

蘸水笔刻蚀技术(DPN)影响因素分析

寿莎

(浙江师范大学初阳学院,浙江 金华 321019)

[摘要] 蘸水笔技术(Dip-Pen)是近年来发展起来的一种新的扫描探针刻蚀加工技术,有着广泛的应用前景。该技术是直接以弯曲形水层作为媒介来转移“墨汁”分子,在样品表面形成纳米结构。尖端曲率半径、针尖在基底表面滞留时间、针尖扫描速度、空气湿度、表面粗糙度等都会影响纳米结构的线宽。针尖在基底表面滞留时间与圆半径的平方成一次函数关系,线宽随着尖端半径的增大而变宽,扫描速度与线宽成反比关系。通过控制湿度可以控制“墨水”分子的转移速度,从而影响纳米结构的线宽。线宽随着样品表面粗糙度增加而变宽。

[关键词] 蘸水笔;原子力显微镜;纳米结构;刻蚀

[中图分类号] TH742.9;TG176

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0006-03

Analysis of Influence Factors of Dip-pen Nanolithography

SHOU Sha

(Zhejiang Normal University, Jinhua 321019, China)

[Abstract] Dip-pen nanolithography is a new scanning probe lithography (SPL) technique based on atomic force microscopy (AFM), and now have made a great progress. DPN directly transfers “liquid ink” to substrate by water meniscus in order to form nanostructures. The line width of nanostructures is influenced by many factors such as tip curvature radius, detained time in the base surface, scanning speed, humidity, surface roughness etc. The time of tip end relation being held up in the face of the substitute and round radius square outside are ready-made a function. The line relaxes with tip end radius enhancing but is changed into width, scanning speed and the line broad become inverse relation, by the fact that the molecule controlling humidity being able to control ink changing speed, affecting the line width of nanostructur, thereby. The line broad increases and is changed into width with sample surface roughness.

[Key words] Dip-pen nanolithography; Atomic force microscopy; Nanostructure; Lithography

0 引言

扫描探针刻蚀加工技术(SPL)是利用扫描探针显微镜(SPM)进行纳米刻蚀加工而发展成的一种技术,到目前已有纳米机械加工、电场加工、原子排列,电化学反应加工等多种加工方法^[1-3]。蘸水笔刻蚀技术(DPN)是扫描探针刻蚀加工技术中的一种重要方法,由 Mirkin 最先提出。与其它扫描探针刻蚀方法相比,DPN 技术有加工结构精确度高、加工过程操作性强、对加工环境要求低等优点,因此备受人们关注,在微/纳机电系统(MEMS/NEMS)、高密度信息存储技术、超精密加工等众多领域有着广泛的应用前景。

1 蘸水笔刻蚀技术影响因素分析

蘸水笔刻蚀技术原理见图 1^[4],是以一个原子力显微镜的针尖作为“笔”,以基底作为“纸”,以可以粘着在针尖并与基底有着化学亲和力的分子作为“墨汁”。当针尖在样品基底表面

上“写”时,“墨汁”分子借助弯曲形水层转移到样品表面形成“字”。弯曲形水层是原子力显微镜 AFM 针尖和样品表面吸附了大气中的水分子,并在毛细力的作用下形成的。该方法是直接把弯曲形水层作为媒介来转移“墨汁”分子,在样品表面形成稳定的纳米结构。纳米结构的线宽受多种因素的影响,空气湿度、尖端曲率半径、针尖在基底表面滞留时间、针尖扫描速度、基底表面的粗糙度等都会影响纳米结构的线宽。

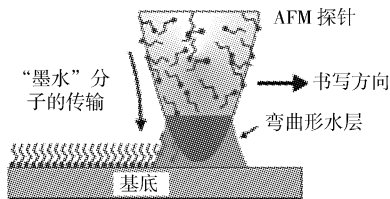


图1 DPN 的原理图

Figure 1 The Principle diagram of DPN

1.1 尖端半径对线宽的影响

不同半径的针尖形成不同的弯曲形水层,针尖半径通过影响“墨水”分子的传输来影响线宽。影响有 2 方面:一是影响弯曲形水层与基底的接触角,半径变大,接触角变小,水层与基底接触的面积就增大。“墨汁”分子在样品表面的沉积量增加,线宽增宽。反之亦然。二是影响弯曲形水层的宽度。半径变大,

[收稿日期] 2006-11-27

[作者简介] 寿莎(1985-),女,浙江诸暨人,本科,研究方向:物理化学。

弯曲形水层宽度增大,“墨汁”分子通过水层转移较为容易,在样品表面的沉积量增加,线宽增宽。反之,弯曲形水层宽度较小,“墨汁”分子通过水层转移较为困难。Joonkyung Jang 等采用了大规模的蒙特卡罗模拟,研究表明,半径小的针尖可以获得更小的弯曲形水层宽度^[5]。

图 2 为 Jason Haaheim 用不同半径尖端刻蚀得到不同的线宽图。实验在温度 $\theta = (24.9 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $RH = (39.7 \pm 0.5)\%$ 的环境条件下进行,分别用半径为 13、35、80nm 尖端在云母表面刻蚀,刻蚀时间不超出 90s,得到的最小线宽分别为 14、34、70nm,随着尖端半径增大,线宽变宽^[6]。由 Microlever A 针尖得到 10nm 的线宽,这是到目前为止的最小线宽,要突破这一瓶颈,需要使用更尖的针尖,比如纳米管针尖^[7]。

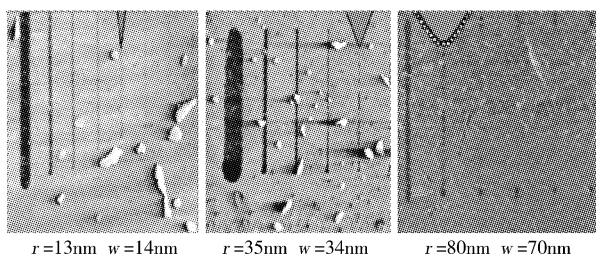


图 2 DPN 在云母基底上的线结构

Figure 2 The line structure on the surface of mica using DPN

1.2 基底表面滞留时间及针尖扫描速度对线宽影响

目前 DPN 用于制作纳米图案有 3 种方法,接触模式、轻敲模式、接触与轻敲的混合模式^[8,9]。这些方法都有针尖与基底表面的接触这一环节。控制好针尖在基底表面的滞留时间对于制作高分辨的纳米图案是十分关键的。

Joonkyung 扩散模型^[5]是假设当针尖固定于基底表面的某一点时,针尖“流出”的“墨汁”分子足量。以针尖为中心向周围以圆对称扩散,考虑多分子层扩散的影响,扩散方程变形为:

$$D \frac{\partial P}{\partial r} = D' \frac{\partial P'}{\partial r} \quad (1)$$

其中: P 为 $r < R$ 时的分子层密度; P' 为 $r > R$ 时的分子层密度; D 为 $r < R$ 时的扩散系数,是有限的; D' 为 $r > R$ 时的扩散系数, $D' \rightarrow 0$ 。

$$P(R, t) = P'(R, t) = \rho \quad (2)$$

ρ 为分子层的密度。第一边界条件为对称的圆,故令:

$$R(t) = \lambda^2 \cdot 4Dt \quad (3)$$

由(1)、(2)、(3)式经过变换,得到针尖在基底表面的滞留时间与圆半径的关系式,见式(4)、(5)。

$$t = n\pi\rho R^2 \quad (4)$$

(4)式为沉积速度较小时的关系式,即 $\frac{n}{\pi\rho} \ll 4D$ 。

$$t = R^2 / \left[4D \ln \left(\frac{n}{4D\pi\rho} \right) \right] \quad (5)$$

(5)式为沉积速度较大时的关系式,即 $\frac{n}{\pi\rho} \gg 4D$ 。

其中, t 为针尖在基底表面的滞留时间(墨水分子扩散的时间), n 为单位时间的沉积分子数。从式(4)、(5)可以看出,针尖在基底表面的滞留时间与圆半径的平方成一次函数的关系。如图 3^[10]。圆半径随着针尖在基底表面滞留时间的增加而增

加。Joonkyung^[5]同时提出,如果沉积墨水分子的量一定,圆点的半径并不依赖于沉积速度。沉积速率由“墨水”分子与基底材料的相溶性决定。但美国海军实验室纳米表面科学和传感器中心在研究液桥的传输机理时发现,对不溶于水的碳氢化合物“墨水”,沉积速度与湿度无关^[11]。

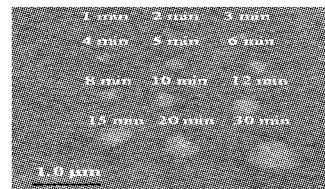


图 3 DPN 在基底 Au 上加工点结构及点半径与时间的关系

Figure 3 By DPN, spots generated Au with a varying contact time, and a plot of spot diameter versus time

当探针运动时,扫描速度将影响线宽。由 Schwartz P V^[12]等推导出探针扫描速度与线宽之间的关系如下:

$$w \approx G / (2v l_0) \quad (\text{扫描速度较大时}) \quad (6)$$

$$w \approx (D/v)^{1/2} \quad (\text{扫描速度较小时}) \quad (7)$$

其中 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。通过比较式(6)、(7)可知,扫描速度与线宽成反比关系。Jason Haaheim^[6]在相同的扩散速率下,分别采用不同扫描速度得出随扫描速度提高,线宽下降,并且线宽与扫描速度的倒数近似成正比。与加工时点结构不同的是,线宽同时还受墨水分子沉积速率的影响,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。在实际加工过程中,当扫描速度过快时,还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。针尖在扫描过程中施加的作用力,也会导致针尖带走部分已沉积的“墨水”分子,而导致在线结构的峰部出现脊^[13]。

1.3 空气相对湿度对线宽的影响

在目前的 DPN 技术中发现,除了在超高真空条件下以外,在各种不同的空气湿度条件下,都有弯曲形水层的形成。大气相对湿度和针尖与基底相对距离决定了水层的形成。通过控制湿度可以控制墨水分子转移速度,从而影响纳米结构的线宽。

弯曲形水层是探针表面水膜与样品表面水膜接触而形成的。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,利用该模型得到水蒸气相对压力(x)与吸附水蒸气量(V)的关系为:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (8)$$

其中, C 为吸附特征常数, V_m 为饱和吸附水蒸气量。根据(8)式得知相对湿度与吸附水蒸气量成正比。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。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弯曲形水层,即存在一个临界距离 l_0 。 l_0 受湿度、温度、针尖亲水性、几何形状等多种因素的影响。提高针尖亲水性可以增加临界值 l_0 。针尖几何形状和温度对 l_0 影响相对较小,湿度是最重要的影响因素,随湿度增

加, l_0 近似呈二次函数递增^[5]。Joonkyung Jang 通过蒙特卡罗模拟,模拟了亲水性针尖在相对湿度 30% 时弯曲形水层的形成过程,得到针尖与基底相对距离在 2 个晶格间距时毛细力最小^[14]。Jason Haaheim^[6] 根据 Monte Carlo 的模拟得出:弯曲形水层的宽度随着空气湿度增加而变厚。当然,湿度不能过大,以免系统内产生水滴影响操作。此外,不同针尖要求的最佳湿度也不同。图 4^[15] 为 L. M. Demers 在不同相对湿度条件下得到的不同圆半径。实验采用 DPN 接触模式,每个点在金基底表面刻蚀时间为 10s,相对湿度以 15% 为间隔进行变化,得到圆半径随着相对湿度的增加而增加的结果。

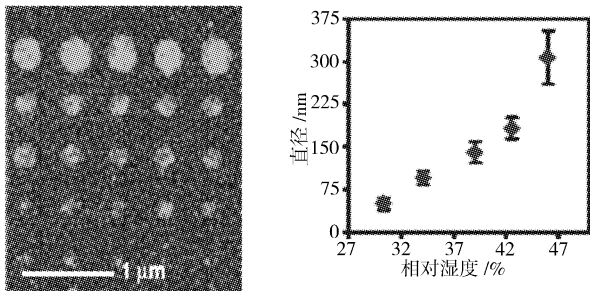


图4 基底 Au 上加工硫醇修饰过的 DNP 点结构
及点半径与相对湿度的关系

Figure 4 By DPN, spots generated on polycrystalline Au with a contact time of 10 s per spot, at varying relative humidity (top), and a plot of spot diameter versus relative humidity

1.4 对表面粗糙度的研究

“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方面,主要受扩散系数、扫描速度(驻留时间)、沉积速率的影响。扩散系数除受“墨水”分子与基底材料的性质影响外,还与基底的表面粗糙度有关,随表面粗糙度增大,限制了“墨水”分子在基底表面扩散而导致扩散系数减小。有研究表明单分子层与多分子层的扩散系数也不同^[12]。利用 NanoInk's Nscriptor 系统,通过 Jason Haaheim 的实验发现^[6],样品表面越粗糙,扩散系数越小,线宽越宽。根据实验现象,提出几点解释:1) 与样品的表面积有关。样品表面越粗糙,样品的表面积就越大,针尖与基底表面形成弯曲形水层与基底接触的面积越大;2) 与弯曲形水层与基底接触的角度有关。样品表面越粗糙,针尖与基底表面形成弯曲形水层与基底接触的角度就越小;3) 与尖端受到的侧动力有关。在“写”的过程中,针尖不仅向前运动,而且左右滑动。样品表面越粗糙,样品表面的“坑坑洼洼”可以在尖端的侧面更有效地推动尖端左右滑动,从而使写出的“字”的字宽更宽。该现象类似于在光滑的白纸上与粗糙的白纸上分别写字,粗糙白纸上的字更宽些;4) 与针尖和基底接触面的多少有关,如图 5^[6]。针尖与光滑的平面只有一个接触面,粗糙的平面有多个接触面。接触面的增多使得针尖转移的“墨汁”分子的量增加,“墨汁”分子在样品表面扩散面就变大,在样品表面写成的“字”的字宽也变宽了。

2 结 语

对于在样品表面形成纳米图形,DPN 技术是一项简单而实

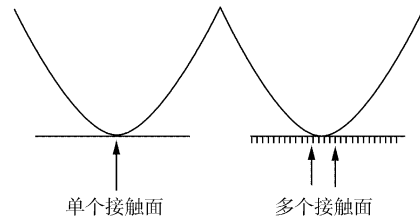


图5 尖端与基底表面接触面

Figure 5 The contact face of tip and the surface

用的技术。影响 DPN 技术的因素不是孤立的,必须将他们结合起来考虑,才能得到比较好的结果。DPN 的发展为功能化纳米器件、微型传感器以及高密度存储制造提供了一种新的方法,为研究 DNA 蛋白质超分子体系、人工组装 DNA 蛋白质复合物和分子马达等提供了条件^[1],对于研究类蛋白学、细胞学也有重要的作用。尽管目前对 DPN 的作用机理有诸多问题尚不明瞭,某些问题还存在着争论,但随着更深入地研究其刻蚀加工的机理,必将使我们能够更充分地利用该技术。

[参 考 文 献]

- [1] Rachel K Smith, Penelope A Lewis, Paul S Weiss. Patterning self-assembled monolayers [J]. Progress in surface science, 2004, (75): 1-68
- [2] Cheol Hong Park, Sukjong Bae, Haswon Lee. Nano-oxidation of Si using ac modulation in atomic force microscopy lithography [J]. Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006, (284-285): 552-555.
- [3] Z J Davis, G Abadal, O Hansen, et al. AFM lithography of aluminum for fabrication of nanomechanical systems [J]. Ultramicroscopy, 2003, (97): 467-472
- [4] Richard D Piner, Jin Zhu, Feng Xu, et al. "Dip-Pen" Nanolithography [J]. Science. 1999, 283 (29): 661-663
- [5] Joonkyung Jang, George C Schatz, Mark A Ratner. Liquid meniscus condensation in dip-pen nanolithography [J]. Journal of Chemical Physics, 2002, 116 (91): 3875-3886
- [6] Jason Haaheim, Bay Eby, Mike Nelson, et al. Dip pen nanolithography (dip): process and instrument performance with nanoink's nscriptor system [J]. Ultramicroscopy, 2005, 103: 117-132
- [7] Seunghun Hong, Jin Zhu, Chad A Mirkin. Multiple Ink Nanolithography: Toward a Multiple-Pen Nano-Plotter [J]. science, 1999, 286: 523-525
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Qian Tang, San-qiang Shi, Haitao Huang, 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
- [11] Paula Gould. Lithography: rewriting the rules [J]. Materials Today, 2003, (5): 34-39

(下转第 11 页)

看成为裂纹,由于层状 MoS_2 的切割作用, Ni 包 MoS_2 涂层的结合强度降低。混合粉末涂层的结合强度最低,这是由该涂层的组织结构造成的,由图 2d 可见混合涂层组织疏松且不均匀,涂层颗粒搭接处存在较多的孔隙或氧化物夹杂,涂层中存在一定量的裂纹,这些都会导致涂层的结合强度降低。

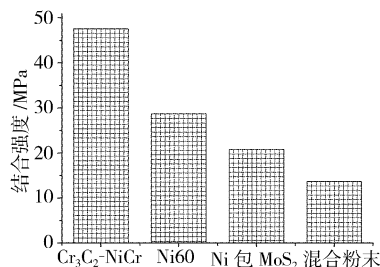


图4 4种涂层的结合强度

Figure 4 Bond strength of four kinds of coatings

2.2.2 混合粉末的比对涂层结合强度的影响

图5为 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 的含量一定时,涂层的结合强度随 Ni 包 MoS_2 含量增加的变化图。图6为 Ni 包 MoS_2 含量一定时,涂层的结合强度随 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量增加的变化图。由图5可见, Ni 包 MoS_2 含量对混合粉末涂层的结合强度影响不大,涂层的结合强度基本保持在 13 ~ 15 MPa,约为 5 种混合粒子涂层的平均结合强度。由图6可见, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 的含量对混合粉末涂层的结合强度影响较大,随着 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量的增加,涂层的结合强度呈增加趋势,但最高的结合强度也未达到 20 MPa,远低于超音速火焰喷涂涂层的常规结合强度 (30 ~ 50 MPa)。1[#]、2[#] 和 3[#] 涂层中 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 的含量一定(质量分数约为 40%),涂层的组织结构与图 2d 相似,因此涂层的结合强度相近。当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 的含量改变时,涂层的组织结构有了较明显的改变。图7分别为 4[#] 和 5[#] 涂层截面组织结构特征。由图7可见:当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量较低时,涂层组织更为疏松;而当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量较高时,涂层组织变得致密。基于上述结果,分析认为处于半熔化状态的粒子对已经形成的涂层存在 2 种作用:一种作用与喷丸类似,使已经形成的涂层变得更为致密;另一种作用与喷砂类似,使已经形成的涂层刮削掉。当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量较低时,上述 2 种作用均较弱,因此 Ni 包 MoS_2 得以保存,且涂层组织疏松;当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量较高时,已经形成的 Ni 包 MoS_2 涂层被冲蚀掉,而且涂层组织变得致密。

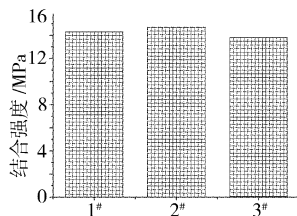


图5 1[#]、2[#]和3[#]涂层的结合强度

Figure 5 Bond strength of 1[#], 2[#] and 3[#] coatings

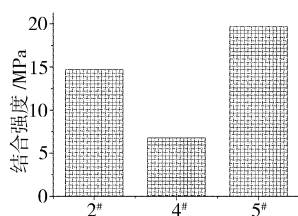
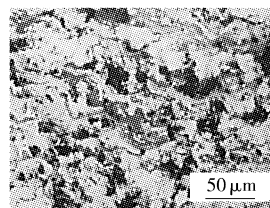


图6 2[#]、4[#]和5[#]涂层的结合强度

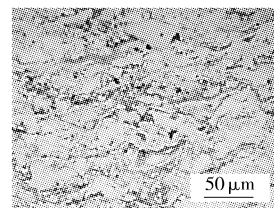
Figure 6 bond strength of 2[#], 4[#] and 5[#] coatings

3 结论

1) 与喷涂单一粒子相比,共喷异种粒子在堆叠过程中更容



a 4[#] 涂层



b 5[#] 涂层

图7 4[#]和5[#]涂层截面组织结构特征

Figure 7 Micrograph of 4[#] and 5[#] coatings

易形成孔隙或氧化物夹杂,造成涂层组织疏松。

2) 与单一粒子涂层相比,单枪共喷异种粒子涂层的结合强度明显下降;异种粒子共喷涂层的结合强度与异种粒子的配比相关。

[参考文献]

- [1] Ji Gang Chang, Li Chang Jiu, Wang Yu Yue. Microstructural characterization and abrasive wear performance of HVOF sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (24): 6749-6757
- [2] R Buzio, A Chierichetti, G Bianchi, et al. Morphological characterization and scaling behaviour of WC coatings deposited by HVOF thermal spray [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (22-23): 6430-6433
- [3] P K Aw, B H Tan. Study of microstructure, phase and microhardness distribution of HVOF sprayed multi-modal structured and conventional WC-17Co coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 174 (1-3): 305-311
- [4] E Celik, O Culha, B Uyulgan, et al. Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOF sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200 (14-15): 4320-4328
- [5] 李长久,王豫越,大森明. 粉末结构超音速火焰喷涂 WC 系金属陶瓷涂层结合强度的影响[J]. 中国表面工程, 2000, 13(2): 1-4
- [6] 王豫跃. 粒子状态对超音速火焰喷涂涂层结合强度的影响[D]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001. 10-15
- [7] 张联盟. 材料学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005. 133

(上接第8页)

- [12] Schwartz P V, Whitman L J. Capillary Force on a Nanoscale Tip in Dip-Pen Nanolithography [J]. Physical Review Letters, 2002, 88: 15-16
- [13] 李彦, Maynor Ben, 刘杰. 电化学“沾笔”纳米刻蚀及其他[J]. 无机化学学报, 2002, 18(1): 75-78
- [14] Joonkyung Jang, Seunghun Hong, George C Schatz, et al. Self-assembly of ink molecules in dip-pen nanolithography: A diffusion model [J]. Journal of Chemical Physics, 2001, 115: 2721-2729
- [15] L M Demers, D S Ginger, S-J Park, et al. Direct Patterning of Modified Oligonucleotides on Metals and Insulators by Dip-Pen Nanolithography [J]. Science, 2002, 296: 1836-1838