

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610138990.0

[51] Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

G12B 21/02 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月25日

[11] 公开号 CN 101003355A

[22] 申请日 2000.1.7

[21] 申请号 200610138990.0

分案原申请号 00803987.9

[30] 优先权

[32] 1999.1.7 [33] US [31] 60/115,133

[32] 1999.10.4 [33] US [31] 60/157,633

[71] 申请人 西北大学

地址 美国伊利诺斯

[72] 发明人 查德·A·米尔金 理查德·皮纳
升瀚·洪

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 吴小瑛

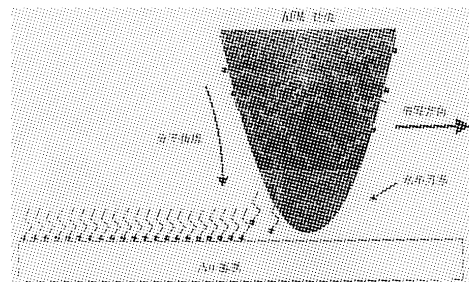
权利要求书2页 说明书29页 附图11页

[54] 发明名称

直写纳米蚀刻的方法

[57] 摘要

一种直写纳米蚀刻方法，其包括提供一个固体基质；提供一个涂覆有墨水的针尖；以及使墨水从针尖传送到基质上，从而在固体基质上得到一个稳定的纳米结构，其中传送步骤是通过毛细作用使墨水从针尖流到基质上，其中墨水对基质具有化学亲和性。



1. 一种直写纳米蚀刻方法，其包括：
提供一个固体基质；
提供一个涂覆有墨水的针尖；
以及使墨水从针尖传送到基质上，从而在固体基质上得到一个稳定的纳米结构，其中传送步骤是通过毛细作用使墨水从针尖流到基质上，其中墨水对基质具有化学亲和性。
2. 根据权利要求1的方法，其中传送步骤是在提供具有纳米蚀刻分辨率的稳定的纳米结构图案的条件下进行的。
3. 根据权利要求1的方法，其中传送步骤是通过保持针尖与基质表面接触而没有横向移动进行的。
4. 根据权利要求1的方法，其中传送步骤是通过将针尖在基质表面扫过而进行的。
5. 根据权利要求1的方法，其中传送步骤是通过在基质表面上光栅扫描针尖而进行的。
6. 根据权利要求1的方法，其中进行传送步骤使得针尖保持与基质表面的接触，墨水在各方向均匀地从针尖流到基质表面。
7. 根据权利要求1的方法，其中传送步骤使用了隔离室。
8. 根据权利要求1的方法，其中传送步骤使用了相对湿度的测量。
9. 根据权利要求1的方法，其中纳米结构包括点。
10. 根据权利要求1的方法，其中纳米结构包括直径约1.6微米或以下的点。
11. 根据权利要求1的方法，其中纳米结构包括至少一个具有整齐外观的点。
12. 根据权利要求1的方法，其中纳米结构包括点阵列。
13. 根据权利要求1的方法，其中纳米结构包括线。
14. 根据权利要求1的方法，其中纳米结构包括至少一条具有纳米宽度的线。

15. 根据权利要求1的方法,其中纳米结构包括至少一条线宽约100nm以下的线。

16. 根据权利要求1的方法,其中纳米结构包括单层。

17. 根据权利要求1的方法,其中纳米结构包括自装配单层。

18. 根据权利要求1的方法,其中纳米结构是具有点间距为约0.54微米或以下的图案的一部分。

19. 根据权利要求1的方法,其中纳米结构包括亚微米尺寸。

20. 根据权利要求1的方法,其中墨水包括图形化化合物,其锚定在基质上并通过对基质的化学吸附形成稳定的图案。

21. 根据权利要求1的方法,其中墨水包括含硫化合物。

22. 根据权利要求1的方法,其中墨水包括硫醇化合物。

23. 根据权利要求1的方法,其中墨水包括核酸化合物。

24. 根据权利要求1的方法,其中针尖是显微针尖。

25. 根据权利要求1的方法,其中针尖是原子力显微镜针尖。

直写纳米蚀刻的方法

本发明是一件分案申请，原申请的申请日为：2000年1月7日；国际申请号为：PCT/US00/00319；国家申请号为：00803987.9；发明创造名称为：利用扫描探针显微镜针尖的方法及其产品或产品的制作方法。

发明领域

本发明涉及微米级和毫微米级的加工方法，本发明还涉及实施原子力显微镜成像的方法。

发明背景

蚀刻(lithographic)方法实质上是当今的微米级加工、纳米技术和分子电子学的中心。这些方法常常要在阻抗膜上制作图案，然后对基质进行化学蚀刻。

蘸水笔技术约有4000年历史，它是使尖锐物体上的墨水通过毛细管作用传送到纸的基质上。参见Ewing, *The Fountain Pen: A Collector's Companion* (Running Press Book Publishers, Philadelphia, 1997)。大范围传输分子在历史上已被广泛使用。

本发明把量测和传输机理这两个不同的概念结合，创造了“蘸水笔”纳米蚀刻(nanolithography)技术(DPN)。DPN利用一个扫描探针显微镜(SPM)的针尖(例如原子力显微镜(AFM)针尖)作为“笔尖”或“笔”，一种固体基质(例如金)作为“纸”，以及对固体基质具有化学亲和力的分子作为“墨水”。分子从针头到固体基质的毛细管传输作用被用于DPN中以直写由所收集的、亚微米尺寸的有关分子组成的图形。

DPN不仅仅是蚀刻方法，它能把分子以正片印刷模式直接传送到所要求的基质上。例如，使用弹性体印记的微接触印刷能直接把含硫醇功能团分子的图形直接沉积在金基质上。参见Xia等, *Angew. Chem. Int. Ed.*

Engl., 37:550(1998);Kim等, Nature, 376:581(1995);Xia等, Science, 273:347(1996);Yan等, J. Am. Chem. Soc., 120:6179(1998);Kumar等, J. Am. Chem. Soc., 114:9188(1992).该方法是一个与 DPN 类似的技术,能一步沉积整个图形或一系列图形到所要求的基质上。它优于系列技术如 DPN,此外还在一个具体的纳米结构内,设法把不同的分子选择性地放到指定位置。在这中间,DPN 使微接触印刷以及许多现有其它微米级和毫微米级加工方法得到了补充。

也有各种负片印刷技术,它们依赖于扫描探针仪器、电子束或分子束用自装配单层和作为阻抗层的其他有机物质在基质上作图(即为后续工艺或吸收步骤而除去物质)。参见 Bottomley, Anal. Chem., 70:425R(1998);Nyffenegger 等, Chem. rev., 97:1195(1997);Berggren 等, Science, 269:1255(1995);Sondag-Huethorst 等, Appl. Phys. Lett., 64:285(1994);Schoer 等, Langmuir, 13:2323(1997);Xu 等, Langmuir, 13:127(1997);Perkins 等, Appl. Phys. Lett., 68:550(1996);Carr 等, J. Vac. Sci. Technol. A, 15:1446(1997);Lercel 等, Appl. Phys. Lett., 68:1504(1996);Sugimura 等, J. Vac. Sci. Technol. A, 14:1223(1996);Komeda 等, J. Vac. Sci. Technol. A, 16:1680(1998);Muller 等, J. Vac. Sci. Technol. B, 13:2846(1995);Kim 等, Science, 257:375(1992)。然而,DPN 能以纳米蚀刻方式输送小量的有关分子物质到一种基质,而不依赖阻抗、印记、复杂的加工方法或高级的非商业化的仪器。

自发明以来,困扰 AFM 的一个问题是 AFM 针尖和样品之间形成的很窄的毛细管,当实验在空气中进行时,在室温下凝结的水会影响成像,尤其是想要完成纳米级甚至埃级分辨时。参见 Xu 等, J. Phys. Chem. B, 102:540(1998);Binggeli 等, Appl. Phys. Lett., 65:415(1994);Fujihira 等, Chem. Lett., 499(1999);Piner 等, Langmuir, 13:6864(1997)。文献表明这是一个动力学问题,根据相对湿度和基质的润湿性质,水将从基质被传送到针尖,或从针尖到基质。在后一种情况下,亚稳的纳米长度图形能从 AFM 针尖沉积的很薄的水层形成(Piner 等, Langmuir, 13:6864(1997))。本发明显示,被传输的分子把自己固定到基质上时,稳定的表面结构就形成了,从而产生一种新的纳米蚀刻技术 DPN。

本发明也克服了在操作 AFM 时由水的凝结引起的问题。特别是发现 AFM 针尖在使用前被涂上了疏水化合物后，其分辨显著改善。

发明概要

如上所述，本发明提供了一个被称为“蘸水笔”纳米蚀刻的方法或 DPN。DPN 是一种直写纳米蚀刻技术，使用时分子以一种正片印刷模式被输送到所要求的基质上。DPN 利用了一种固体基质作为“纸”，和扫描探针显微镜（SPM）的针尖（例如原子力显微镜（AFM）针尖）作为“笔”。针尖涂以图形化化合物（“墨水”），然后涂覆过的针尖和基质接触，致使图形化化合物被传到基质上产生所希望的图形。图形化化合物分子从针尖通过毛细管作用被输送到基质。在各种微米级和纳米级装置加工中，DPN 是很有用的。本发明也提供了由 DPN 作图的基质和 DPN 所需的配件。

本发明还提供了在空气中实施 AFM 成像的方法。该方法包含以疏水化合物涂覆 AFM 针尖。然后，以涂覆过的针尖在空气中使用 AFM 成像。选用疏水化合物涂覆 AFM 针尖所形成的图象比用未涂覆的针尖所形成的图象有明显改善。最后，本发明还提供以疏水化合物涂覆的 AFM 针尖。

附图简要说明

图 1 为“蘸水笔”纳米刻蚀（DPN）技术的示意图。在涂有 1-十八烷硫醇（ODT）的原子力显微镜（AFM）针尖和金（Au）基质之间形成一个盛水的半月形。该半月形的大小可由相对湿度控制，它影响 ODT 传输速度、针尖和基质的有效接触面积和 DPN 的分辨率。

图 2A 为 ODT 通过 DPN 沉积在金基质 $1 \times 1 \mu\text{m}$ 面积上的侧面力图象。这个图象是在扫描速度为 1Hz 和 10 分钟扫描周期以及相对湿度为 39% 时，扫描 $1 \mu\text{m}^2$ 面积得到的。然后扫描尺寸增加到 $3 \mu\text{m}$ ，扫描速度增加到 4Hz 记录图象。快的扫描速度可防止 ODT 传输。

图 2B 为 ODT 自装配单层（SAM）通过 DPN 沉积在金（III）/云母基质上的点阵侧面力图象。图象用快速福里哀变换（FFT）过滤，原始数据的 FFT 插在图的右下方。单层是在 39% 相对湿度和扫描速度为 9Hz 时，通过 5 次扫描金（III）/云母基质 1000 平方埃面积得到的。

图 2C 为通过 DPN 得到的沉积在金/云母基质上 30nm 宽线(3 μm 长)的侧面力图象。该线是通过在垂直线上以 1Hz 扫描速度重复扫描尖端 5 分钟得到的。

图 2D 为通过 DPN 沉积在金基质上的 100nm 线的侧面力图象。沉积这条线的方法类似于图 2C 的图象的方法，但书写时间是 1.5 分。注意在图 2A-2D 中，较暗的面积与较低摩擦的面积相当。

图 3A 为一个涂有 ODT 的 AFM 针尖在接触了基质约 2、4 和 16 分钟后（从左到右），金基质的侧面力图象。相对湿度恒定在 45%，而且图象在 4Hz 的扫描速度下记录。

图 3B 为 16-巯基十六酸(MHDA)点在金基质上的侧面力图象。为得到这些点，涂有 MHDA 的 AFM 针尖保持在金基质上约 10、20 和 40 秒（从左到右）。相对湿度为 35%。注意 MHDA 和 ODT 的传输性质是完全不同的。

图 3C 为由 DPN 得到的点的排列侧面力图象。每个点都是通过使涂有 ODT 的针尖在表面保持 20 秒得到的。书写和记录的条件与图 3A 相同。

图 3D 为分子基栅格的侧面力图象。每条线为 100nm 宽和 2 μm 长，书写需要 1.5 分钟。

图 4A-B 为在 AFM 针尖涂覆 1-十二胺之前（图 4A）和涂覆 1-十二胺之后（图 4B）侧面力检测器输出示波仪记录。记录时间跨越 4 条扫描线。因为左右扫描信号都被记录，方波的高度直接正比于摩擦。为清楚起见，Y 轴零点被移动了。

图 5A-B 为表示用未改性的 AFM 针尖（图 5A）和以 1-十二胺涂覆的针尖（图 5B）时，水被传输到玻璃基质（暗面积）的侧面力图象。高度标为任意单位。

图 6A 为以 1-十二胺表面涂覆的针尖的云母的点阵侧面力图象。2D 福里哀变换插在其中。

图 6B 为一个 11-巯基-1-十一醇的自装配单层的点阵侧面力图象。该图象已进行过福里哀变换过滤（FFT），而且原始数据的 FFT 已表示在右下方。标尺是任意的。

图 6C 为在 30%相对湿度时水凝结在云母上的地形图，高度标是 5 埃。

图 6D 为在 30%相对湿度时水凝结在云母上的侧面力图象（位置同图

6C)。

图 7A-B 为乳胶球的地形图，其显示在以 1-十二胺对针尖改性前后没有变化。高度标为 $0.1\ \mu\text{m}$ 。图 7A 是以一个清洁针尖记录的，图 7B 是以涂了 1-十二胺的同样针尖记录的。

图 8A-B 为以 1-十二胺分子涂覆的 Si_3N_4 表面的图象，显示了均匀的涂层。图 8A 是以十二胺分子涂覆的 Si_3N_4 水表面的地形图，其与涂覆前有相同的特征。高度标是 700 埃。图 8B 为在同样面积记录的侧面力图象，显示了独特的摩擦变化。

图 9A-C 为纳米级分子点的侧面力显微镜 (LFM) 图象示意图，它显示通过 DPN 实现纳米级多图形作图的“基本要素”。标尺为 100nm。图 9A 是在金 (III) 上，15nm 直径的 1,16-巯基十六酸 (MHA) 点所得的第一个图形，它是以涂覆 MHA 的针尖所形成的点用 LFM 成像的。图 9B 是用 DPN 获得的第二个图形，该第二个图形的坐标是在图 9A 中的第一个图形的 LFM 图象基础上计算的。图 9C 显示最后一个图形既包括第一个也包括第二个图形。形成两个图形之间的时间是 10 分钟。

图 10A-C，在这些图中，标尺是 100nm。图 10A 表示的第一个图象是由 50nm 宽线以及以 MHA 分子通过 DPN 产生的队列记号组成的。图 10B 表示以 ODT 分子产生的第二个图象。第二个图象的坐标是在 MHA 队列图形的 LFM 图象基础上调整的。第一条线的图形没有成像是为防止被第二个分子污染的可能。图 10C 显示的最后结果由相互交错的 50nm 宽，相距 70nm 的线组成。

图 11A 为用 DPN 在无定型金表面上以 MHA 分子得到的字符图。标尺是 100nm，线宽是 15nm。

图 11B 为用 DPN 在无定型金表面上以 MHA 分子得到的多边形图。ODT 分子是围绕多边形写在其上，标尺是 $1\ \mu\text{m}$ ，线宽是 100nm。

本发明优选实施例的详细说明

DPN 是利用扫描探针显微镜 (SPM) 针尖进行的。此处术语“扫描探针显微镜针尖”和“SPM 针尖”中所提到的针尖是用于原子级成像中的针尖，包括原子力显微镜 (AFM) 针尖、近场扫描光学显微镜 (NSOM) 针尖、

扫描隧道显微镜 (STM) 针尖以及具有相似性质的装置。许多 SPM 针尖都有商品, 类似的装置可能要按在此提供的一些要求进行开发。

最优选的 SPM 针尖是 AFM 针尖。任何一种 AFM 针尖都可使用。那些商售的 AFM 针尖通常都是适用的, 例如 Park Scientific, Digital Instruments and Molecular Imaging 的产品。

NSOM 针尖也是适用的。这些针尖是空的, 图形化化合物积聚在 NSOM 针尖的空穴中, 它作为图形化化合物的储库, 形成一种用于 DPN 的“自来水笔”。适用的 NSOM 针尖可从 Nanonics Ltd. 和 Topometrix 购得。

更优选的针尖是那种对图形化化合物仅仅是物理吸附型的。此处说的物理吸附是指图形化化合物通过一定方式粘附在针尖表面, 而不是通过化学反应 (即没有化学吸附或共价键结合), 并能以适当溶剂从表面除去。针尖对图形化化合物的物理吸附可通过在针尖上涂覆一种粘附层以及为图形化化合物选择适当的溶剂 (必要时) 而增强。粘附层是物质沉积在针尖表面的均匀的薄层 (<10nm), 它不会明显改变针尖的形状。它还必须有足够强度以耐受 AFM 操作 (大约 10nN 的力)。钛和铬能在针尖上形成很薄的均匀层, 且不改变针尖形状, 因此适合用来形成粘附层。可用真空沉积方法 (参见 Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films* (Wiley, New York, NY, 1956)), 或任何其它能形成金属薄膜的方法把粘附层涂到针尖上去。使用“适当溶剂”意味着这种溶剂能很好地粘附在 (润湿) 针尖上。适当溶剂将随所用图形化化合物及针尖类型而改变, 无论是否针尖涂覆了粘附层以及使用的物质形成了粘附层。例如, 乙腈能很好粘附到未涂覆的氮化硅针尖上, 当乙腈被用作图形化化合物溶剂时, 粘附层的使用就不需要了。相反, 水不能粘附到未涂覆的氮化硅针尖上, 而水能粘附到涂钛的氮化硅针尖上。当水用作溶剂时这样涂覆过的针尖就可使用。图形化化合物水溶液的物理吸附也能通过增加针尖的亲水性而增强 (无论涂或未涂粘附层)。例如, 亲水性能通过清洁针尖而增加 (如用 piranha 溶液, 用等离子体清洁或用紫外光产生臭氧清洁) 或通过氧等离子体蚀刻。参见 Lo 等, *Langmuir*, 15, 6522-6526 (1999); James 等, *Langmuir*, 14, 741-744 (1998)。另外, 水和另一溶剂的混合物 (如 1:3 的水/乙腈) 也可粘附到未涂覆的氮化硅针尖上, 使粘附层的使用或增加亲

水性的处理成为不必。对特殊环境,适当溶剂也能依经验借助在此提供的指导原则确定。

基质可以是任何形状和尺寸,特别地,其可以是平面的或曲面的。基质可以是任何材料作的,它可用一种图形化化合物改性,形成稳定的表面结构(见下面)。本发明中有用的基质包括金属(例如金、银、铝、铜、铂和钯),金属氧化物(例如Al、Ti、Fe、Ag、Zn、Zr、In、Sn和Cu的氧化物),半导体材料(例如Si、CdSe、CdS、和涂有ZnS的CdS),磁性材料(如铁磁体(ferromagnetite)),聚合物或涂有聚合物的基质,超导材料($\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$),Si, SiO_2 , 玻璃, AgI, AgBr, HgI_2 , PbS, PbSe, ZnSe, ZnS, ZnTe, CdTe, InP, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, In_2S_3 , In_2Se_3 , In_2Te_3 , Cd_3P_2 , Cd_3As_2 , InAs, AlAs, GaP和GaAs。制作这些基质都是使用文献方法,包括蒸发和喷镀(金属膜),半导体晶体生长(如Si, Ge, GaAs),化学蒸汽沉积(半导体薄膜),取向生长(水晶半导体薄膜),以及热收缩(定向聚合物)。如见:Alcock等, Canadian Metallurgical Quarterly, 23, 309(1984);Holland, Vacuum Deposition of Thin Films (Wiley, New York 1956);Grove, Philos. Trans. Faraday Soc., 87(1852); Teal, IEEE Trans. Electron Dev. ED-23, 621(1976); Sell, Key Eng. Materials, 58, 169(1991); Keller等, Float-Zone Silicon (Marcel Dekker, New York, 1981); Sherman, Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: principles, Technology and Applications (Noyes, Park Ridges, NJ 1987); Epitaxial Silicon Technology (Baliga, ed., Academic Press, Orlando, Florida, 1986); US Patent No. 5138174; Hidber等, Langmuir, 12, 5209-5215(1996)。适用的基质也有商品出售,如Digital Instruments (金),Molecular Imaging (金),Park Scientific (金), Electronic Materials, Inc. (半导体晶片), Silicon Quest, Inc. (半导体晶片), MEMS Technology Applications Center, Inc. (半导体晶片), Crystal Specialties, Inc. (半导体晶片), Siltronix, Switzerland (硅晶片), Aleene's Buellton, CA (双轴定向聚苯乙烯片),以及Kama Corp., Hazelton, PA (定向聚苯乙烯薄膜)。

SPM针尖被用于输送图形化化合物到所要求的基质上。任何图形化化

合物都可使用，它可使基质改性而形成稳定的表面结构。稳定的表面结构是通过图形化化合物分子在基质上的化学吸附或共价键结合而形成的。

许多适宜用作图形化化合物的化合物以及与其相应的基质都有报导。例如：

a. 具有通式： R_1SH , R_1SSR_2 , R_1SR_2 , R_1SO_2H , $(R_1)_3P$, R_1NC , R_1CN , $(R_1)_3N$, R_1COOH , 或 $ArSH$ 的化合物能用在金基质上作图。

b. 具有通式： R_1SH , $(R_1)_3N$, 或 $ArSH$ 的化合物能用在银、铜、钯和半导体基质上作图。

c. 具有通式： R_1NC , R_1SH , R_1SSR_2 , 或 R_1SR_2 的化合物能用在铂基质上作图。

d. 具有通式 R_1SH 的化合物能用在铝、 TiO_2 , $GaAs$ 和 InP 基质上作图。

e. 通式为 R_1SiCl_3 , $R_1Si(OR_2)_3$, $(R_1COO)_2$, $R_1CH=CH_2$, R_1Li 或 R_1MgX 的有机硅烷能在 Si , SiO_2 和玻璃上作图。

f. 具有通式： R_1COOH , 或 R_1CONHR_2 的化合物能用在金属氧化物基质上作图。

g. 具有通式： R_1SH , R_1NH_2 , $ArNH_2$, 吡咯或吡咯衍生物的化合物能用在铜酸盐高温超导材料上作图。此处 R_1 是吡咯环上的一个碳。

h. 具有通式 $R_1PO_3H_2$ 的化合物能用在 ZrO_2 和 In_2O_3/SnO_2 基质上作图。

i. 具有通式 R_1COOH 的化合物能用在铝、铜、硅和铂基质上作图。

j. 不饱和化合物，如偶氮烷 (R_3NNR_3) 和异硫氰酸盐 (R_3NCS) 能用在硅基质上作图。

k. 蛋白质和多肽能用在金、银、玻璃、硅和聚苯乙烯上作图。

在以上通式中：

每个 R_1 和 R_2 都含有 $X(CH_2)_n$ ，如果化合物同时被 R_1 和 R_2 取代， R_1 和 R_2 可相同或不同；

R_3 含有通式 $CH_3(CH_2)_n$ ；

n 是 0-30；

Ar 是芳基；

X 是 $-CH_3$, $-CHCH_3$, $-COOH$, $-CO_2(CH_2)_nCH_3$, $-OH$, $-CH_2OH$, 乙二醇，六(乙二

醇)[hexa(ethylene glycol)], $-O(CH_2)_mCH_3$, $-NH_2$, $-NH(CH_2)_mNH_2$, 卤素, 葡萄糖, 麦芽糖, 富勒烯 C60, 核酸(低聚核苷酸, DNA, RNA 等), 蛋白质(例如抗体或酶)或配位体(例如抗原、酶基质或受体); 以及

m 是 0-30。

关于图形化化合物及其制备和使用的描述, 参见 Xie and Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 505-575(1998)及其所引的文献; Bishop 等, *Curr. Opinion Colloid & Interface Sci.*, 1, 127-136(1996); Calvert, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 11, 2155-2163 (1993); Ulman, *Chem. Rev.*, 96:1533(1996) (金上的烷基硫醇); Dubois 等, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43:437(1992) (金上的烷基硫醇); Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic, Boston, 1991) (金上的烷基硫醇); Whitesides, *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation 39th conference on Chemical Research Nanophase Chemistry*, Houston, TX, pages 109-121(1995) (金上的烷基硫醇); Mucic 等, *Chem. Commun.* 555-557(1996) (叙述了一种将 3' 硫醇 DNA 连接到金表面的方法); US Patent No. 5472881 (低聚核苷酸-硫代磷酸盐粘附在金的表面); Burwell, *Chemical Technology*, 4, 370-377(1974) 和 Matteucci and Caruthers, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3185-3191(1981) (低聚核苷酸-烷基硅氧烷粘附在二氧化硅和玻璃表面); Grabar 等, *Anal. Chem.*, 67, 735-743 (氨基烷基硅氧烷以及类似的巯基烷基硅氧烷的粘附); Nuzzo 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2358 (1987) (金上的二硫化物); Allara and Nuzzo, *Langmuir*, 1, 45(1985) (铝上的羧酸); Allara and Tompkins, *J. Colloid Interface Sci.*, 49, 410-421(1974) (铜上的羧酸); Iler, *The Chemistry of Silica*, Chapter 6, (Wiley, 1979) (二氧化硅上的羧酸); Timmons and Zisman, *J. Phys. Chem.*, 69, 984-990(1965) (铂上的羧酸); Soriaga and Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3937(1982) (铂上的芳环化合物); Hubbard, *Acc. Chem. Res.*, 13, 177(1980) (铂上的环丁砜, 亚砜和其他官能团溶剂); Hickman 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7271(1989) (铂上的异腈); Maoz and Sagiv, *Langmuir*, 3, 1045(1987) (二氧化硅上的硅烷); Maoz and Sagiv,

Langmuir, 3, 1034(1987) (二氧化硅上的硅烷); Wasserman 等, Langmuir, 5, 1074(1989) (二氧化硅上的硅烷); Eltekova and Eltekov, Langmuir, 3, 951(1987) (在二氧化钛和二氧化硅上的芳香羧酸、醛、醇及含甲氧基化合物); Lec 等, J. Phys. Chem. 92, 2597 (1988) (金属上的硬磷酸盐); Lo 等, J. Am. Chem. Soc., 118, 11295-11296(1996) (吡咯附着到超导物质上); Chen 等, J. Am. Chem. Soc., 117, 6374-5(1995) (胺和硫醇附着到超导物质上); Chen 等, Langmuir, 12, 2622-2624(1996) (硫醇附着到超导物质上); McDevitt 等, US Patent No. 5846909 (胺和硫醇附着到超导物质上); Xu 等, Langmuir, 14, 6505-6511(1998) (胺附着到超导物质上); Mirkin 等, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 9, 167-173(1997) (胺附着在超导物质上); Hovis 等, J. Phys. Chem. B, 102, 6873-6879(1998) (烯烃和二烯烃附着在硅上); Hovis 等, Surf. Sci., 402-404, 1-7(1998) (烯烃和二烯烃附着在硅上); Hovis 等, J. Phys. Chem. B, 101, 9581-9585(1997) (烯烃和二烯烃附着在硅上); Hamers 等, J. Phys. Chem. B, 101, 1489-1492(1997) (烯烃和二烯烃附着在硅上); Ellison 等, J. Phys. Chem. B, 102, 6243-6251(1999) (异硫氰酸酯附着在硅上); Ellison 等, J. Phys. Chem. B, 102, 8510-8518(1998) [偶氮烷(azoalkane) 烃附着到硅上]; Ohno 等, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A, 295, 487-490(1997) (硫醇附着在 GaAs 上); Reuter 等, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 380, 119-24(1995) (硫醇附着在 GaAs 上); Bain, Adv. Mater. (Weinheim, Fed. Repub. Ger.), 4, 591-4(1992) (硫醇附着在 GaAs 上); Sheen 等, J. Am. Chem. Soc., 114, 1514-15(1992) (硫醇附着在 GaAs 上); Nakagawa 等, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 30, 3759-62(1991) (硫醇附着在 GaAs 上); Lunt 等, J. Appl. Phys., 70, 7449-67(1991) (硫醇附着到 GaAs 上); Yamamoto 等, Langmuir ACS ASAP, web release number Ia990467r(硫醇附着到 InP 上); Gu 等, J. Phys. Chem. B, 102, 9015-9028(1998) (硫醇附着在 InP 上); Menzel 等, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 11, 131-134(1999) (二硫化物附着在金上); Yonezawa 等, Chem. Mater., 11, 33-35(1999) (二硫化物附着在金上); Porter 等, Langmuir, 14, 7378-7386(1998) (二硫化物附着在金上); Son

等, *J. Phys. Chem.*, 98, 8488-93(1994) (腈类化合物附着在金和银上); Steiner 等, *Langmuir*, 8, 2771-7(1992) (腈类化合物附着在金和铜上); Solomun 等, *J. Phys. Chem.*, 95, 10041-9(1991) (腈类化合物附着在金上); Solomun 等, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 95, 95-8(1991) (腈类化合物附着在金上); Henderson 等, *Inorg. Chim. Acta*, 242, 115-24(1996) (异腈附着在金上); Huc 等, *J. Phys. Chem. B*, 103, 10489-10495(1999) (异腈附着在金上); Hickman 等, *Langmuir*, 8, 357-9(1992) (异腈附着在铂上); Steiner 等, *Langmuir*, 8, 90-4(1992) (胺和膦附着到金上, 以及胺附着到铜上); Mayya 等, *J. Phys. Chem. B*, 101, 9790-9793(1997) (胺附着在金和银上); Chen 等, *Langmuir*, 15, 1075-1082(1999) (羧酸盐附着在金上); Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4350-4358(1993) (羧酸盐附着在铜和银上); Laibinis 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1990-5(1992) (硫醇附着在银和铜上); Laibinis 等, *Langmuir*, 7, 3167-73(1991) (硫醇附着在银上); Fenter 等, *Langmuir*, 7, 2013-16(1991) (硫醇附着在银上); Chang 等, *Am. Chem. Soc.*, 116, 6792-805(1994) (硫醇附着在银上); Li 等, *J. Phys. Chem.*, 98, 11751-5(1994) (硫醇附着在银上); Li 等, Report, 24pp(1994) (硫醇附着在银上); Tarlov 等, US Patent No. 5942397(硫醇附着在银和铜); Waldeck 等, PCT Application W0/99/48682(硫醇附着在银和铜上); Gui 等, *Langmuir*, 7, 955-63(1991) (硫醇附着在银上); Walczak 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2370-8(1991) (硫醇附着在银上); Sangiorgi 等, *Gazz. Chim. Ital.*, 111, 99-102(1981) (胺附着在铜上); Magallon 等, Book of Abstracts, 215th ACS National Meeting, Dallas, March 29-April 2, 1998, COLL-048(胺附着在铜上); Patil 等, *Langmuir*, 14, 2707-2711(1998) (胺附着在银上); Sastry 等, *J. Phys. Chem. B*, 101, 4954-4958(1997) (胺附着在银上); Bansal 等, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4058-4060(1998) (烷基锂附着在硅上); Bansal 等, *J. Phys. Chem. B*, 102, 1067-1070(1998) (烷基锂附着在硅上); Chidsey, Book of Abstracts, 214th ACS National Meeting, Las Vegas, NV, September 7-11, 1997, I & EC-027(烷基锂附着到硅上); Song, J. H, Thesis, University of

California at San Diego (1998) (烷基锂附着在二氧化硅上); Meyer 等, J. Am. Chem. Soc., 110, 4914-18 (胺附着在半导体材料上); Brazdil 等, J. Phys. Chem., 85, 1005-14 (1981) (胺附着在半导体材料上); James 等, Langmuir, 14, 741-744 (1998) (蛋白质和多肽附着在玻璃上); Bernard 等, Langmuir, 14, 2225-2229 (1998) (蛋白质附着在玻璃、聚苯乙烯、金、银和硅晶片上)。

除上述所列之外的文献中的其它化合物, 或根据有关原则开发或发现的化合物也能用作图形化化合物。对各种基质, 首选化合物是烷基硫醇和芳基硫醇, 而在 SiO_2 上则是三氯硅烷 (见实施例 1 和实施例 2)。

为操作 DPN, SPM 针尖需涂覆图形化化合物。这可用许多方法完成。例如, 针尖的涂覆可通过蒸汽沉积、直接接触扫描或把针尖浸入图形化化合物的溶液中来实现。

涂覆针尖最简单的方法是直接接触扫描。它是通过沉积一滴图形化化合物的饱和溶液在固体基质 (如玻璃或氮化硅, Fisher Scientific 或 MEMS Technology Application Center 都可提供) 上来完成的。图形化化合物在基质上干燥后形成微晶形相。为在 SPM 针尖上涂覆图形化化合物, 使针尖横过微晶形相进行重复扫描。虽然该方法很简单, 但针尖上却不能获得最好的负载, 因为图形化化合物从基质输送到针尖的量是难以控制的。

针尖也能使用蒸汽沉积方法涂覆。参见 Sherman, Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: Principles, Technology and Applications (Noyes, Park Ridge, NJ, 1987)。总之, 把图形化化合物 (不含溶剂的纯的固体或液体) 放置在固体基质上 (如玻璃或氮化硅, 从 Fisher Scientific 或 MEMS Technology Application Center 获得), 再把针尖放到离图形化化合物较近的位置 (根据室腔设计距离为 1-20cm)。然后把化合物加热到蒸发温度, 进行针尖的涂覆。例如, 1-十八烷基硫醇在 60°C 进行蒸发沉积。使用蒸气沉积进行涂覆的操作应在密闭的室腔中进行, 以防止污染。如果图形化化合物能被空气氧化, 室腔必须抽真空或充氮气。通过蒸发沉积涂覆针尖可在针尖上产生一个薄而均匀的图形化化合物涂层, 并给出可靠的 DPN 结果。

然而，SPM 针尖优选的涂覆方法是把针尖浸入图形化化合物的溶液中。溶剂是常规的，其应满足使图形化化合物形成溶液。然而，优选的溶剂应使图形化化合物在其中有最大的溶解度，同时溶液优选是饱和溶液。此外，溶剂应能很好地粘附（润湿）到针尖（无论是否涂过或未涂过粘附层）（见上面）。为进行针尖的涂覆，保持针尖与图形化化合物溶液接触足够时间。这一时间可根据经验确定。一般来说，30 秒到 3 分钟是足够的。优选使针尖浸入溶液多次，每次浸完待干后再浸。针尖在所选择的溶剂中的浸入次数也根据经验确定。针尖优选用不含任何颗粒物（即纯净的）的惰性气体（如四氟化碳、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷、二氯二氟甲烷、八氟环丁烷、三氯氟甲烷、二氟乙烷、氮气、氩气或干燥空气）吹的方法干燥。一般说来，为干燥针尖，用气体在室温下吹约 10 秒就够了。浸完之后（单次浸或多次浸的最后一次），针尖可在湿的情况下用于基质的作图，也可在用前干燥。干的针尖在长时间内（数周）给出一个低的，但很稳定的图形化化合物的传输速度，而湿的针尖在短时间内（大约 2-3 小时）给出高的传输速度。对于在干燥条件下具有很好传输速度的化合物（如上述 $X=-CH_3$ 的化合物），优选干燥的针尖；反之，对于在干燥条件下具有低的传输速度的化合物（如上述 $X=-COOH$ 的化合物），优选湿的针尖。

为进行 DPN, 使涂覆的针尖与基质接触。在 DPN 中，由于图形化化合物是通过毛细管作用被传输到基质上的，所以需要图形化化合物和传输介质（见图 1）。传输介质把针尖和基质之间的间隙架起一座半月形的桥（见图 1）。所以，当两者足够接近到形成半月形桥时，针尖与基质被认为处于“接触”状态。适合的传输介质包括水、烃类（如己烷），以及图形化化合物可溶解的溶剂（如用作涂覆针尖的溶剂，见上面）。使用图形化化合物最易溶解的传输介质可以实现针尖的较快书写。

利用 AFM 或相似的装置，简单的针尖就可用于书写图形。据报导，在可用于 AFM 的商品 AFM、STM 和 NSOM 针尖中，只有一些 STM 和 NSOM 针尖可使用。两个或更多不同的图形化化合物能用于同一基质上形成不同化合物的图形（相同或不同的），这是通过移走涂覆了第一种图形化化合物的第一个针尖，然后以涂覆了不同图形化化合物的另一个针尖取代它来实现

的。另外，在一个装置中，多个针尖用相同或不同的图形化化合物能在基质上书写多个图形（相同或不同图形）。如见 US. Patent No. 5666190，它叙述了一个由多个悬臂和针头组成的装置，用以在基质上作图。

当一个基质上使用了两个或多个图形和/或图形化化合物（相同或不同图形）时，一个定位系统被用于按相互位置和/或所选择的队列标志来排列图形和/或图形化化合物。例如，能以通常的 AFM 方法成像的两个或多个队列标志，可通过 DPN 或其它蚀刻技术（如光蚀刻或电子束蚀刻技术）在基质上作图。队列标志可为简单的形状，例如十字或长方形。用 DPN 做成的队列标志可得到比较好的分辨。如果使用 DPN，优选的队列标志是以能与基质形成很强的共价键的图形化化合物制作的。在金基质上形成队列标志的最好的化合物是 16-巯基十六烷酸。队列标志用通常的 AFM 方法成像（如侧面力 AFM 成像，AFM 的地形学成像和非接触模式的 AFM 成像），为了获得所希望的图形，优选使用涂覆了图形化化合物的 SPM 针尖。所以，用来制作队列标志的图形化化合物不应与制作所希望图形的其它图形化化合物反应，并且也不应被后来的 DPN 图形破坏。使用图象数据，用简单的计算机程序（如 Microsoft Excel spreadsheet）就可正确计算一些参数（位置和取向），然后利用所计算的参数使所希望的图形沉积到基质上。实际上无限的图形和/或图形化化合物都可使用队列标志摆放，因为系统是建立在相对于队列标志所计算的位置和取向的基础上。为得到最好的结果，所使用的 SPM 针尖定位系统应该是稳定和没有漂移的。能满足这些标准的 AFM 定位系统是 100 微米 pizelectric 管扫描器，它是 Park Scientific 的产品。它提供了纳米级分辨的稳定的定位。

DPN 也能以毫微米绘图器格式被使用，它是使一系列微米级的井（或其它容器）在邻近基质处含有多个不同的图形化化合物和清洗溶液。为涂覆针尖，将其浸入含有图形化化合物的井中，再将涂浸过的针尖在基质上作图。然后，把针尖浸入一个或一系列清洗井中进行清洗。清洗过的针尖再浸入另一井中，涂覆第二种图形化化合物，然后用第二种图形化化合物在基质上作图。图形的排列如前所述。以图形化化合物涂覆针尖、在基质上作图以及清洗针尖的过程，可以按要求重复多次进行，整个过程可通过适当软件自动进行。

DPN 也可把第二种图形化化合物绘到已经存在于基质的第一种图形化化合物上, 可用 DPN, 也可用其它方法。选择的第二种图形化化合物要能与第一种图形化化合物进行化学反应, 或以其它稳定结合方式(例如通过核酸的两个链的杂化)。如参见 Dubois and Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43, 437-63(1992); Yan 等, *Langmuir*, 15, 1208-1214(1999); Lahiri 等, *Langmuir*, 15, 2055-2060(1999); 以及 Huck 等, *Langmuir*, 15, 6862-6867(1999)。用 DPN 直接在基质上作图时, 第二种图形化化合物和传输介质都是需要的, 因为第二种图形化化合物是通过毛细管作用传输到第一种图形化化合物上的(见上面)。第三、第四种等图形化化合物也可绘到第一种或其它已经在基质上的图形化化合物上。此外, 额外的图形化化合物被用来形成多层图形化化合物。每种额外的图形化化合物与其它图形化化合物可以相同, 也可不同; 每一层与其它层可以相同, 也可不同, 而且每一层都可以由一个或多个不同图形化化合物组成。

此外, DPN 还可用来和其它蚀刻技术结合。例如 DPN 可与微接触印刷以及在发明背景中介绍的其它蚀刻技术连接。

一些参数会影响 DPN 的分辨, 并且其最终分辨也不清楚。首先, 基质的微粒尺寸会影响 DPN 的分辨, 特别象纸的质地极大地影响着常规书写的分辨率。如在下面实施例 1 中所示, DPN 已被用到在特殊的金基质上绘制 30nm 宽的线。这个尺寸是金基质的平均粒径, 它代表在这种基质上 DPN 的分辨率的极限。用比较平滑(较小的粒径)的基质可期望得到更好的分辨, 如硅。用另一种较平滑的金基质的确使分辨率提高到 15nm(见实施例 4)。

第二, 化学吸附、共价键和自装配都限制沉积之后分子的扩散。相反, 有些化合物, 如水, 不能固定到基质上, 仅形成不良分辨的亚稳态图形, 因此也不能被使用(见 Piner 等, *Langmuir*, 13, 6864(1997))。

第三, 针头-基质的接触时间以及扫描速度也影响 DPN 的分辨。较快的扫描速度和较少的迹线就会给出较窄的线。

第四, 图形化化合物从针尖到基质的传输速度也会影响分辨。例如, 用水作为传输介质, 就会发现相对湿度影响蚀刻工艺的分辨。例如, 一条 30nm 宽的线(图 2C)需要 5 分钟, 在 34%相对湿度的环境下产生, 而一

条 100nm 宽的线（图 2D）需要 1.5 分钟在 42%相对湿度的环境下产生。构成针尖和基质间的弯月形水介质的尺寸依赖于相对湿度（Piner 等, Langmuir, 13, 6864(1997)），并影响图形化化合物到基质的传输速度。而且，当使用湿的针尖时，含残余溶剂的水的半月区域就是传输介质，因此传输速度还受到溶剂性质的影响。

第五，针尖的尖锐程度也影响 DPN 的分辨。所以为获得较好的分辨必须用较尖的针尖（如频繁改换针头，涂覆前清洁针尖并在针端附上尖的结构（如碳纳米管））。

总之，对于从 SPM 针尖传输分子到基质来说，DPN 是一个简单而十分有效的方法，其分辨可与昂贵并高级得多的蚀刻方法（如电子束蚀刻）比拟。为创造并使之功能化的微米级和纳米级结构，DPN 也是一种有用的工具。例如，DPN 能用于微传感器、微反应器、组合阵列器件、微机械系统、微分析系统、生物表面、生物物质、微电子、微光学系统以及纳米电子装置的加工制造。如见 Xia and Whitesides, Angew. Chem. Int. Ed., 37, 550-575(1998)。为使由较多常规蚀刻方法制备的纳米级装置详细功能化，DPN 是尤为有用的。见 Reed 等, Science, 278: 252(1997); Feldheim 等, Chem. Soc. Rev., 27:1(1998)。

本发明也提供了进行 DPN 的配件。该配件含有一个或多个基质以及一个或多个 SPM 针尖。基质和针尖在上面已经叙述过了。针尖可涂以图形化化合物，也可不涂。如果针尖未涂覆，该配件还会有一个或多个容器，每个容器装有一种图形化化合物。有关图形化化合物已在上面叙述过了。任一适当的容器都可使用，如瓶、管或罐。该配件进一步包括为在针尖上形成薄的固体粘附层从而增加图形化化合物的物理吸附所需的物质（如钛和铬），这些上面已叙述过，还包括以图形化化合物涂覆针尖有用的物质（如图形化化合物的所需的溶剂，或直接接触扫描所需的固体基质），和/或为进行蚀刻用的除 DPN 外的其它方法所需的物质（见发明背景和所引参考文献）。最后，该配件还包括有其它试剂和为进行 DPN 或任何其它蚀刻方法所需的物品，如试剂、烧杯、瓶子等。

如上所述，当 AFM 在空气中操作时，水会在针尖和表面之间凝结，并且随着针尖横过表面进行扫描，水也会通过毛细作用被传输。这种充满了

的毛细管以及与其相关的毛细作用力会阻碍 AFM 的操作,并且严重影响成像过程。

令人十分惊讶的是,研究发现以某些疏水化合物涂覆的 AFM 针尖,使在空气中以 AFM 在基质上成像的能力比未涂覆的针尖有所改善。其原因是疏水化合物分子使形成的水的半月形的尺寸减少,而且使摩擦也明显减少。结果,使用涂覆的针尖比用未涂覆的针尖,可使 AFM 在空气中的分辨率增加。因此,在空气中使用 AFM 时,以疏水分子涂覆针尖可用实现一种常规的预处理方法。

在空气中进行 AFM 时,涂覆针尖所需的疏水化合物必须能在针尖表面形成均匀的薄层;必须不会以共价键与成像的基质或针尖结合;必须与针尖的结合比与基质的结合更强;以及必须在 AFM 操作温度下是固体。适宜的疏水化合物包括上面叙述的那些被用做图形化化合物的疏水化合物,只要这些疏水图形化化合物不被用于涂覆 AFM 针尖,该针尖被用于使图形化化合物在相应的基质上成像);或这些疏水图形化化合物不被用于涂覆 AFM 针尖,该针尖由适用于与图形化化合物相应的基质的材料制作或涂覆。对大多数基质优选的疏水化合物具有通式 R_4NH_2 的化合物,这里 R_4 是具有通式 $CH_3(CH_2)_n$ 的烷基或芳基, n 为 0-30,优选是 10-20(见上面对图形化化合物的讨论)。特别是在低于 $74^\circ F$ (约 $23.3^\circ C$) 的操作温度下,对 AFM 优选的是 1-十二胺。

在空气中使用任何 AFM 针尖的 AFM 或许都要按上面所说,以疏水化合物涂覆针尖。适宜的 AFM 针尖包括那些在上面 DPN 使用中已叙述的。

AFM 针尖能以各种方式涂覆疏水化合物。适宜的方法包括上面讲过的,用在 DPN 中的图形化化合物涂覆 AFM 针尖的方法。优选是把 AFM 针尖简单地浸入疏水化合物溶液足够时间,然后用惰性气体吹干。所有这些在上面用图形化化合物涂覆针尖中都讲过。

针尖涂覆完后,AFM 以和在不涂覆的情况下的同样方式操作。AFM 的操作程序没有必要改变。

实施例

实施例 1 用烷基硫醇在金基质上的“蘸水笔”纳米蚀刻技术

1-十八烷基硫醇 (ODT) 传输到金 (Au) 基质表面是一个已被广泛研究的系统。见 Bain 等, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28:506(1989); A Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic Press, Boston, 1991); Dubois 等, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43:437(1997); Bishon 等, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, 1, 127(1996); Alves 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 114:1222(1992)。具有适度空气稳定性的固定分子的金很容易通过侧面力显微镜 (LFM) 与未改性的金区分。

当一个涂覆了 ODT 的 AFM 针尖与样品表面接触时, ODT 通过毛细管作用从针尖流向样品, 就很象一支蘸水笔 (图 1)。这一过程已用常规的 AFM 针尖在一薄膜基质上进行了研究, 该基质是通过热蒸发使多晶的金在室温的云母上形成 300 埃的薄层。所有实验在一台 Park Scientific Model CP AFM 仪器上进行。扫描仪被密封在一个隔离的玻璃室中, 相对湿度用一湿度计测定。所有湿度测量的绝对误差是 $\pm 5\%$ 。一个氮化硅针尖 (Park Scientific, Microlever A) 涂覆 ODT 是通过把悬臂浸到 ODT 的乙腈饱和溶液中 1 分钟。使用前悬臂以压缩的二氟乙烷吹干。

DPN 工艺的一个简单的例证是用针尖扫描的光栅, 用这种方式扫过金基质 $1 \times 1 \mu\text{m}$ 的范围 (图 2A)。在较大扫描面积 ($3 \times 3 \mu\text{m}$) 内这部分的 LFM 图象显示了不同对比度的两个面积 (图 2A)。里面的较黑的面积, 或较低侧面力的范围是沉积的 ODT 的单层, 外面较浅的面积是赤裸的金。

高质量的自装配单层 (SAMs) 的形成是发生在金 (III) / 云母上进行沉积的时候, 它是通过使金薄膜基质在 300°C , 退火 3 小时制备的。见 Alves 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 114:1222(1992)。在这种情况下, 得到一个 ODT SAM 的点阵分辨图象是可能的 (图 2B)。 5.0 ± 0.2 埃的六边形点阵参数与金 (III) (Id.) 上 ODT 的 SAMs 的报告值相当, 并显示 ODT, 而不是其它吸附物 (水或乙腈), 从针尖被传输到基质。

虽然在金 (III) / 云母上所进行的实验提供了关于在这些实验中传输类型的化学特性的重要信息, 金 (III) / 云母对 DPN 是不良的基质。小的金 (III) 平面周围的深谷使它难以画出纳米宽度的长的 (微米) 相邻的线。

未退火的金基质是比较粗糙的（粗糙度均方根为 2nm），但 30nm 的线仍可通过 DPN 沉积（图 2C）。这个距离是薄膜基质的平均金粒直径，并代表 DPN 在这种基质中的分辨极限。在这类基质上制备的 30nm 分子基线是不连续的而且是沿着金粒的边沿的。比较平滑和连续的线能通过增加线宽到 100nm 而画出（图 2D）或使用更平滑的金基质。线宽依赖针尖扫描速度和烷基硫醇从针尖到基质的传输速度（相对湿度会改变传输速度）。较快的扫描速度和较小量的画痕会得到较窄的线。

DPN 也被用于制备分子点的图形以展示墨水的扩散性质（图 3A 和 3B）。使涂覆了 ODT 的针尖与金基质接触（set point=1 nN）一设定的时间。例如，使针尖与表面分别接触 2、4 和 16 分钟得到 0.66 μm 、0.88 μm 和 1.6 μm 直径的 ODT 点（图 3A 从左到右）。点的均匀的外形反映了 ODT 从针尖向表面在各个方向上均匀地流动。通过以相同方式沉积烷基硫醇衍生物，即 16-巯基十六酸的点还可得到相反对比度的图象（图 3B）。这不仅提供了一个分子从针尖到表面传输的额外证据，也证明了 DPN 分子的一般性。

除单个线和点外，也可得到阵列和格子。一个由 25 个直径为 0.46 μm 的 ODT 点、相距 0.54 μm 组成的阵列（图 3C）是通过使涂有 ODT 的针尖与表面（1 nN）接触 20 秒，在 45% 的相对湿度并没有横向移动的情况下得到的。由 8 条 2 μm 长、100nm 宽的交叉线组成的格子（图 3D）是以涂有 ODT 的针尖在金的表面以每秒 4 μm 的速度和 1 nN 的力扫描 1.5 分钟而形成的每一条线。

实施例 2 “蘸水笔”纳米蚀刻技术

有很多化合物和基质都已成功地用在 DPN 中。它们被列在表 1 中，表中还包括化合物和基质组合的可能用途。

被使用的 AFM 针尖（Park Scientific）有硅针尖、氮化硅针尖以及为增加图形化化合物的物理吸附而涂以 10nm 钛层的氮化硅针尖。氮化硅针尖的涂钛是通过真空沉积实现的，如文献 Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films* (Wiley, New York, NY, 1956)。值得一提的是涂钛的氮化硅针尖会变钝，因此会降低 DPN 的分辨。然而，用水作为图形化化合物

溶剂时,涂钛针尖是有用的。以未被涂覆的氮化硅针尖进行 DPN,可获得最好的分辨(低至约 10nm)。

表 1 所列的金属膜基质是用真空沉积技术制备的,如文献 Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*(Wiley, New York, NY, 1956)。半导体基质是从 Electronic Materials, Inc., Silicon Quest, Inc., MEMS Technology Applications Center, Inc., 或 Crystal Specialties, Inc. 得到的。

表 1 所列的图形化化合物是从 Aldrich Chemical Co. 得到的,表 1 中所列的溶剂是从 Fisher Scientific 得到的。

实施例 1 中所述 AFM 针尖涂覆图形化化合物(浸入图形化化合物溶液,然后以惰性气体干燥)是通过蒸汽沉积或直接接触扫描。实施例 1 的方法给出了最好的结果。此外,多次涂覆和干燥针尖也能使结果进一步改善。

蒸汽沉积涂覆针尖如文献所述: Sherman, *Chemical Vapor Deposition For Microelectronics: Principles, Technology and Applications*(Noyes, Park Ridges, NJ, 1987)。总之,图形化化合物是以纯净的形式(没有溶剂的固体或液体)放置到在一个密闭室中的固体基质上(如从 Fisher Scientific 或 MEMS Technology Application Center 得到的玻璃或氮化硅)。对于在空气中容易氧化的化合物,要使用真空室或充氮气室。AFM 针尖放置到大约距图形化化合物 1-20cm 的位置,具体距离依赖物质的量和室的设计。然后化合物被加热到蒸发温度,即可用化合物涂覆针尖。例如,1-十八烷基硫醇能在 60°C 蒸发沉积。用蒸汽沉积法涂覆针尖可产生薄而均匀的图形化化合物涂层,而且得到对 DPN 可靠的结果。

针尖的涂覆用直接接触扫描法,它是通过沉积一滴图形化化合物的饱和溶液在固体基质(例如玻璃或氮化硅,从 Fisher Scientific 或 MEMS Technology Application Center 获得)上实现的。干燥时图形化化合物在基质上形成了一个微晶形相。为在 AFM 针尖上装载图形化化合物,针尖必须横过微晶形相进行重复扫描(扫描速度~5 Hz)。虽然该方法很简单,但不能获得最好的装载结果,因为难以控制图形化化合物从基质到针尖传输的量。

DPN 的实施是按实施例 1 所述,用 Park Scientific 提供的 AFM, Model CP 仪器,并用 5-10Hz 的扫描速度。扫描时间从 10 秒到 5 分钟。制备的图形包括格子、点、字符和长方形。格子线以及形成字符的线的宽为 15-250nm,单点的直径范围从 12nm 到 5 μ m。

表 1

基质	图形化合物/溶剂	可能的应用	注释和参考
金	正-十八烷硫醇/乙腈、乙醇	基础研究	分子间力研究 Langmuir, 10, 3315(1994)
		微米级加工的 蚀刻阻抗	蚀刻剂: KCN/O ₂ (pH-14) J. Vac. Sci. Tech. B, 13, 1139(1995)
	十二烷硫醇/乙腈、乙醇	分子电子	在纳米级金簇上隔绝薄的涂层 Superlattices and Microstructures, 18, 275(1995)
	正-十六烷硫醇/乙腈、乙醇	微米级加工的 蚀刻阻抗	蚀刻剂: KCN/O ₂ (pH-14) Langmuir, 15, 300 (1999)
	正-二十二烷硫醇/乙腈、乙醇	微米级加工的 蚀刻阻抗	蚀刻剂: KCN/O ₂ (pH-14) J. Vac. Sci. Technol. B, 13, 2846(1995)
	11-巯基-1-十一醇/乙腈、乙醇	表面功能化	捕获 SiO ₂ 簇
	16-巯基-1-十六酸/乙腈、乙醇	基础研究	分子间力研究 Langmuir 14, 1508(1998)
		表面功能化	捕获 SiO ₂ 、SnO ₂ 簇, J. Am. Chem. Soc., 114, 5221(1992)
	辛二硫醇/乙腈、乙醇	基础研究	分子间力研究, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L299 (1998)
	己二硫醇/乙腈、乙醇	表面功能化	捕获金簇, J. Am. Chem. Soc., 114, 5221(1992)
	丙二硫醇/乙腈、乙醇	基础研究	分子间力研究, J. Am. Chem. Soc., 114, 5221(1992)
	α, α' -对-二甲苯二硫醇/乙腈、乙醇	表面功能化	捕获金簇 Science, 272, 1323 (1996)

		分子电子	引导纳米级连接, Science, 272, 1323(1996)
	4,4'-二苯基二硫醇/乙腈、乙醇	表面功能化	捕获金和硫化镉(CdS)簇, Inorganica Chemica Acta 242, 115(1996)
	三苯基二硫醇/乙腈、乙醇	表面功能化	捕获金和硫化镉(CdS)簇, Inorganica Chemica Acta 242, 115(1996)
	三苯基二异氰酸盐/乙腈、二氯甲烷	表面功能化	捕获金和硫化镉(CdS)簇, Inorganica Chemica Acta 242, 115(1996)
		分子电子	在纳米级金簇上传导性的涂覆, Superlattices and Microstructures, 18, 275 (1995)
	DNA/水:乙腈(1:3)	基因测定	测定生物细胞的DNA探针, J. Am. Chem. Soc., 119, 8916(1997)
银	正-十六烷硫醇/乙腈、乙醇	微米级加工的 蚀刻阻抗	蚀刻剂: Fe(NO ₃) ₃ (pH-6), Microelectron, Eng., 32, 255(1996)
铝	2-巯基乙酸/乙腈、乙醇	表面功能化	捕获硫化镉(CdS)簇, J. Am. Chem. Soc., 114, 5221(1992)
GaAs-100	正-十八烷硫醇/乙腈、乙醇	基础研究	自装配单层的形成
		微米级加工的 蚀刻阻抗	HCl/HNO ₃ (pH-1), J. Vac. Sci. Technol. B, 11, 2823(1993)
TiO ₂	正-十八烷硫醇/乙腈、乙醇	微米级加工的 蚀刻阻抗	
SiO ₂	16-巯基-1-十六酸/乙腈、乙醇	表面功能化	捕获金和硫化镉簇
	十八烷基三氯硅烷(OTS, CH ₃ (CH ₂) ₁₇ SiCl ₃)1.2nm厚SAM/己烷	微米级加工的 蚀刻阻抗	蚀刻剂: HF/NH ₄ F(pH-2), Appl. Phys. Lett., 70, 1593(1997)
	APTS, 3-(2-氨基乙胺)丙基三甲氧基硅烷/水	表面功能化	捕获纳米级金簇, Appl. Phys. Lett., 70, 2759(1997)

实施例 3 具有涂覆了的针尖的原子力显微镜

如上所述,当 AFM 在空气中操作时,水会在针尖和表面间凝结,然后随着针尖横过表面扫描,水也通过毛细管作用被传输。见 Piner 等, *Langmuir*, 13, 6864-6868(1997)。显然,该充满的毛细管以及与此相关的毛细管作用力都会严重阻碍 AFM 的操作,尤其是以侧面力模式运行时。见 Noy 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7943-7951(1995); Wilbur 等, *Langmuir*, 11, 825-831(1995)。在空气中,毛细作用力能比针尖和样品间化学粘附力大 10 倍。因此,毛细作用力也能充分影响样品结构和成像过程。更糟的是这种影响的程度还受一些变化因素的影响,如针尖和样品的相对疏水性、相对湿度以及扫描速度。因此,常常选择在溶液单元下工作,这样可使这种影响更均匀并且是可重复的。见 Frisbie 等, *Science* 265, 2071-2074(1994); Noy 等, *Langmuir*, 14, 1508-1511(1998)。然而,这给了 AFM 的使用一个很大的约束,而且溶剂也能影响成像物质的结构。见 Vezenov 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2006-2015(1997)。因此,希望能有其它方法,它们在空气中成像时能使毛细管影响减小或消除。

本实施例就叙述了一个这样的方法。该方法是用 1-十二烷胺的一物理吸附层使 AFM 的氮化硅针尖改性。这种针尖通过充分减少毛细作用力和提高分辨,改善了空气中 LFM 的工作能力,尤其对软的材料更是如此。

本实施例中所有的数据都是用具有组合的 AFM/LFM 头的 Park Scientific Model CP AFM 仪器获得的。悬臂(model no. MLCT-AUNM)也是 Park Scientific 提供的,具有以下规格:涂金的微臂、氮化硅针尖、悬臂 A、弹性常数=0.05N/m。AFM 是安装在一个 Park 的震动隔离室中,它装有干燥氮气吹扫管线。隔离室中还装有电子湿度计,用以测量湿度(范围 12-100%,精度 $\pm 5\%$)。Muscovite 绿云母是从 Ted Pella, Inc. 得到的。钠钙玻璃显微镜滑片是从 Fisher 得到的。 $0.23 \pm 0.002 \mu\text{m}$ 直径的聚苯乙烯球是从 Polysciences 购买的,硅上的 Si_3N_4 是从 MCNC MEMS Technology Application Center 得到的。1-十二胺(99+)是从 Aldrich Chemical Inc. 购来的,使用时没进一步纯化。乙腈(A. C. S 级)是从 Fisher Scientific Instruments. Inc. 购买的。

考察了 AFM 针尖涂覆 1-十二胺的两种方法。第一种方法是配制 1-十

二胺的乙醇或乙腈的饱和溶液，然后将该溶液的小滴沉积在玻璃基质上。干燥之后，1-十二胺在玻璃基质上形成一个微晶相。为装载 1-十二胺在 AFM 针尖上，针尖横过微晶相重复扫描（扫描速度 $\sim 5\text{Hz}$ ）。虽然该方法是简单的，但不会获得针尖最好的装载结果，因为难以控制从基质到针尖 1-十二胺的传输量。

较好的方法是直接传输十二胺溶液到 AFM 悬臂。为除去残留在针尖上的污物，将 AFM 悬臂和针尖浸入乙腈中几分钟。然后将针尖再浸入 $\sim 5\text{mM}$ 的 1-十二胺/乙腈溶液中 30 秒。用干燥的压缩氟里昂吹干针尖。重复该操作几次以获得最佳结果。1-十二胺在氮化硅针尖上是物理吸附而不是化学吸附。事实上，用乙腈也可洗掉针尖上的十二胺，就象对大块氮化硅一样。见 Benoit 等，*Microbeam and Nanobeam Analysis*, Springer Verlag, (1996)。以这种方式处理针尖会显著降低毛细管的作用，这是因为以下一些实验证明的大气中水的凝结的结果。

第一， 将一个数字示波器直接连接到 AFM 的侧面力检测器，用以记录作为时间函数的侧面力输出。在这个实验中，比较针尖从左到右扫描和从右到左扫描，摩擦力改变了方向。因此，LFM 检测器输出的极性随每次针尖扫描方向的改变而改变。如果记录一个或多个 AFM 光栅扫描，检测器给出一种方波输出，如图 4A-B。方波的高度直接正比于在样品上针尖的滑动摩擦。因此可以在几乎相同的扫描条件和环境下，简单地通过比较方波的高度，来比较未改性针尖和玻璃基质之间以及改性的针尖和玻璃基质之间的摩擦力。改性的针尖与未改性的针尖相比，针尖/样品的摩擦力至少低 3 倍。这个实验在云母基质上重复，同样也看到了摩擦的降低。一般来说，用这种方法测量的摩擦的降低，依据基质和环境条件如相对湿度可从 3 倍到 10 倍以上。

虽然，这个实验显示了以 1-十二胺处理 AFM 针尖会降低摩擦力，仍不能证明水和毛细管力是关键因素。另一个实验考查了涂覆 1-十二胺对毛细管传输水的影响。有关未改性的针尖上水传输的详细情况别处已有讨论，见 Piner 等，*Langmuir*, 13, 6864-6868(1997)。当一个 AFM 针尖横过样品扫描时，通过毛细管作用就把水传输到样品上，如图 5A。在扫描一个 $4\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 面积的钠玻璃基质几分钟之后，邻近的水就沉积在基质

上并通过增加扫描尺寸由 LFM 成像。在较低摩擦的面积，沉积的水显现出比未绘的面积更暗，如图 5A。用涂覆 1-十二胺针尖进行的同样实验未显示真正水传输的证据，如图 5B。事实上，甚至在摩擦方面仅看到无规的变化。

虽然这些实验显示了摩擦减小，以及水通过毛细管作用从针尖到基质的传输受到针尖涂覆 1-十二胺的抑制，但仍未提供有关改性针尖分辨能力的信息。云母是一种评价这些的优秀基质，以改性针尖得到的点阵分辨图象就证明这种改性在没有使针尖变钝情况下确实降低了摩擦力，如图 6A。不可能确定在成像中针尖部分是裸露的，还是在其上有一层 1-十二胺。事实上，很可能 1-十二胺层已从针尖的这一部分被机械地除去而暴露 Si_3N_4 。在任何情况下，针尖的剩余部分必须在其上有一个 1-十二胺的疏水层，因为水是被抑制充满围绕接触点的毛细管的，因而减少了毛细管的作用（见上面）。

虽然 AFM 的原子级成像能力并未因涂有 1-十二胺的针尖造成不利影响，以上实验也未提供为获得大范围的形态学数据、有关针尖适应性的信息。为得到这样的信息，一种单分散 $0.23\ \mu\text{m}$ 直径乳胶球样品用改性和未改性两种针尖成像。因为用 AFM 记录的地形学图形是针尖形状和样品形状的摺积，针尖形状的任何改变都反映到乳胶球地形学图形的变化。分别以未改性和改性的针尖所成的像，没发现有什么差别，如图 7A-B。这表示针尖的形状没有明显的改变，不论是否有金属涂层蒸发于其上。此外，建议必须使 1-十二胺涂层在针尖表面相当均匀而且针尖足够尖锐，就不会对原子级成像产生不利影响。

一个重要的问题是关于在软材料成像中改性针尖的性能。通常难以测定一个化学改性的针尖与裸针尖相比是否有性能上的改进。这是因为化学改性常常是一个不可逆的过程，它有时需要沉积一个中间层。可是，因为在此所说的改性过程是基于 1-十二胺的物理吸附，比较针尖在改性前后的性能是可能的。当针尖被清洗之后，1-十二胺层就被除去。从质量上讲，与基于烷基硫醇和有机晶体沉积在各种基质上的单层相比，用 1-十二胺改性针尖所成的像总有显著的改善。例如，11-巯基-1-十一醇在金（III）表面的一个亲水自装配单层的点阵分辨图象通常是以改性的针尖

获得的，如图 6B。用同样未改性的 AFM 针尖就不能分辨出点阵。在该表面上，进行方波分析表明，涂覆的针尖的摩擦力的减少至少 5 倍（见上面）。应该指出，具有 OH 端基的 SAM 是亲水的，因此对一个清洁的针尖具有很强的毛细管吸引力。通过改性针尖而减少毛细管作用力就可获得点阵图象。

改进分辨的第二个实施例是有游离滞留液体表面的成像，例如凝结在云母上的水。众所周知，30-40%的湿度下水在云母上存在两个相。见 Hu 等，*Science* 268, 267-269(1995)。在这个小组以前的工作中，为使这些相成像，使用了一种非接触模式的扫描极性力显微镜（SPFM）。发现当探针针尖与云母接触时，很强的毛细管作用力导致水润湿针尖并且很强地扰乱了水在云母上的凝结。为减少毛细管的影响，以使两相的水都可成像，针尖放到离表面~20nm 处。因为这一限制，以接触模式扫描探针技术，有一相不能成像。图 6C-D 表示水在云母上的两相所成的像，它是在 30%的湿度下用 1-十二胺改性针尖和以接触模式记录的。形貌的高度（图 6C）与摩擦图（图 6D）相当，较高的形貌具有较低的摩擦。改性针尖的质量是很重要的，它与针尖上 1-十二胺层的均匀性密切相关。只有很好改性的针尖才能使两相水成像，而改性较差的针尖就导致较差的成像质量。事实上，该方法是很灵敏的，以至可作为 1-十二胺改性针尖在用于其它样品之前的质量诊断指示器。

总之，这个实施例叙述了一个很简单但非常有用的，为使 Si_3N_4 AFM 针尖具有疏水性的方法。这个改性的方法降低了毛细管作用力并且改进了在空气中 AFM 的性能。更重要的是，对 AFM 针尖的形状不会产生不利影响，并得到亲水基质的点阵分辨图象，包括软物质如 SAMs，甚至在固体载体上游离滞留的水。发展在空气中获得如此信息的方法是极其重要的，因为虽然溶液单元能减少毛细管力的影响，但软物质的结构又极大地受到溶剂的影响。见 Vezenov 等，*J. Am. Soc.*, 119, 2006-2015(1997)。最后，虽然可先用金属层涂覆针尖，然后在金属层上再衍生一个疏水的化学吸附的有机单层，使 AFM 针尖更疏水，但在不使 AFM 针尖变钝的情况下做到这些是很困难的。

实施例 4 多组分“蘸水笔”纳米蚀刻技术

不能排列纳米级蚀刻产生的不同化学物质组成的图形,就会限制固体和基于分子的纳米电子学技术的进步。见 Reed 等, *Science* 278, 252(1997); Feldheim 等, *Chem. Soc. Rev.* 27, 1(1998)。对这个问题的主要原因是使用了许多蚀刻工艺: 1) 依赖掩饰或冲压程序; 2) 使用阻抗层; 3) 遭遇严重的热漂移问题; 及 4) 依赖基于光学的图形阵列。见 Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*(Oxford 出版社); Chou 等, *Appl. Phys. Lett.* 67, 3114 (1995); Wang 等, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1593(1997); Jackman 等, *Science* 269, 664(1995); Kim 等, *Nature* 376, 581(1995); Schoer 等, *Langmuir*, 13, 2323(1997); Whelan 等, *Appl. Phys. Lett.* 69, 4245(1996); Younkin 等, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1261(1997); Bottomley, *Anal. Chem.* 70, 425R(1998); Nyffenegger and Penner, *Chem. Rev.* 97, 1195(1997); Berggren 等, *Science* 269, 1255(1995); Sondag-Huethorst 等, *Appl. Phys. Lett.* 64, 285(1994); Schoer and Crooks, *Langmuir*, 13, 2323(1997); Xu and Liu, *Langmuir*, 13, 127(1997); Perkins 等, *Appl. Phys. Lett.* 68, 550(1996); Carr 等, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 1446(1997); Sugimura 等, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 1223 (1996); Komeda 等, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1680(1998); Muller 等, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 2846(1995); Kim and M. Lieber, *Science* 257, 375 (1992)。

关于作图尺寸,基于阻抗的光学方法使其要重复进行许多物质,如软物质或固体的作图,图形是 $>100\text{nm}$ 线宽和空间分辨结构,而电子束蚀刻方法是在 $10\text{-}200\text{nm}$ 范围作图。在软物质蚀刻中,电子束蚀刻和光学方法都依赖阻抗层并以组分分子填充蚀刻面积。这个间接作图方法要协调所产生的结构的化学纯度并造成能作图的物质类型的局限性。然而,在用多于一种的物质进行蚀刻作图时,用在这些技术中的基于光学作图阵列方法限制了它们的空间分辨到大约 100nm 。

这个实施例叙述用 DPN 技术的多组分纳米结构的产生,以及显示两种不同软物质的图形可通过这个技术产生,并具有近乎完美的阵列和任意方式下得到 10nm 空间分辨。这些结果必将打开许多与分子电子产生、排列、具有相互界面软结构以及常规宏观可设定地址的微电子电路有关的路径。

除非是特指, DPN 是在原子平面金(III)基质上用常规的仪器 (Park Scientific CP AFM) 以及悬臂 (Park Scientific Microlever A) 进行的。原子平面金(III)基质的制备, 首先是在真空和 120°C下加热一片云母 12 小时, 以除去可能的水, 然后在 220°C的真空下用热蒸发使云母表面形成一层 30nm 的金。用原子平面金(III)基质可以沉积 15nm 线宽。为防止压力管的漂移问题, 对所有实验使用了一个具有闭环扫描控制的 100 μm 扫描器 (Park Scientific)。涂覆在针尖上的图形化化合物如实施例 1 所述 (在溶液中浸渍) 或通过蒸气沉积 (液体和低熔点固体)。蒸汽沉积是悬吊氮化硅的悬臂在 100ml 的反应瓶中, 在图形化化合物 (ODT) 上面 1cm 的地方。使系统密闭, 在 60°C加热 20 分钟, 然后在使用涂覆了的针尖前冷却到室温。在通过浸入溶液或蒸气沉积涂覆针尖之前和之后的 SEM 分析显示了图形化化合物均匀地涂覆在针尖上。在针尖上均匀的涂层使图形化化合物沉积在基质上是可控制的, 并得到高质量的图像。

自从 DPN 用同样的工具形成纳米结构图象, 就迫切期望以不同的软物质产生纳米结构图象。用 DPN 得到有注册的多图形的基本思路是, 与用依赖队列标志的电子束蚀刻技术产生的多组分结构采用相似的策略。然而, DPN 方法有两个优点, 其中定位队列标志不会使用阻抗或光学方法。例如, 使用 DPN, 在金 (III) 刻面基质上 (制备与上述原子平面金(III)基质相同) 能得到 1, 16-巯基十六酸 (MHA) 的 15nm 直径的自装配单层 (SAM) 的点, 它是保持 MHA 涂覆过的针尖与金 (III) 表面接触 (0.1nN) 10 秒得到的 (见图 9A)。通过增加扫描尺寸, 图形点以同样的针尖通过侧面力显微镜 (LFM) 成像。由于 SAM 和裸露的金具有完全不同的润湿性质, LFM 提供了优秀的对比度。见 Wilbur 等, Langmuir, 11, 825(1995)。基于第一个图形的位置, 能确定附加图形的坐标 (见图 9B), 就可精确放置第二个 MHA 点的图形。注意点的均匀性 (图 9A), 以及第一图形和第二个图最大的对不准为 10nm(见图 9C 右上部边缘)。图 9A 和 9C 中产生数据之间共用的时间是 10 分钟, 证明对环境进行适当控制的情况下, DPN 能对有机单层作图, 在室温下空间和图形队列分辨优于 10nm。

在以这种方法对多种图形化化合物作图时, 须对实验进行额外改进, 如上所述。因为 MHA SAM 点的图形是用涂覆了图形化化合物的针尖成像

的,很可能在成像时仅少量的未检测的图形化化合物被沉积了。这可能会严重影响 DPN 的某些应用,尤其是涉及有关分子基结构的那些电子测量。为克服这一问题,以涂覆 MHA 的针尖画的微米级队列标志(图 10A 的交错毛状物)被用于精确放置纳米结构到金的基质的纯洁的面积上。在典型实验中,一个包含 MHA 的 50nm 并相距 190nm 的平行线的初始图形被制备了(见图 10A)。这个图形距外队列标志 $2\mu\text{m}$ 。注意这些线的图象没有画,以避免作图面积污染。然后,涂覆了 MHA 的针尖用涂 ODT 的针尖替代。这个针尖用来安放队列标志,然后基于队列标志位置的预计算坐标(图 10B)被用于以第二套 ODT SAM 50nm 平行线在基质上作图(见图 10C)。这些线以相互交错方式和第一套 MHA SAM 线一起安放(见图 10C)。

DPN 还有被称为“再写”(“overwriting”)的独特能力。“再写”是产生不是一种图形化化合物的软结构,然后以第二种图形化化合物替代横过原来纳米结构进行光栅扫描。由于进一步检验实验是要证明多图形化化合物,以及在适当大的面积内 DPN 的再写能力,一个涂覆 MHA 的针尖用于产生具有 100nm 线宽的三个几何图形(三角形、正方形和五边形)。然后,针尖改涂 ODT,一个含有原始纳米结构图的 $10\times 8.5\mu\text{m}$ 面积被用涂 ODT 的针尖横过基质(接触力 $\sim 0.1\text{nN}$)用光栅扫描 20 次的图形再写在其上(图 11 中的暗面积)。由于在这些实验中水被用作介质,而且用在该实验中的图形化化合物图形化化合物在水中的溶解度是很低的,所以在用于产生纳米结构的分子和用于在暴露的金上再写的图形之间基本上没有可检测到的交换(图 11)。

总之,DPN 的高分辨和多图形化化合物图形化化合物作图能力已被证明。在原子平面金(III)表面得到 15nm 的图形具有优于 10nm 的空间分辨。即使在粗糙的表面,如无定形金,空间分辨也优于常规的光刻和对软物质作图的电子束蚀刻。

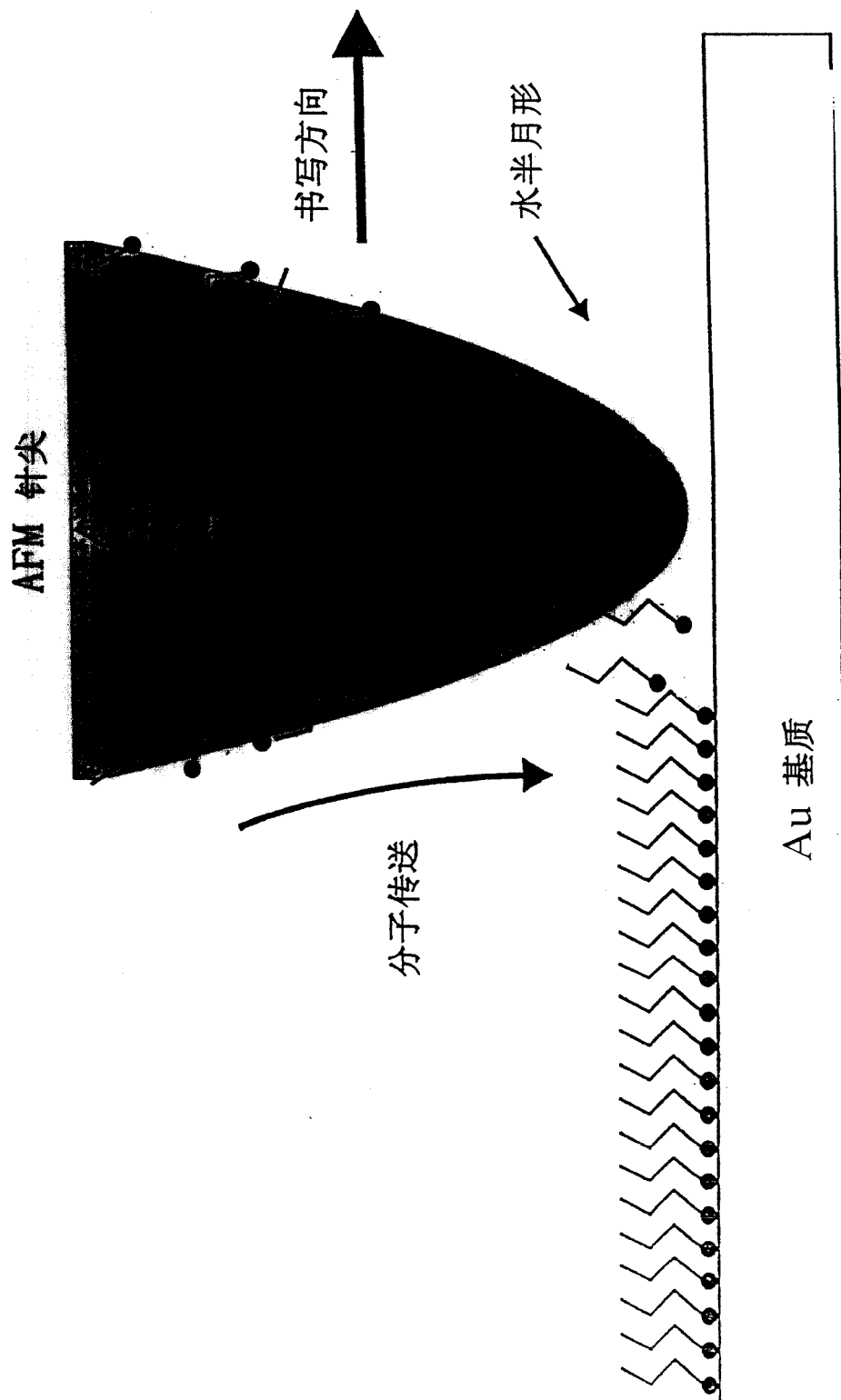
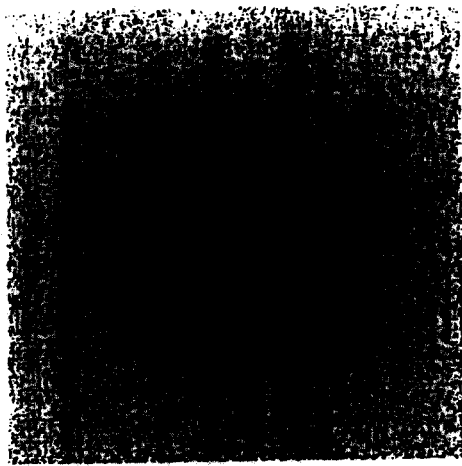
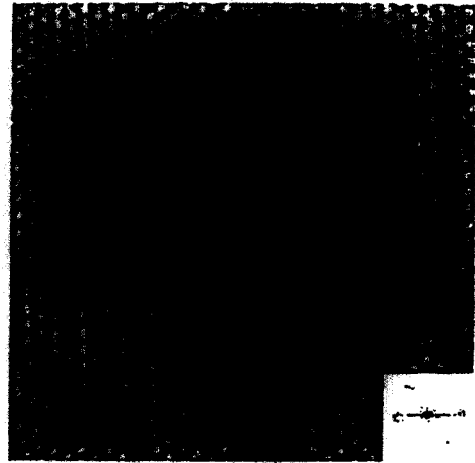


图1



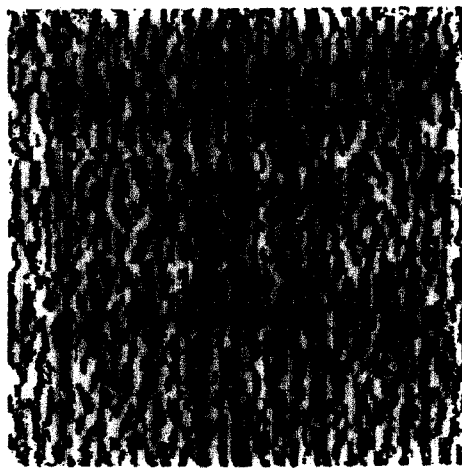
0 μm 3

图2A



0 Å 150

图2B



0 μm 1

图2C



0 μm 2

图2D

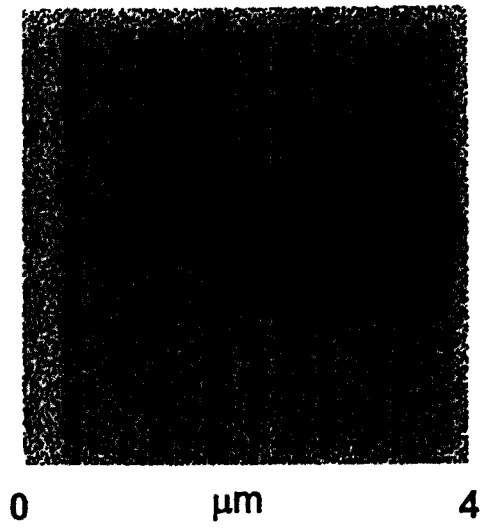


图3A

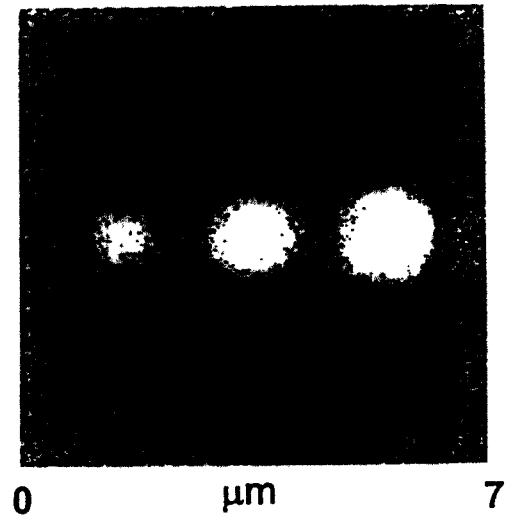


图3B

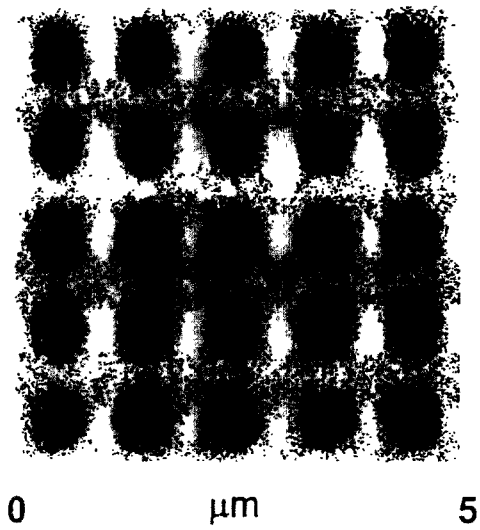


图3C

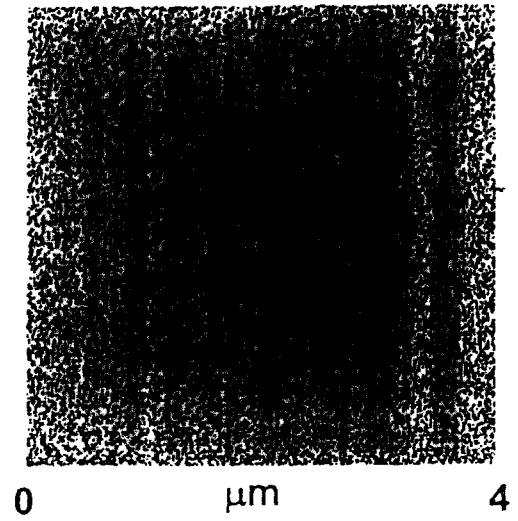


图3D

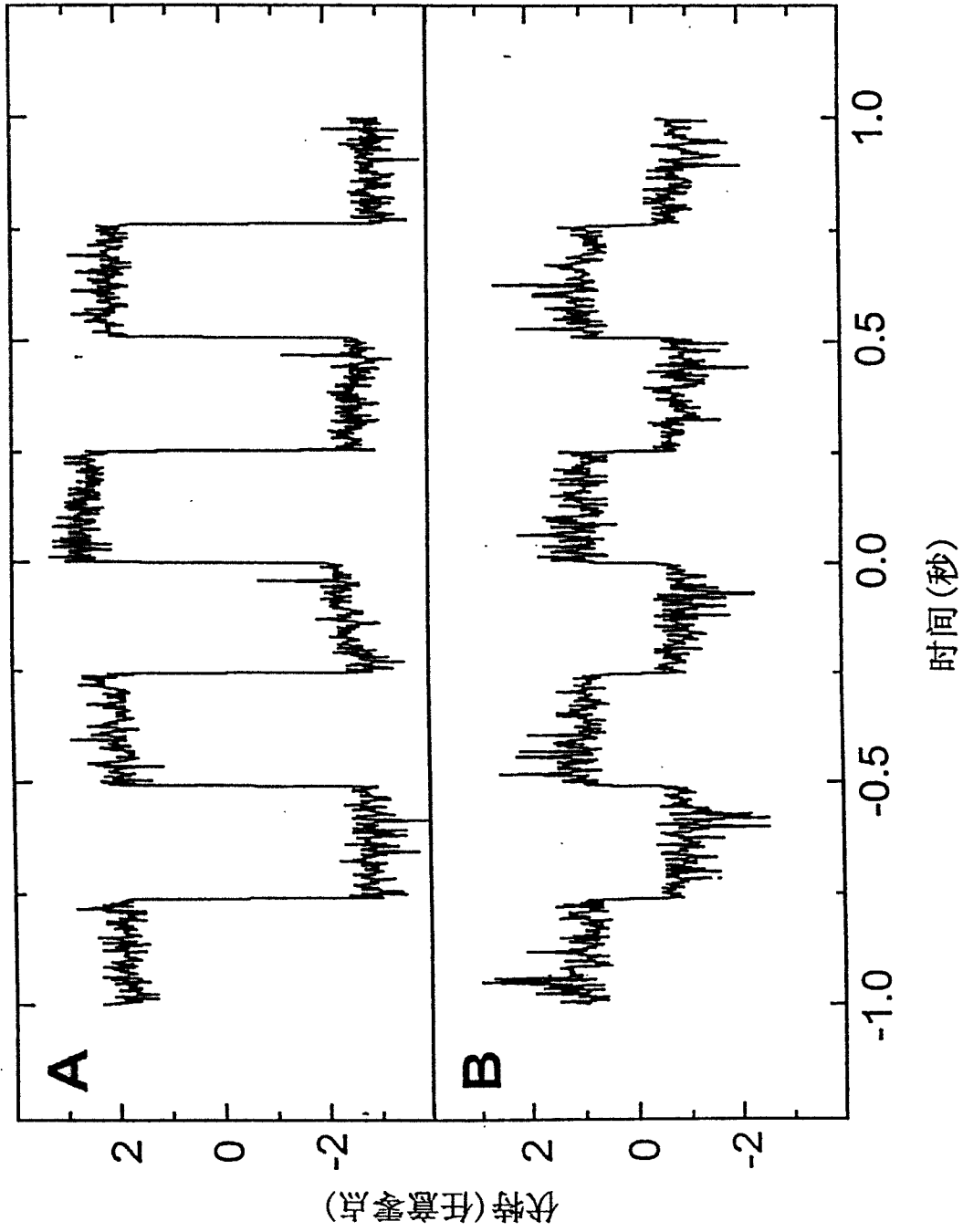
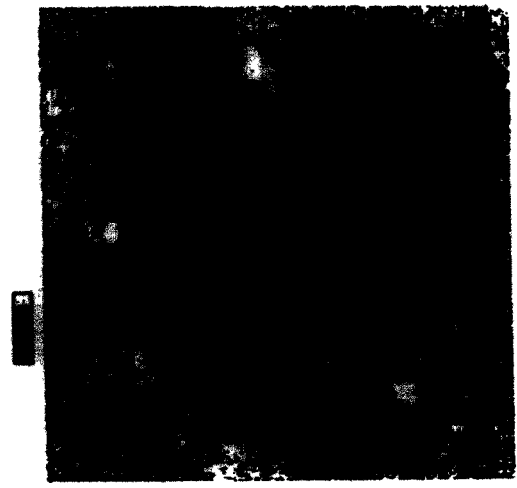


图4



0 μm 10

图5A



0 μm 10

图5B

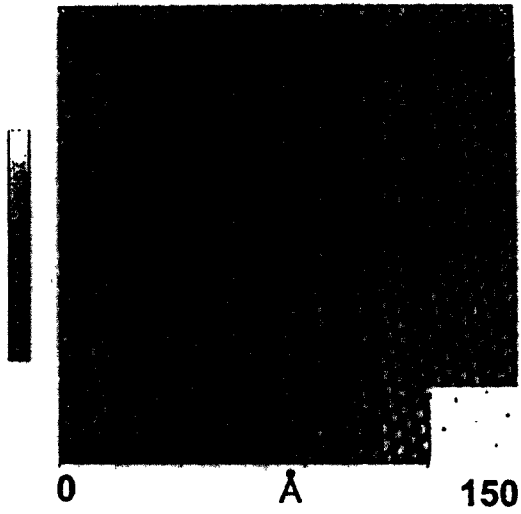


图6A

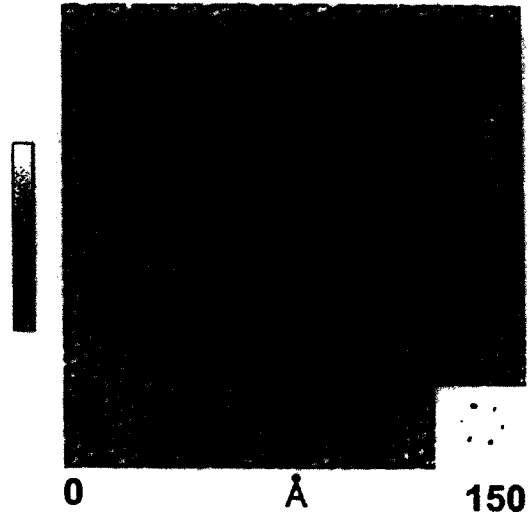


图6B

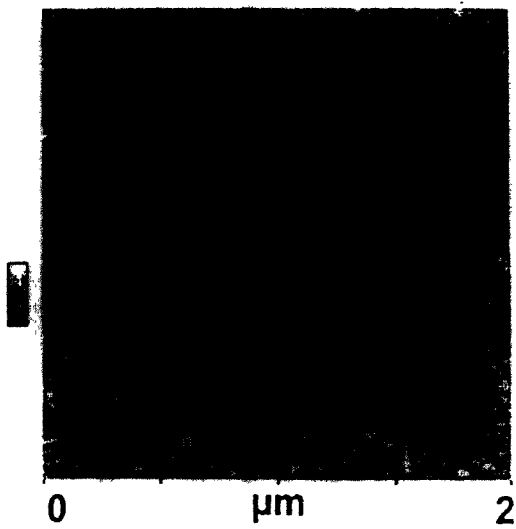


图6C

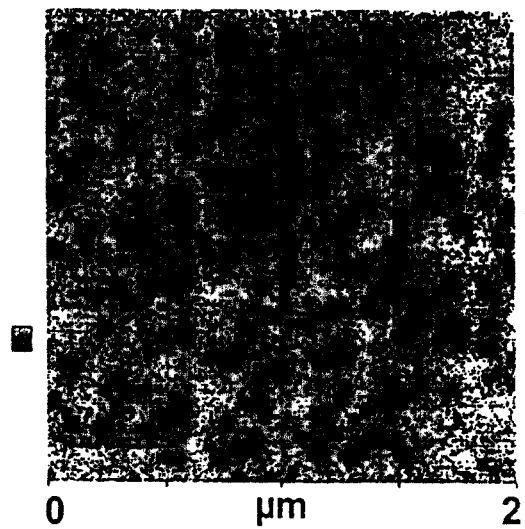


图6D

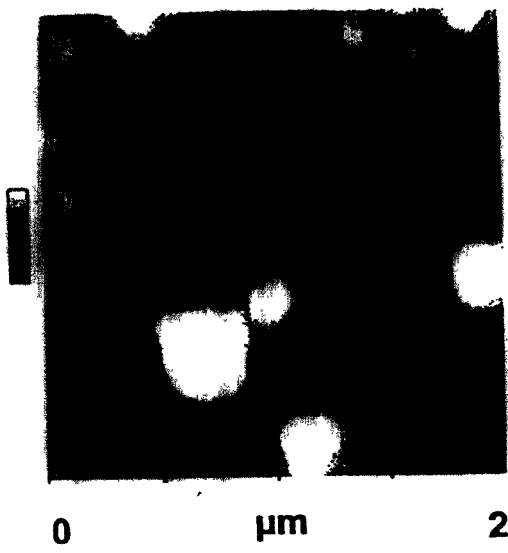


图7A

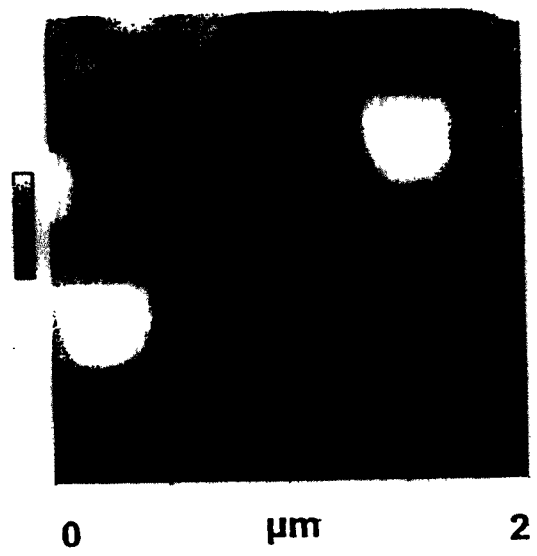


图7B

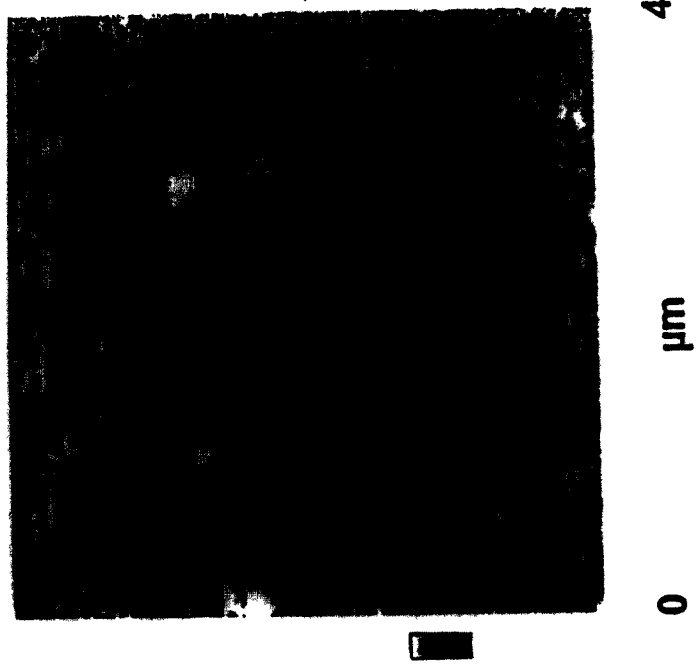


图 8B

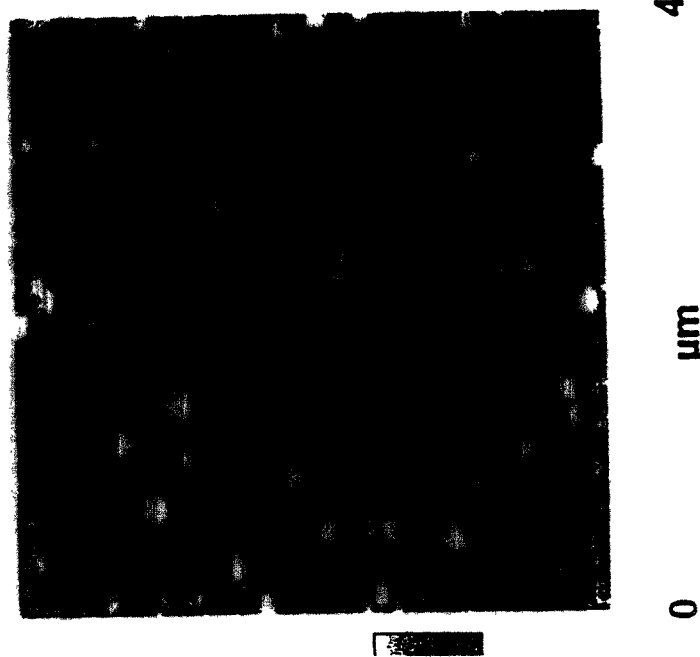


图 8A

图9A



图9B

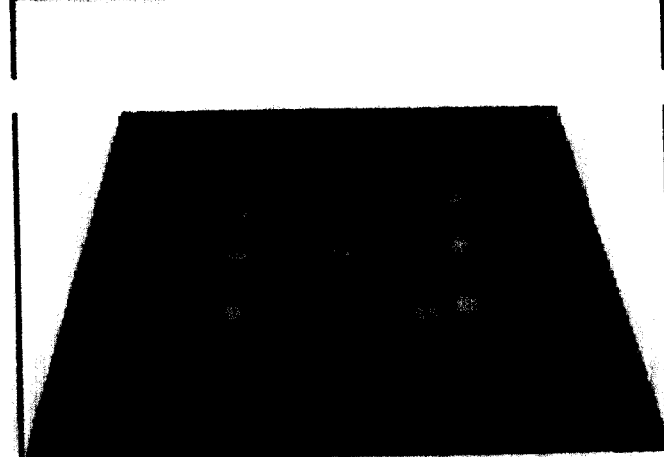


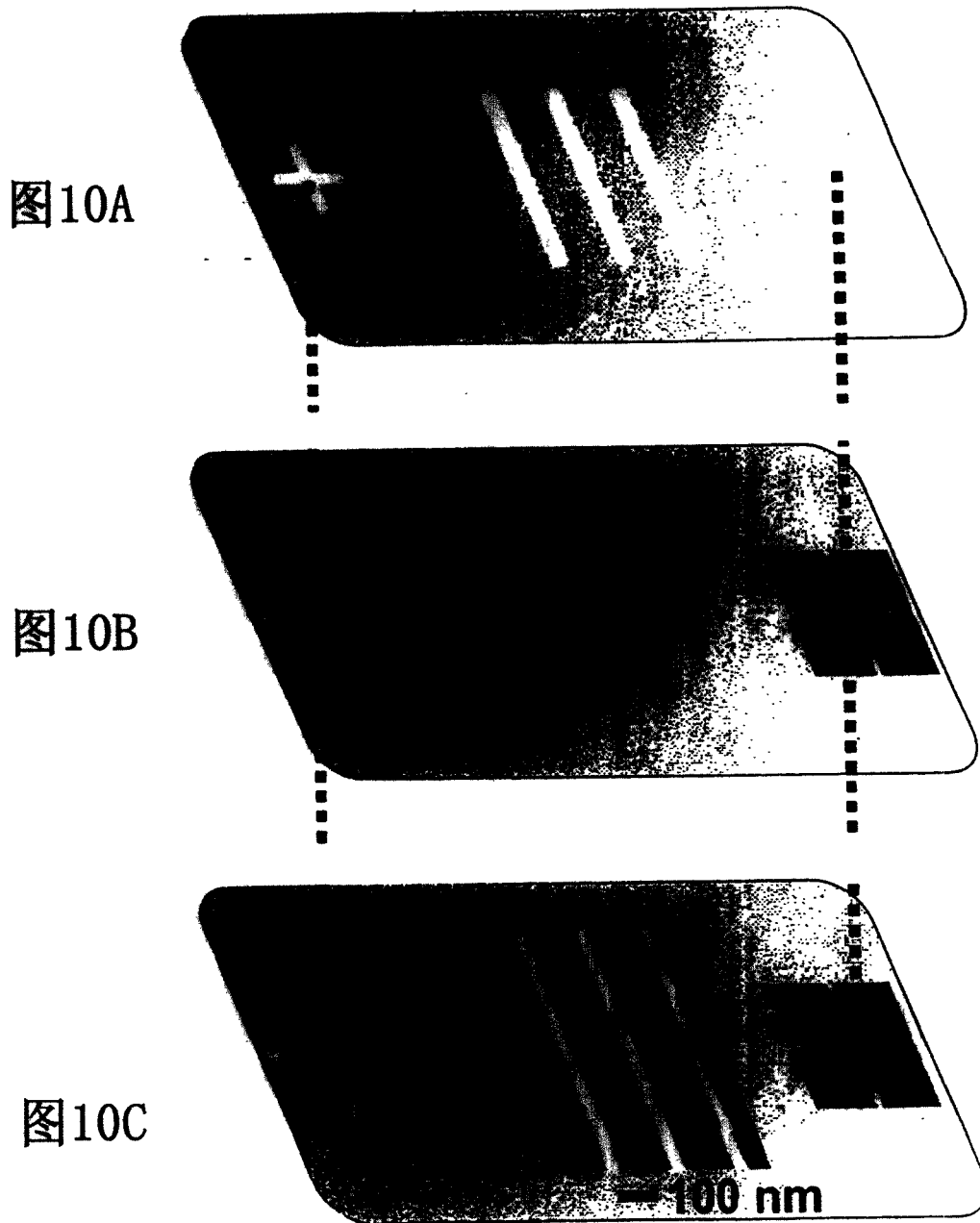
图9C



0

nm

200



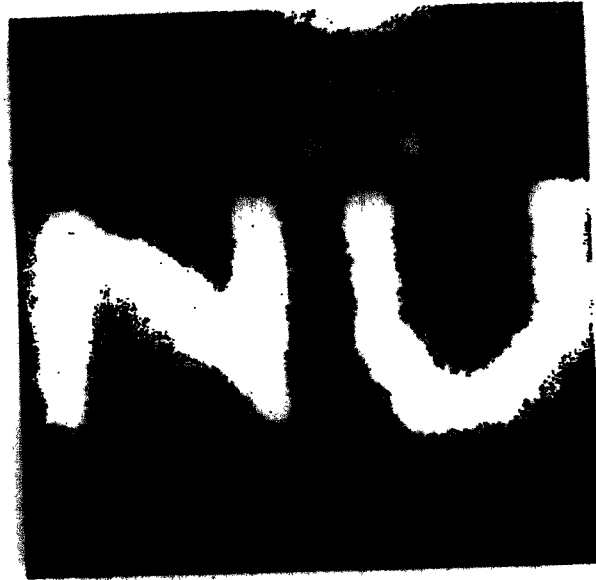


图11A

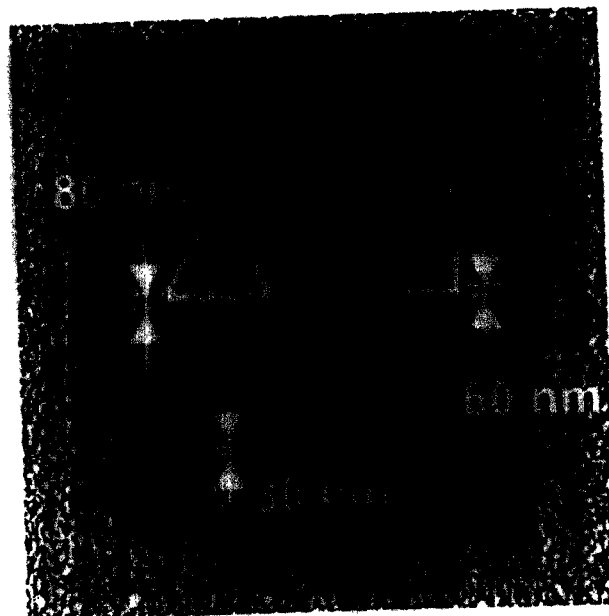


图11B