,为保证生物大分子与针尖的有效结合,可以对 Si_3N_4 探针进行硅烷或硫醇的修饰以提高生物分子的吸附。Wang Xuefeng 等采用二甲基硅氧烷的聚合物材料制成 AFM 探针,成功地生成了十八烷基硫醇(ODT)的纳米图案^[25]。这种方法有效结合了 DPN 与纳米压印术的特点,不过产生的图案线宽在 330 nm 左右,精度较低。由于 AFM 探针完全采用聚合物材料制成,悬臂梁背面缺少反射层,AFM 的反馈控制受到了限制。Zhang Hua 等人在此基础上制作了聚合分子(PDMS)涂覆的 Si_3N_4 探针,即 DPN 压印探针,该探针不仅可以吸附大量墨水分子,而且精度高,成本低,可产生中空的纳米结构,同时保证了 AFM 的反馈控制。图 5 为压印针尖的制作过程图^[26]。

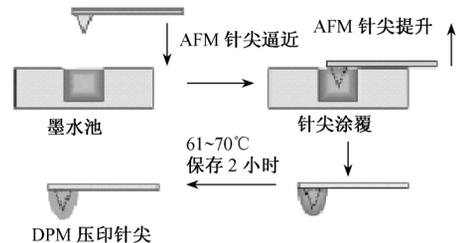


图 5 压印针尖的制作过程图

Fig.5 Preparation of DPN stamp

3.3 DPN 的复合加工

DPN 不仅可以加工单分子层的自组装膜,还可以实现复合加工。利用 AFM 的高度定位性能,DPN 可以将同一种“墨水”分子多次“书写”到已加工的图案上。更为重要的是,DPN 还可以在同一基底上“书写”多种不同的“墨水”分子。图 6 为由 3 种不同材料组成的多层复合图形。制作时首先用吸附十六硫醇烷酸(MHA)分子的针尖在基底 Au(111)上分别刻蚀出三角形、正方形和五边形,再用吸附了 ODT 分子的另一针尖在已加工表面上刻蚀出 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$

的方形图案,最后用不吸附任何墨水分子的针尖扩大扫描范围,得到 $4.3\ \mu\text{m}\times 4.3\ \mu\text{m}$ 的复合图案^[6]。由于 DPN 具有直接“书写”功能,与其他刻蚀技术相比,DPN 在加工复合图形时更具优势:a. 精度更高;b. 无需掩模,操作更简单;c. 可供复合的材料多,图案的稳定性高,化学成分纯;d. 对图形的破坏性小。

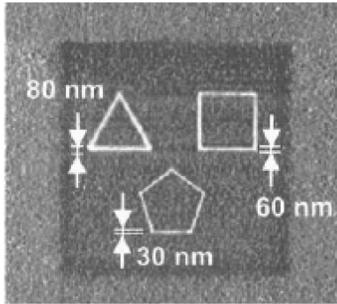


图 6 DPN 加工的复合纳米图案

Fig.6 Multiple Nano-pattern Lithographed by DPN

DPN 还可以同其他方法结合形成复合图案或结构。N. A. Amro 结合 nanografting 技术与 DPN 技术开发了纳米读写仪 (nanopen reader and writer, NPRW)^[27]。此方法利用 AFM 针尖预先吸附替代分子,通过在针尖施加作用力移走一定区域的自组装膜 (SAMs),由针尖上的替代分子填充到基底裸露区域。NPRW 同样能够构造各种成分图形,也可获得多层复合图形,并能有效防止图形的扩散和磨损。

当然,通常 DPN 产生复合图形需要多个步骤。前面提及的采用 DPN 压印探针可以产生中空的纳米结构,并且由于线宽大小受到书写速度的影响,如果在中空处再采用 DPN 或其他方法填充另外的材料分子,同样也可以形成复合的纳米图案或双重分子结构,而且相对简单。J. R. Hampton 等人研究了一个 AFM 探针同时将十六硫醇烷酸 (MHDA) 和 ODT 两种不同亲水性“墨水”分子转移到基底,形成复合的纳米图案的机理^[28]。美国华盛顿的海军实验室表面纳米科学和传感器中心的 L. Whitman 和 P. Sheehan 还在 DPN 刻蚀过的表面选择性生长了高 6 nm 的二硫化物微晶体,获得了复合三维结构^[29]。

3.4 多探针加工的 DPN

单探针的 DPN 刻蚀加工速度缓慢,如何提高效率、降低成本成为进一步发展的关键。多探针的 DPN 加工是实现工业化生产最主要的途径。多探针 DPN 加工可分为被动模式和主动模式。被动模式的并行探针阵列由多个相同的 AFM 探针紧密地黏附在同一个夹持芯片上,当与基底表面接触时,所有的

探针同时书写相同的图案,探针阵列可以由硅,氮化硅,镍铁导磁合金等材料制成^[30]。图 7 为采用由 8 根探针组成的并行探针阵列加工的纳米图案^[31]。Urbana-Champaign 等已开发了一种包含 10 000 支笔的探针阵列,有望把它由研究工具转变为生产工具。并行探针阵列在提高加工能力的同时,还可以蘸取不同的“墨水”分子同时加工,形成复合图案。由于并行探针阵列共用一个夹持芯片,被动模式无法单独控制单个探针的动作。

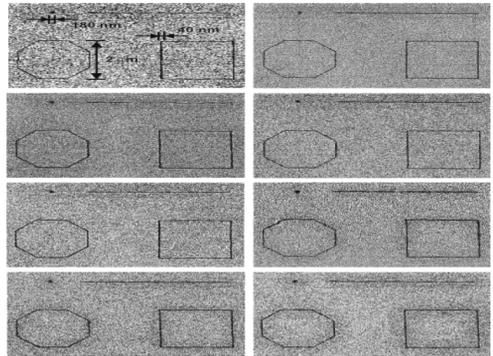


图 7 8 探针阵列加工的纳米图案

Fig.7 Nano-pattern that lithographed by 8-tip array

主动模式解决了这个问题,目前研究较多的主动模式有双金属片热驱动 DPN (thermal bimetallic actuation DPN, TA-DPN) 和静电驱动 DPN (electrostatically actuated DPN, EA-DPN) 两种。热双金属驱动 DPN 阵列采用一个矩形的悬臂梁,由不同热传导系数的两种材料如金-硅、金-氮化硅等制成,悬臂梁底部的金表面被设计成一个电阻加热器,通过电阻产生的热使探针发生形变来控制探针的工作状态,热双金属驱动 DPN 阵列可以实现对单个探针的控制,但目前存在两个问题:一是加工时 TA-DPN 的温度高出了大气温度 $10\sim 40\ ^\circ\text{C}$,对某些“墨水”分子如蛋白质等加工时会破坏其固有性能;二是由于空气的热传导和对流会干扰相邻针尖的运动,限制了更小的针尖间距。相比之下,静电驱动 DPN 阵列是一种更为理想的方式,静电驱动 DPN 阵列由探针和一个反向电极组成,如图 8 所示^[32]。在针尖与反向电极之间施加电压,通过产生的静电力驱动针尖运动。静电驱动 DPN 的针尖由于边缘电场的作用也存在着静电干扰,但干扰相对较小,可以获得更小的针尖间距。同时静电驱动 DPN 无需加热,可以沉积对温度敏感的化学材料。

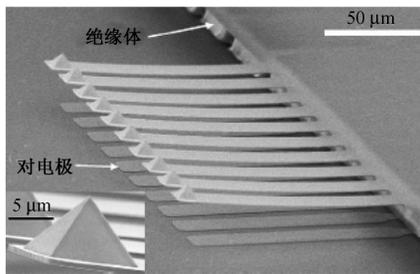


图8 静电驱动的 DPN 阵列

Fig.8 DPN tip-array driven by static

4 结语

与其他刻蚀技术相比,DPN 刻蚀有以下特点:

1)加工结构的高精度。DPN 加工结构可达纳米量级。目前实验加工精度最高达到 15 nm 的线宽和 5 nm 的空间分辨率,理论上,最小线宽可达 1.9 nm。

2)加工环境的低要求。DPN 技术不需要外加高温、真空环境等要求,可在空气中加工,直接书写,不需掩模,步骤简单,操作方便。

3)图案设计的多选择性。DPN 可采用多种墨水分子,目前可以直接转移的墨水分子有:有机分子、多肽分子、DNA 分子、蛋白质分子、聚合物、无机纳米粒子、溶胶粒子等^[21, 33~37];可在多种表面实现加工,基底可以是金属、半导体、绝缘体等硬基底,也可以是生物大分子等柔软基底^[38~40];可重复在表面加工,可加工复合图形,可设计加工图案^[32]。

目前 DPN 技术已在多方面得到应用。Duke 大学的 Liu Jie 等利用 DPN 制造金属导线用于连接碳纳米管,并制造了多种纳米功能器件和微型传感器^[41, 42];Northwestern 大学的研究者用 DPN 方式在纳米尺度“书写”了诺贝尔奖获得者费曼教授 1960 年在美国物理年会的经典演讲;Lee Ki-Bum 等人将 DPN 应用于细胞检测^[43]。Brugger 教授提出了通过在尖端开孔的纳米探针来实现“钢笔”书写的设想。随着 DPN 机理研究的不断深入,DPN 技术必将在更广泛的领域得到应用。

参考文献

[1] Smith R K, Lewis P A, Weiss P S. Patterning self-assembled monolayers [J]. *Progress in Surface Science*, 2004, 75: 1-68

[2] Park Cheol Hong, Bae Sukjong, Lee Haswon. Nano-oxidation of Si using ac modulation in atomic force microscopy Lithography [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 284-285: 552-555

[3] Davis Z J, Abadal G, Hansen O, et al. AFM lithography of aluminum for fabrication of nanomechanical systems [J].

Ultramicroscopy, 2003, 97: 467-472

[4] Hong Seunghun, Zhu Jin, Mirkin C A. A new tool for studying the in situ growth processes for self-assembled monolayers under ambient conditions[J]. *Langmuir*, 1999, 15(23): 7897-7900

[5] Piner R D, Zhu Jin, Xu Feng, et al. “Dip-pen” nanolithography [J]. *Science*, 1999, 283(29): 661-663

[6] Hong Seunghun, Zhu Jin, Mirkin C A. Multiple ink nanolithography: Toward a multiple-pen nano-plotter [J]. *Science*, 1999, 286(15): 523-525

[7] Jang Joonkyung, Schatz G C, Ratner M A. Liquid meniscus condensation in dip-pen nanolithography [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(91): 3875-3886

[8] Jang Joonkyung, Schatz G C, Ratner M A. Capillary force on a nanoscale tip in dip-pen nanolithography [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(15): 156104-156107

[9] Jang Joonkyung. Capillary force in atomic force microscopy [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(315): 1157-1160

[10] Haaheim J, Eby B, Nelson M, et al. Dip pen nanolithography (dip): process and instrument performance with nanoink’s nscriptor system [J]. *Ultramicroscopy*, 2005, 103: 117-132

[11] Sheehan P E, Whitman L J. Detection limits for nanoscale biosensors [J]. *Nano Letters*, 2005, 5 (4): 803-807

[12] Jang Joonkyung, Hong Seunghun, Schatz G C, et al. Self-assembly of ink molecules in dip-pen nanolithography: a diffusion model [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(6): 2721-2729

[13] Tang Qian, Shi Sanqiang, Huang Haitao, et al. Fabrication of highly oriented microstructures and nanostructures of ferroelectric P (VDF-TrFE) copolymer via dip-pen nanolithography [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2004, 36: 21-29

[14] Demers L M, Ginger D S, Park S J, et al. Direct patterning of modified oligonucleotides on metals and insulators by dip-pen nanolithography [J]. *Science*, 2002, 296(7): 1836-1837

[15] Antoncik E. Dip-pen nanolithography: A simple diffusion model [J]. *Surface Science*, 2005, 559: 369-371

[16] Schwartz P V. Molecular transport from an atomic force microscope tip: a comparative study of dip-pen nanolithography [J]. *Langmuir*, 2002, 18(10): 4041-4046

[17] 李彦, Maynor B, 刘杰. 电化学“沾笔”纳米刻蚀及其他 [J]. *无机化学学报*, 2002, 18: 75-78

[18] Li Yan, Maynor B W, Liu Jie. Electrochemical AFM “dip-pen” nanolithography [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2105-2106

[19] Maynor B W, Li Jianye, Liu Jie. Site-specific fabrication of nanoscale heterostructures: local chemical modification of GaN nanowires using electrochemical dip pen anolithography [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6409-6413

[20] Su Ming, Liu Xiaogang, Li Shuyou, et al. Moving beyond molecules: patterning solid-state features via dip-pen nanolithography with soft-based inks[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 124(8): 1560-1561

[21] Zhang Yi, Salaita K, Lim J H, et al. Electrochemical whittling of organic [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(12): 1389-1392

[22] 李宾,汪颖,武海萍,等.动态组合模式“蘸笔”纳米刻蚀与

- 单个 DNA 分子上的物理纳米图形制造[J]. 科学通报, 2004, 49(5): 444—447
- [23] Li Bin, Zhang Yi, Hu Jun, et al. Fabricating protein nanopatterns on a single DNA molecule with dip-pen nanolithography [J]. Ultramicroscopy, 2005, 105: 312—315
- [24] Li Bin, Zhang Yi, Yan Shuhua, et al. Positioning scission of single DNA molecules with nonspecific endonuclease based on nanomanipulation [J]. J Am Chem Soc, 2007(126): 6668—6669
- [25] Wang Xuefeng, Ryu K S, Bullen D A, et al. Scanning probe contact printing [J]. Langmuir, 2003, 19: 8951—8955
- [26] Zhang Hua, Elghanian R, Amro N A. Dip-pen nanolithography stamp tip [J]. Nano Letters, 2004, 4(9): 1649—1655
- [27] Amro N A, Xu Song, Liu Gangyu. Patterning surfaces using tip-directed displacement and self-assembly [J]. Langmuir, 2000, 16(7): 3006—3009
- [28] Hampton J R, Dameron A A, Weiss P S. Double-ink dip-pen nanolithography studies elucidate molecular transport [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 6409—6413
- [29] Gould P. Lithography: rewriting the rules [J], Materialistoday, 2003(5): 34—39
- [30] Wang X, Liu C. Multifunctional probe array for nano patterning and imaging [J]. Nano Letters, 2005, 5(10): 1867—1872
- [31] Hong Seunghun, Mirkin C A. A nanoplotter with both parallel and serial writing capabilities [J]. Science, 2000, 288: 1808—1811
- [32] Bullen D, Liu Chang. Electrostatically actuated dip-pen nanolithography probe arrays [J]. Sensors and Actuators A, 2006, 125: 504—511
- [33] 周化岚, 魏刚, 刘志国, 等. Dip-pen 刻蚀技术直接构建聚-L-赖氨酸纳米结构[J]. 高等学校化学学报, 2005, 126(4): 757—759
- [34] Jung Hyungil, Dalal C K, Kuntz S, et al. Surfactant activated dip-pen nanolithography [J]. Nano Letters, 2004, 4(11): 2171—2177
- [35] Lee K B, Kim E Y, Mirkin C A, et al. The use of nanoarrays for highly sensitive and selective detection of human immunodeficiency virus type 1 in plasma [J]. Nano Letters, 2004, 4(11): 1869—1872
- [36] Zhou Hualan, Li Zhuang, Wu Aiguo, et al. Direct patterning of rhodamine 6 G molecules on mica by dip-pen nanolithography [J]. Applied Surface Science, 2004, 236: 18—24
- [37] Huang Ling, Chang Y H, Kakkassery J J, et al. Dip-pen nanolithography of high-melting-temperature molecules [J]. Journal of Physical Chemistry, 2006, 110(20): 756—758
- [38] Hyun Jinho, Ahn Sang Jung, Lee Woo Kyung, et al. Molecular recognition-mediated fabrication of protein nanostructures by dip-pen lithography [J]. Nano Letters, 2002, 2(11): 1203—1207
- [39] Nyamjav D, Ivanisevic A. Templates for DNA-templated Fe₃O₄ nanoparticles [J]. Biomaterials, 2005, 26: 2749—2757
- [40] Lee K B, Park S J, Mirkin C A, et al. Protein nanoarrays generated by dip-pen nanolithography [J]. Science, 2002, 295: 1702—1705
- [41] Li Jianye, Lu Chenguang, Maynor B, et al. Controlled growth of long GaN nanowires from catalyst patterns fabricated by “Dip-pen” nanolithographic Techniques [J]. Chem Mater, 2004, 16(9): 1633—1636
- [42] Ding Lei, Li Yan, Chu Haibin, et al. Creation of cadmium sulfide nanostructures using AFM dip-pen nanolithography [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(47): 22337—22340
- [43] Lee K B, Lim J H, Mirkin C A. Protein nanostructures formed via direct-write dip-pen nanolithography [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(19): 5588—5589

Mechanism and development of dip-pen nanolithography (DPN)

Jiang Hongkui¹, Yao Tangwei¹, Hu Liguang¹, Shen Yaqiang¹, Yu Xianwen²

(1. College of Traffic and Communications, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China;

2. Institute of Condensed Matter Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

[Abstract] Dip-pen nanolithography is a new kind of scanning probe lithography (SPL) technique based on atomic force microscopy (AFM), and now has made a great progress. The process of dip-pen lithography involves the adsorption of ink molecules on AFM tip, the formation of water meniscus, the transport of ink molecules, and diffusion of ink molecules on the substrate. More factors such as temperature, humidity, tip, scanning speed and so on will influence the process of dip-pen lithography. The paper detailed analyzed the mechanism of this technique, integrated introduced the latest development, including electrochemical DPN, more-mode DPN, multiple DPN, multi-probe array DPN and so on. Finally, the paper described the characteristics and its application.

[Key words] dip-pen; nanolithography; atomic force microscopy; nanofabrication