# 物理学报Acta Physica Sinica





#### 从蘸笔纳米刻印术到力化学打印

俞奕飞 曹毅

# Evolution from dip-pen nanolithography to mechanochemical printing

Yu Yi-Fei Cao Yi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 024202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201537 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201537 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

## 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

钙离子调控微丝切割蛋白中A6亚基解折叠的单分子力谱研究

Single molecule force spectroscopy study of calcium regulated mechanical unfolding of the A6 domain of adseverin 物理学报. 2017, 66(19): 196201 https://doi.org/10.7498/aps.66.196201

基于导电原子力显微镜的单根GaN纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single GaN nanobelt based on conductive atomic force microscopy 物理学报. 2019, 68(23): 237304 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097

二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响

Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile  $\mathrm{TiO}_{2}\left(110\right)$ 

物理学报. 2020, 69(21): 210701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200773

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy 物理学报. 2020, 69(10): 106801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124

## 用单分子技术研究Sso7d与DNA的相互作用

Interaction between Sso7d and DNA studied by single-molecule technique 物理学报. 2018, 67(14): 148201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180630

交变力磁力显微镜:在三维空间同时观测静态和动态磁畴

Alternating magnetic force microscopy: simultaneous observation of static and dynamic magnetic field in three-dimensional space 物理学报. 2019, 68(16): 168502 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190510

# <sup>专题—原子制造:基础研究与前沿探索</sup> 从蘸笔纳米刻印术到力化学打印\*

俞奕飞 曹毅†

(南京大学物理学院,固体微结构国家实验室,南京 201193)(2020年9月16日收到; 2020年10月22日收到修改稿)

蘸笔纳米刻印术 (dip-pen nanolithography, DPN) 作为一种独特的纳米加工手段,具有在各类基底上书 写精细图案的能力.自20世纪末诞生以来,研究者们对 DPN 中的墨水输运原理有了更深入的理解,同时受 惠于材料学的发展并结合复杂生化反应体系,数种基于 DPN 衍生的纳米加工技术被开发出来.与此同时,依 靠机械作用引发的一类化学反应,即力化学 (mechanochemistry),在最近数十年来获得了越来越多的关注,多 种新颖的实验方法被引入.本综述将介绍 DPN 及若干衍生技术的原理与应用,以及力化学的机理与实现方 法,进而探讨结合这两者优势发展力化学打印的可能,并揭示其在纳米技术及原子制造领域的应用前景.

关键词:原子力显微镜,单分子力谱,力化学,蘸笔纳米刻印术 PACS: 42.82.Cr, 81.65.-b, 87.80.Ek, 87.64.Dz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201537

# 1 引 言

纳米材料往往展现出宏观块体材料所不能达 到的功能性与拓展价值,在生物、化学领域,使用 纳米技术对材料进行的纳米图案处理对于聚合物 生长、生化分子聚集与控制细胞黏附分布等一系列 研究内容具有极高的指导意义.

在过去数十年中所开发的多种纳米图案化技 术中,扫描探针刻印术 (scanning probe lithography, SPL) 具有很高的代表性,它控制一种或多种 尖锐的扫描探针,通过摩擦氧化、刮削蚀刻的过程 诱导基底材料图案化,有时在针尖通电以用于针尖 扫描时施加静电作用,可以在 1—100 nm 的尺度 上通过机械力、静电作用或衍生的热效应对基底进 行修饰<sup>[1-5]</sup>,由于机制简单、易于实现且对各类基 底有高通用性而在生化领域具有广阔的应用,使其 有别于电子束刻蚀术 (electron-beam lithography) 与光刻术 (photolithography) 而独树一帜<sup>[6,7]</sup>.

正是在 SPL 技术发展的过程中, 一些研究人 员在使用被污染的针尖进行扫描作业的时候发现 污染针尖的物质会因刮蹭而转移到基底,某些小分 子进而形成了自组装单分子层并沉积到了相应的 基底扫描路径上<sup>[8,9]</sup>,这让他们意识到针尖不仅可 以作为雕刻的"刀",更可以作为导墨的"笔".在此 基础上, 1999年, Mirkin团队<sup>10]</sup>将其发展成为一 种崭新的纳米加工手段, 创造了蘸笔纳米刻印术 (dip-pen nanolithography, DPN). DPN 可以将各 种"墨水"(如聚合物或其单体、DNA、肽链、胶体纳 米颗粒、金属离子、溶胶等)以低于 50 nm 的特征 直径"书写"到各种基底上,通过计算机指挥的电机 对针尖的精密控制,可以轻松随意地制造复杂结 构 (见图 1). 同样, 那些由 DPN 生成的图案化基底 可用于进一步控制其他纳米材料的组装,例如碳纳 米管、金纳米颗粒和氧化石墨烯片[11-14].相较于传 统的纳米制造技术, DPN 具备许多理想的属性, 包 括高分辨率、原位成像、无掩模、材料兼容性以及 在气、液相多环境条件下运行的能力.

<sup>\*</sup> 中央高校基本科研业务费 (批准号: 020414380148, 020414380138, 020414380080) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: caoyi@nju.edu.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 (a) DPN 书写示意图, 针尖在吸附大量 16-巯基十六 烷基酸 (16-mercaptohexadecanoic acid, MHA) 后, 与金质 基底接触, 在探针水平运动的过程中, MHA 扩散到金基底 上, 迅速与之形成稳定的金-硫键; (b), (c) 由 DPN 书写得 到的纳米图案的 LFM 图像, 纳米结构的宽度达到 100 nm, 且连续书写的长度可达数微米<sup>[10]</sup>

Fig. 1. (a) Schematic diagram of dip-pen nanolithography, AFM tip dipped in thiol solution gets contacted with Au substrate, as the tip is moving horizontally, the small thiol molecules diffuse onto the substrate, then, stabilized goldsulfur bonds will be formed; (b), (c) lateral force image of a molecule-based grid, each line is 100 nm in width and 2  $\mu$ m in length. Reproduced with permission<sup>[10]</sup>.

在过去的二十年中, 以原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 为代表的一系列仪器设备的升级革新使得操控的精细度更进一层, 对于不同反应体系认知的进步也使得墨水分子有了更广阔的选择空间, 产生了一系列基于 DPN 的衍生技术手段.基于热化学<sup>[15]</sup>、电化学<sup>[16]</sup>等传统化学体系的 DPN 衍生技术纷纷被发展起来, 而在此之外的一个新兴的化学反应类型——力化学, 也在逐渐地发展壮大并尝试着与 DPN 技术建立联系.

力化学指的是通过机械力引发或介导的一类 化学反应,对于力化学的认知很长时间以来都停留 在通过挤压、研磨等方法来研究矿物、合金、聚合 物等物质受力的物理化学过程,关注的重点往往是 物理分散的效用而非力对化学反应的介导作用,体 系也局限于固相.近年来,随着力学传感器、力催 化剂、细胞力学等的发展,其研究成果与需求也进 一步推动了力化学研究的进步:例如研磨可以介导 某些特别的加成反应,其反应效率超越了需要引发 剂介导的同类光化学反应,这一新兴的点击化学路 径兼具方便快捷与环境友好<sup>[17]</sup>,而高能球磨仪的 问世与改进拓展了碰撞挤压式力化学研究的压力 上限;超声与流体拉伸技术的成熟化则将力化学领 域延伸到了液相高分子,使得力化学的定量操控成 为可能<sup>[18]</sup>;压电材料与激光感应系统的升级换代 让基于 AFM 的单分子力谱技术可以更为精准地 调控施加于探针的力,进而在单分子层面对力化学 过程进行测量与操纵<sup>[19]</sup>.

由于机械力作为矢量可以在力的大小与方向 上影响化学能量面,调控化学反应通路,因而力化 学往往可以实现一些"热力学禁止"或者不同于传 统热化学、光化学、电化学路径下的化学反应<sup>[17,20,21]</sup>, 这将大大拓展制造技术的应用领域;而较为成熟的 单分子力谱技术也降低了将力化学与 DPN 一类技 术相关联的代沟,具有广阔的应用前景.

# 2 DPN 的发展与应用

1999年, Mirkin 团队<sup>[10]</sup>成功将硫醇分子以 50 nm 的特征直径书写到了金制基底上,正式宣布 了 DPN 技术的诞生.在这套技术走向成熟的过程 中,对于"墨水""笔""纸"的认知也在逐渐深入,并 建立了一系列相应的转移模型;同时,可以与 DPN 技术相结合的化学反应体系是如此繁多,使之既成 为在纳米层面研究生化反应的有力工具,也具有将 这些反应工业化应用的潜质.下文将分别从墨水的 转移原理、并行悬臂技术的发展及 DPN 与特定化 学路径的结合应用等几个方面介绍 DPN 技术在新 世纪的发展.

#### 2.1 DPN 的墨料

DPN 基于扫描探针技术的最大突破,在于其 探针的针尖附着了用于书写的墨水,理解这些墨水 分子如何转移、组装成为了将 DPN 技术推广至更 多应用体系的必要基础.

## 2.1.1 液态墨料

正如其"蘸笔"之名,在所有 DPN 及其衍生技 术的最开始阶段,都需要将墨水分子加载到扫描探 针的纳米悬臂上,在电机的控制下悬臂可在水平各 向进行精细地移动,而在垂直方向则通过激光反射 路径观察悬臂形变或使用压电陶瓷来控制悬臂与 基底的接触,代表性的实验仪器如 AFM,这种对 力的矢量操控也是将 DPN 与力化学相结合的技术 基础,在本文的第3节会就此进行探讨.正是在悬 臂紧贴基底进行水平移动的过程中,墨料将通过连 接笔尖和基底表面的弯月面被输送到基底上,进而 通过与基底材料的特异性相互作用或自组装过程 在扫描路径上形成单分子层.

墨料的转移过程受到数个参数影响,包括墨水的化学物理特性、表面张力,笔尖形状及其墨水覆盖率,弯月面 (water meniscus,见图 2)的拉普拉斯压力,悬臂操作参数如停留时间、接触压力、水平运动速度等,以及环境湿度和温度<sup>[22]</sup>.一般墨水可以分为两个种类:小分子墨水 (small molecule ink) 与液体油墨 (liquid ink),前者是由溶解了墨水小分子的溶液体系构成 (见图 2),后者则是具有黏弹性的流体 (见图 3).



图 2 扩散墨水转移示意图,小分子墨料溶解于溶剂体系 中,主要依靠扩散的形式从针尖向基底转移

Fig. 2. Schematic diagram of the diffusive ink transport, diffusion dominates the transport between AFM tip and the substrate.



图 3 液体墨水转移示意图,液体墨水依靠黏滞流向基底 转移

Fig. 3. Schematic diagram of the liquid ink transport, transport of liquid ink is dominated by the surface tension.

小分子墨水亦可根据其转移形式被称为扩散 墨水 (diffusive ink), 通常是在水溶体系中. 研究者 们已建立了数个物理模型来理论计算、分析小分子 墨水的传输过程,大致上墨料的传输过程可分为 3个步骤<sup>[23,24]</sup>(见图 2).1)溶解:位于针尖上的墨 水分子溶解于液体弯月面的顶部;2)扩散:由弯月 面充当传输通道,使墨水分子能够从笔尖扩散到基 材上;3)组装:墨水分子通过特异相互作用或特定 化学反应自组装到基底上,形成单分子层.其中液 体弯月面的形态对小分子扩散的动力学影响最受 关注,悬臂操作参数、针尖锐度、溶剂体系等条件都将 影响弯月面的形态进而影响墨料的投送效率<sup>[25-28]</sup>.

液体油墨则是黏弹性液体,其传输方式主要依 靠表面张力而非经由弯月面的简单扩散.液体油墨 不仅可以作为单体直接完成自组装,还可以作为运 输其他纳米结构或反应的介质.因此,液体油墨, 尤其是黏性聚合物油墨 (viscous polymer ink),已 成为 DPN 开发中的一个新的研究热点<sup>[29]</sup>.液体油 墨的传输体系较小分子墨水的扩散传输有很大不 同,对它的理论模型的建立还不够深入.研究者们 认为液体墨水的传输依靠液体内的压力梯度来达 成,而压力梯度来自针尖-基底接触点附近液体的 毛细压力<sup>[30]</sup>,并受许多因素的影响,包括液体黏 度、尖端结构、液体弯月面的形态及表面能、湿度、 温度,并与针尖操作参数有关.较长的接触时间或 静置时间可实现更大的墨水传输,而黏性力的增大 会对抗传输过程、降低传输速率<sup>[31]</sup>.

当然,也不必拘泥于小分子墨水和液体油墨的体系差异,还有一种墨水兼具两者的一些特质而难以将其归属于任意其中,此即磷脂类墨水及其衍生的 lipid-DPN<sup>[32]</sup>.磷脂一端亲水、一端疏水的特性使其既可以在水相溶剂体系中扩散传输,又可以通过疏水自组装形成一团具有一定整体性的黏性流质.虽然这使得传输模型的建立更加困难,但也赋予了实验设计更大的想象空间,如 Hirtz 等<sup>[33,34]</sup>的工作中就利用了磷脂在墨水溶剂内的自组装,在亲水基底上实现了多层磷脂分子的堆叠书写(见图 4),通过进一步对磷脂亲水端设计蛋白抗体位点等方式,lipid-DPN 在生化纳米制造领域有着独特的应用前景.

#### 2.1.2 固态墨料

随着 DPN 技术的日益成熟, 研究者们不再止 足于常温液态的反应体系. 2004 年, Sheehan 等<sup>[15]</sup> 研究者通过在悬臂上附加加热装置, 将整个悬臂变



图 4 (a) lipid-DPN 效果示意图,使用磷脂分子作为墨料,利用其两端的亲疏水性差异,可以使用 DPN 书写多层形成堆叠; (b), (c) 使用 lipid-DPN 在氧化石墨烯表面书写磷脂酰胆碱的多层次纳米结构, (b) 为其 AFM 扫描图像, (c) 为 (b) 中标记线部分 的高度分布<sup>[35]</sup>

Fig. 4. (a) Schematic presentation of the lipid-DPN, using the differences between hydrophilic and hydrophobic sites of phospholipid molecules, it is available to transport multiple phospholipid layers to form stacks; (b) AFM images of L-DPN generated lipid membranes (DOPC) on graphene oxide surfaces in air; (c) AFM height measurements of the same patches measured between the red dots shown in (b)<sup>[35]</sup>.

成一个 100 ℃ 的"烙铁", 使之可以融化黏附在悬 臂上的常温固态的十八烷基磷酸 (OPA) 墨料, 融化 的墨料填充了针尖与基底的空隙, 进而沉积在云母 或氧化铝基底表面 (见图 5). 这种装备有加热部件 的 DPN 衍生技术也被称为 thermal-DPN (t-DPN). 2006 年, Nelson 等<sup>[36]</sup> 研究者使用 t-DPN 融化了 铟金属并以 80 nm 的宽度进行了书写, 为金属纳 米刻印开辟了新的思路.

为了进一步开发 t-DPN 技术, 研究者们设计 实验并发现了通过改变针尖部分的温度, 可以控制 墨水传输和沉积痕迹的尺寸, 更高的温度会导致液 化墨料以更快的速度扩散, 同时更长的冷却时间延 长了墨料处于液态的时间, 进一步增大了沉积痕迹 的半径<sup>[37]</sup>. 另一批研究者观察了 t-DPN 实验过程 中从加热的尖端产生的熔融态聚乙烯的纳米级流 动, 认为聚乙烯墨料的流动取决于其液态层的毛细 作用力, 而不由针尖和基底之间的剪切力决定, 且 可以通过改变温度调控熔融态聚乙烯的黏稠度, 以 调节书写过程中墨料的流量<sup>[38]</sup>. 此性质与常规液 体油墨类非常相近, 而可受温度的调控则是 t-DPN 的一大额外优势. 如今, 在悬臂外侧安置或内部集成加热器的 t-DPN 技术已经非常成熟化并商业化, 它不仅成功 将常温固态的墨料纳入了纳米制造的体系, 更可以 作为一种实现热化学反应的手段. 通过预先设计基 底、墨料或针尖上的基团类型, 高温可以直接催化 各底物间的反应, 利用高温探针在指定区域扫描留 下热痕<sup>[39]</sup>. 此外, 升温对大多数化学反应的加速作 用使得 t-DPN 技术具有更高的反应通量与化学体 系上的普适性.

#### 2.2 多悬臂阵列

DPN 脱胎于单悬臂的扫描探针技术,得益于 单探针的精准操控与反馈,具有优秀的灵活性与高 精细度,但因此它的吞吐量很低,难以应对成规模 的纳米图案刻印任务.为了应对这一挑战,成阵列 的多悬臂 parallel-DPN (p-DPN)技术被提了出来. 由电机操控时,仅选取悬臂阵列中的一根用于系统 监控,而其他针尖将被动地与受控针并行运动以完 成大规模"书写",进而大大拓展 DPN 的吞吐量.

p-DPN 在 2000 年以 8 针阵列首次实现<sup>[40]</sup>, 每 一组留在金质基底上的硫醇单分子层都保持了



图 5 (a) t-DPN 示意图,加热悬臂将使粘附在针尖上的 固态墨料融化为液态,在针尖扫描过程中液态墨料留在基 底上并冷却沉积;(b) 在云母基底上沉积熔点较高的墨料 OPA 后的 LFM 扫描图像,随着针尖的冷却,书写得到的 OPA 纳米线愈发模糊<sup>[15]</sup>;(c) 对于低熔点的墨料分子 MHA, 升高针尖温度将显著增大书写印迹、降低纳米图像的精 细度<sup>[37]</sup>

Fig. 5. (a) Schematic illustration of thermal-DPN, heating the cantilever turns adhered solid ink into liquid, then liquid ink is transported onto the substrate and cool back to solid; (b) LFM image of a mica surface scanned with a coated AFM cantilever tip for 60 s in each of three lines, the cantilever is heated for the first line (upper left), then allows to cool during the second two, OPA continues to transfer from the tip onto the surface after the cantilever heater has been turned off, reproduced with permission<sup>[15]</sup>; (c) LFM image of MHA dot patterns generated via tDPN on a gold substrate at different tip temperatures<sup>[37]</sup>.

40 nm 的特征直径. 2005年, Salaita 等<sup>[41]</sup> 成功实现了 250个悬臂的并行阵列, 2006年在1 cm<sup>2</sup>的面积上使用 55000个针尖的阵列实现了大规模 DPN 并行化<sup>[42]</sup>. 如此高密度的阵列标志着高通量刻印具有可行性, 通过自由组合阵列可以构筑不同尺度的复杂团案, 如果说 DPN 是一支笔的"书写", 那么 p-DPN 已可称为雕版"印刷".

另外,通过引入悬臂阵列,同组针尖可以使用 不同种油墨涂覆 (图 6(a)),从而在基底上实现多种 组分交织而成的复杂团案 (图 6(b)).而这种图案 以往在单悬臂的 DPN 中只能通过频繁更换针尖来 实现,且将蘸有不同组分墨料的针尖更换后彼此 对齐更是一项费时费力的操作<sup>[43]</sup>——P-DPN 操控 大量针尖并行运动,显著便捷而又不失精准地实现 了这一印写需求<sup>[44]</sup>.



图 6 (a)使用压电喷管控制墨水流量,在同一阵列的不同针尖上分别添加不同成分的墨水;(b)蘸有不同墨水的针尖阵列并行书写

Fig. 6. (a) Addressable inking of pen arrays by inkjet printing; (b) multiplexed dip-pen nanolithography.

#### 2.3 软针尖的聚合笔刻印

将探针并行成阵列虽然大幅提高了 DPN 的实 用规模,但另一个问题也随之被放大——探针的原 材料以昂贵的陶瓷、合金为主,且制造其悬臂针尖 结构要求复杂的工艺,这导致并行大量探针的 p-DPN 技术的经济成本居高不下.

正因如此,聚合物笔刻印术 (polymer pen lithography, PPL) 应运而生, 它的出现对于 DPN 的发展具有重要的意义. PPL 舍弃了基于 SPL 扫 描探针的悬臂结构,直接使用弹性聚合物橡胶作为 针尖以履行"笔"的蘸墨功能,这种针尖通常由聚二 甲基硅氧烷类 (polydimethylsiloxane, PDMS) 的 硅橡胶制成,工艺流程如图 7(a) 所示,将 PDMS 橡胶在硬质硅凹模板上凝固成型,具有快速制作、 低成本、大规模的优异属性;在凝固过程中将一块 玻璃作为衬底粘附到针尖阵列的背面即可以安装 到常规的 DPN 用仪器上使用,并且能获得与 p-DPN 技术相一致的并行印刷特性<sup>[44]</sup>. 如图 7(b) 所 示手掌大小的 PPL 阵列上具有高达 1100 万个呈 金字塔式的针尖 (见图 7(c)). 如此高效便捷的针尖 制造方式大大拓展了 DPN 及衍生技术在大规模刻 印应用中的潜力.



图 7 (a)利用硬质硅模板对 PDMS 橡胶成型,只需使用刻蚀工艺打造一块硅模板便可以源源不断的生产 PDMS 阵列成型; (b)集成了 1100 万针尖的一块针尖阵列; (c) SEM 扫描到的针尖阵列图像,单个针尖的直径可达到 70 nm<sup>[44]</sup> Fig. 7. (a) Schematic illustration of the polymer pen preparation; (b) a photograph of an 11-million-pen array; (c) SEM image of the

PPL 另外一个值得注意的特质, 在于其针尖 作为一种软橡胶, 具有和陶瓷扫描探针不同的弹性 特性, 随着接触压力的变化其接触面积也会增大 (见图 8). 利用这种特性, 可通过观察阵列中不同 位点处软针尖的形变, 半定量地对该点的接触压力 进行估算, 进而对整个阵列进行校平, 以提升图像 的均匀性<sup>[45-47]</sup>. 在此基础上, 研究者们进一步改 良, 在 2012 年得到了一种复合型的 PPL 阵列, 其 针尖靠近顶点的部分由较硬的聚合物制成, 其余部 分由较软的弹性体制成<sup>[48]</sup>. 当针尖与基底接触时,

polymer pen array, the average tip radius of curvature is 70 nm<sup>[44]</sup>.



图 8 在使用 PPL 时, 压印痕迹大小随软针尖阵列纵向移 动的变化形势, 软针尖与基底的接触面积会随压力一同增 大<sup>[44]</sup>

Fig. 8. Ink dot size as a function of relative z-piezo extension in PPL, the contact area between soft tip and substrate gets larger as the pressure increases<sup>[44]</sup>. 较软的弹性体首先受力变形,从而分散了不同接触 点位的针尖压力,使得针尖阵列与基底接触时的不 均匀性显著减小,得到高质量的大规模纳米图案.

#### 2.4 基于化学体系的 DPN 拓展

在 p-DPN, PPL 等技术提高书写通量、增大 刻印规模的同时, 研究者们还致力于将若干较为成 熟的化学反应体系与 DPN 技术相结合, 使其在纳 米尺度上成为研究一些反应体系的有力工具. 在之 前固相墨水的部分已经提到了热化学在 t-DPN 中 的应用, 下文将视角移向电化学、金属催化、生物 催化等反应体系.

#### 2.4.1 电化学 DPN

2001年,电化学体系被引入与基于AFM的DPN 技术相结合,以电化学蘸笔纳米刻印 (electrochemical DPN e-DPN)为名被开发用于制造金属与 半导体的纳米结构.如图 9 所示,以金属盐溶液为 墨水,液体弯月面连接着针尖与基底,并由于两者 通电形成了一个标准的电化学池<sup>[40]</sup>.随着针尖的 缓慢移动,基底的扫描路径上将沉积有纳米级电镀 金属层.由此推而广之,带电有机分子的溶液同样 可以依靠液体两端的电势差驱动分子向基板电极 上转移并沉积.

Maynor 等<sup>[50]</sup> 研究者使用 e-DPN 技术,以 100 nm 的特征直径将聚噻吩纳米线沉积在半导体 与绝缘体表面上;对于已完成一定构筑的纳米图案<sup>[51]</sup>,则可以使用 e-DPN 技术进一步处理实现局部化学改性,如对已沉积于基底上的 GaN 纳米线进行局部处理来制造纳米级氮化镓-氧化镓异质结构<sup>[16]</sup>. Agarwal 等<sup>[52]</sup>则利用 e-DPN,通过针尖诱导的金属螯合 (Ni-His 成键)将带组氨酸的蛋白质固定在金属镍表面上.当然,墨水离子被还原在连通负极的基底上时,连接正极的针尖同样在进行着与之对应的氧化反应,如何保持这个微纳级电化学池内体系的稳定乃至安全是工作者们设计实验时所要考虑的问题.



图 9 (a) e-DPN 示意图,外接电源构造针尖与基底的电势差,利用弯月面内的离子溶液导电,构建纳米级电化学池; (b) 使用 e-DPN 书写的铂纳米图案,书写的宽度可达到 30 nm<sup>[49]</sup>

Fig. 9. (a) Schematic diagram of e-DPN, a nano-scale electrochemical cell is set up with conductive tip, substrate, solution meniscus, and external voltage; (b) Pt-nano-image written with e-DPN, width of writing is 30 nm<sup>[49]</sup>.

#### 2.4.2 金属、有机催化书写

通过针尖施加催化作用, 探针在 DPN 投送墨料的同时便可以直接催化墨料与基底之间特定基团的高效反应. 由烙铁加热高温针尖诱发热化学反应是一类可行的反应路径<sup>[39]</sup>, 而通过预修饰处理等手段在针尖上锚定金属类、生化催化剂则是另一种高效的方法.

以铂、钯、铜为代表的金属催化剂,可将其用 作针尖的外镀层以在接触扫描时直接催化墨水 分子与基底底物的反应<sup>[53]</sup>,如图 10 所示,大量成 熟的"点击"合成体系因此被引入了纳米制造领域. 还可以通过化学手段在针尖上链接修饰生物催化 剂,例如碱性磷酸酶 (alkaline phosphatase)或辣 根过氧化物酶 (horseradish peroxidase)<sup>[54,55]</sup>,从而 催化相应的生化反应.需要指出的是,向生物材料 基底施加催化作用往往要求针尖的材质尽量软化 以减少对基底表层的破坏,这正是软针尖的 PPL 的优势<sup>[56]</sup>,基于生化催化的纳米生物制造技 术因此发展得更加规模化与便捷化.

# 3 力化学

力化学,即通过机械作用引发或介导的一类化 学反应,其出现的契机在于人们以碰撞、研磨的方 式来探究无机矿物、合金在受力条件下的物理化学 变化过程.除去破裂、分散研磨物的物理效应, 机械力被证明有介导某些化学反应的功能:早在 古希腊时期,人们发现使用黄铜研钵对朱砂施 压研磨,铜与朱砂中的硫化汞便会发生置换反应 从而生成汞<sup>[57]</sup>.随着时间的推移,研磨也发展为 现代固相合成化学的一项重要手段,反应物的类 型也拓展到了有机小分子与聚合物,在某些反应 体系中具有常规的电化学、热化学所不能替代的 独特作用.

而在 20 世纪中期, 一些研究者发现剪切力会 破坏高分子中的共价连接从而引发高分子降解<sup>[58]</sup>, 这让人们意识到机械作用的价值也不仅仅在挤压、 摩擦, 也在于剪切、拉伸等过程. 不久, 逐渐出现了 一些关于外加力如何通过改变分子势能面进而影 响化学反应的理论<sup>[59-61]</sup>, 这些理论工作促使力化 学进入了定量研究阶段.

当然,现代力化学依然是一门非常年轻的学科,它与生物力学、力响应高分子、点击合成等前沿交叉领域的研究内容相辅相成,拥有一系列日趋成熟的研究方法.下文将从挤压、拉伸等直观的研究手段出发,介绍力化学将如何为 DPN 技术提供新的反应体系.

#### 3.1 挤压作用与研磨

近代以来,利用研磨过程中的碰撞、挤压、摩 擦等机械作用,固相合成为了力化学体系的代表. 在固相中,反应物的分子处于受限状态,其构象相对



图 10 基于金属催化反应衍生的 DPN 体系 (a) Pt 催化叠氮分解; (b) Cu 催化叠氮与炔的成环点击反应; (c) Pd 催化硅氢加成 反应<sup>[53]</sup>; (d) AP 酶催化制备的氯化硝基四氮唑蓝纳米图案, 特征直径为 150 nm<sup>[54]</sup>

Fig. 10. Schematic illustration of several DPN derivative from mental catalysed reaction: (a) Azide reductions; (b) CuAAC "click" ligations; (c) hydrosilylation<sup>[53]</sup>; (d) AFM topography images showing features consisting of precipitated itro-blue tetrazolium (NBT) following nanolithography with a probe-bound AP enzyme<sup>[54]</sup>.

固定,可以利用形成分子晶体、包结物混晶、基激 配合物等手段控制反应物分子构型,实现对应选择 性的固相不对称合成;另一方面,以研磨为代表的 固相有机反应操作非常简便,Toda等<sup>[62]</sup>对于有机 固相反应进行了深入的研究,使得常温固相反 应低能耗、高收率的特征在有机合成中得以充分 展示.

研磨挤压的机械效应对于某些化学反应具有 独特的促进作用,这一类反应的本质可以参考经典 的亲核反应,局部的碰撞会压迫亲核试剂中带负电 部分进攻底物中不饱和化学键带部分正电荷的一 端.当然若要建立完备的理论模型则需要具体考虑 挤压力的加载速率、底物的分子势能面等诸多 因素<sup>[60]</sup>.

在研究挤压作用时,最有力的工具早已不再是 自古传承至今的研钵,现代使用的研磨工具是高速 球磨仪,通过利用旋转、振荡舱体时舱内硬质小球 的惯性,将底物裹挟在小球-小球、小球-舱壁间 进行连续高速碰撞.当然定量计算底物分子间相互 作用强度需要从宏观的挤压力或振荡功率出发建 立一套复杂的动力学模型,但这对于研究研磨反应 往往不是必要的.也因此,大多数固相研磨实验并 不注重理论计算,直接对底物的电子云特性出发对 反应体系进行设计与摸索,探究高效便捷的合成路 径,一个典型的体系如图 11 所示<sup>[63]</sup>.将等物质的 量的异硫氰酸酯和芳香胺混合,置于室温下研磨 5—40 min,可得到 89.5%—96.0% 产率的 N, N 二 取代的硫脲,其产率与反应时间要显著优于液相下 的合成.



图 11 N, N 二取代硫脲的球磨合成反应

Fig. 11. Synthetic reaction of N, N-disubstituted thiourea by ball-milling.

在长期的实验积累之后, Kaupp 教授从大量 的实验事实出发, 充分验证了基于无机反应实验开 发的固相反应在应用于有机化学时可以使其脱离 化学平衡制约的观点. 2001 年 9 月, Kaupp 教授在 意大利 Venice 大学举办的绿色化学专题研讨会上 系统地介绍了他研究过的 25 大类固相化学反应, 涉及 1000 多个反应物为有机固相体系, 其中有些 仅仅是单步反应, 而有些则高达 5 步; 有些以克为 单位在研钵中进行, 而有些以千克为单位在大型球 磨机中进行. 这诸多的常温反应体系, 在经过研磨 过后其反应程度均达到或接近于 100%, 显著高于 其相对应的液相反应<sup>[64]</sup>. 这充分证明了挤压形式 的机械力具有调节化学反应通路的作用, 合理的底 物设计可发扬这一反应简捷高效的优势.

当然,使用球磨也不必拘泥于固相或是无催化体系,通过使用少量有机溶剂、金属离子盐溶液等作为分散剂,Crossey等<sup>[65]</sup>利用球磨仪完成了数种多环有机物的合成与修饰;Kubota等<sup>[66]</sup>则大胆的将压电材料(钛酸钡)添加到球磨的底物中,通过对压电材料的机械挤压直接产生自由基以催化底物间的一系列加成反应,并且做到了95%以上的钛酸钡回收率.

#### 3.2 拉伸与超声

随着高分子聚合物相关研究的推进,研究者们 希望对高分子材料的力学响应进行设计,一些宏观 力化学研究方法得以发展.如流变 (rheology)<sup>[67]</sup>, 作为一种对材料具有一定破坏性的实验手段,通过 对高分子材料施加瞬时或周期性的剪切力、轴向压 力,可以得到其相应的力学反馈,亦可以作为对材 料施加机械作用的力化学反应手段.此外,将高分 子网络 (乃至多网络水凝胶)连续置于不同的溶剂 环境中,渗透压将驱动高分子网络发生伸展或收 缩,将机械力施加到交联的高分子上<sup>[68]</sup>,这种更加 温和的方式有助于研究力化学反应平衡<sup>[69]</sup>.而要 具体研究在单分子长链中施加的机械拉伸作用,以 超声振荡为代表的液相拉伸技术就是非常有力的 工具.

超声振荡可以对单分子长链的两端施加相反 的一组牵拉力,对其起到拉伸作用,再通过超滤、 树脂吸附等方法研究者们可以对产物进行分离纯 化,进而通过一系列化学表征手段对拉伸形式的力 化学反应体系建立起直观的印象.超声波拉伸高分 子链的理论基础在于溶剂动态剪切效应 (solvodynamic shear)<sup>[18,70]</sup>. 如图 12(a) 所示,液相声场内的 压力波会导致微泡 (microbubble) 的快速形成、生 长和破裂,此所谓空化效应 (cavitation),微泡的破 裂将形成液体内的压差,其产生的空间会迅速被附 近的溶剂分子再度填充,对高分子链片段施加拉扯 作用 (图 12(b)),如图所示,越是接近微泡的高分 子链部分其受到的牵拉越强,高分子主链上会就此 产生一个速度差,沿着微泡方向被拉伸.



图 12 超声振荡示意图 (a) 振荡在溶液中产生若干微 泡;(b) 微泡的空化效应对溶液中的高分子链产生拉伸 作用

Fig. 12. Schematic illustration of ultrasonic vibration: (a) the microbubbles produced by ultrasonic vibration; (b) chain stretched because of cavitation.

表 1<sup>[71]</sup> 所示为影响超声效果的因素. 从表 1 可 以看出, 溶剂黏度、温度、超声强度将决定空泡效 应的剧烈程度, 进而影响高分子链的受力; 此外分 子链的化学构成<sup>[72,73]</sup>、结构长度<sup>[74]</sup> 也将影响它对 拉伸的响应, 牵拉力的大小将与链长的二次方呈 正比<sup>[75]</sup>.

表 1 影响超声效果的数个要素[71]

Table 1. Se	veral elements that influence ultrasonic		
$\operatorname{stretch}^{[71]}$ .			
调节变量	拉伸效果变化		
增大超声强度	空化效应增强直至达到一个上限,拉伸效果增强		
增大溶剂蒸气压	空化效应受到气蚀缓冲而削弱, 拉伸效果降低		
增大溶剂黏度	空化效应削弱, 拉伸效果降低		
升高温度	导致溶剂蒸气压增大, 拉伸效果降低		
提升聚合物浓度	导致溶剂黏度增大, 拉伸效果降低		

在碳同位素标记<sup>[76]</sup>、分子链长度<sup>[77]</sup>等控制实 验的验证下,超声实验可以排除其他因素的干扰, 确定化学结构的转变完全来自于机械力的作用.



图 13 马来酰亚胺-巯基合成物的超声拉伸实验示意 (a) 高分子 P2, 由 4, 4-双马来酰亚胺二苯甲烷分别在两侧连接分子量为 5k 的巯基末端聚乙二醇链得到, 每个 P2 分子中部有两个由巯基与马来酰亚胺结合成的硫醚键, AP2 为 P2 接受碱处理后的产物, UP2 为 P2 接受超声拉伸后的混合物; (b) 高分子 P2 及其分别接受碱处理、超声处理的产物的傅里叶红外光谱对比<sup>[78]</sup> Fig. 13. Schematic presentation of maleimide-thiol adducts stretched by ultrasonication: (a) P2 is a polymer chain synthesized by treating a thiol-terminated PEG (Mw, 5kDa) with 4, 4'-bis-maleimidodiphenylmethane, the following process is alkaline treatment for AP2 or ultrasonication for UP2; (b) 1 H NMR spectra in dimethyl sulfoxide-d6 (DMSO-d6) of P2, P2 after alkaline treatment (AP2) and P2 after ultrasonication for 30 min (UP2)<sup>[78]</sup>.

通过进一步的分离、收集产物并通过傅里叶红外 谱、核磁共振、凝胶色谱等方法表征,研究者们可 以得到超声这一拉伸手段介导力化学反应的直接 印证.图 13所示为马来酰亚胺硫醚键的超声开环 实验及其核磁共振氢谱表征<sup>[78]</sup>.注意到碱处理将 使硫醚键开环,在核磁共振氢谱上表现为特征峰 a, b偏移到了 AP2 的 c, d; 由超声处理样品的部分峰 偏移推知超声拉伸可致部分硫醚键直接开环.

#### 3.3 单分子力谱

为了测量单分子、高分子内化学键解离或其他 力致的构象变化,单分子力谱 (single-molecule force spectroscopy, SMFS) 是一类成熟的研究手 段,现有的单分子力谱技术可根据其实验工具的不 同大抵分为:玻璃微管技术 (glass microneedles)、 光镊 (optical tweezer)、磁镊 (magnetic tweezer)、 生物膜力学探针 (BFP) 以及 AFM, 它们有各自的 适用力范围与时间尺度<sup>[79-82]</sup>. 其中最值得力化学 关注的便是 AFM, 它的测量范围可达到数纳牛, 能够准确捕捉到共价键解离力级别的力响应.值得 注意的是,DPN 技术也正是基于 AFM 开发的,了 解 AFM 对单分子长链在垂直方向对力矢量的操 控,将有助于理解力化学体系与 DPN 技术的结合.

如图 14 所示, 针尖与基底接触后悬臂将发生 遵从胡克定律的弹性形变, 激光器发出激光打在探 针悬臂背面, 悬臂受力的微小形变将经过光学放 大, 由光电二极管检测器上的光斑位移变化反映悬 臂的形变和样品形貌; 通过校准并预先测量悬臂的 劲度系数、激光反射的放大倍率, 可将激光信号处 理得到悬臂的受力 (即针尖与基底的接触压力).

一次完整的单分子力谱事件由 4 部分组成 (见 图 15),首先是悬臂匀速自由下针 (①);在针尖接 触到基底后,操控悬臂的电机将继续向下匀速下 沉,带动针尖持续挤压基底,且压力会随着悬臂形 变的线性增大而同步上升,直到在激光接收器确认 压力到达设定值便会关停电机、锁定悬臂,保持住 针尖的受力,正是在这停留的时间内,原本一端被 锚定在针尖上的高分子链,其另一端(下称"自由 端")可以与基底上的活性基团发生反应从而连接 在基底上,即针尖与基底通过高分子链被结合为一 体(②);接下来,在电机操控悬臂上抬时,锚定在 针尖上的高分子链一端会同步上抬,由于高分子链



图 14 AFM 示意图 Fig. 14. Schematic diagram of AFM.



图 15 针尖修饰高分子链时,一个完整的下针、上抬流 程 ①自由下针;②针尖挤压基底,分子链"自由端"结合 到基底上;③针尖抬离基底,分子链被拉伸;④分子链断裂 后针尖不受束缚地自由抬起

Fig. 15. Schematic presentation of a full circle of cantilever's trace and retrace driven by AFM. One terminal of the polymer chain is linked on the AFM tip and the other side is "free": ① Cantilever approaches the substrate; ② tip contacts the substrate and the pressure keeps increasing until it reaches the setpoint. The "free" terminal links to the substrate; ③ as cantilever retracting, polymer chain is stretched and a pulling force is applied to the tip; ④ polymer chain is broken and cantilever leaves the substrate with no bound.

的"自由端"已经与基底形成稳固的连接,在链展开 的过程中针尖会受到一个向下的牵引力(等同于高 分子链的张力),这个力会越来越大直到分子链中 (包含"自由端"与基底的反应连接点)最脆弱、强度 最低的化学键断裂(③);之后,脱离束缚的悬臂不 再受到牵引力,与电机同步抬离基底(④).

基于 AFM 的单分子力谱的奇妙之处就在于, 在一个完整的下针、抬针循环过程中既有挤压也有 拉伸的机械作用.如此,通过设计高分子链内部及 其与针尖或基底的化学连接,可以实现单分子力化 学的矢量操控.正是得益于 AFM 高精度的力操控, 力化学近年来在研究分子拉力<sup>[76,83-88]</sup>或压力<sup>[89-91]</sup> 的力化学响应方面取得了长足的进步.

研究由压力介导的力化学反应,可以选取仅末 端含有特殊官能团高分子链(以主体结构极为稳固 的聚乙二醇链为多),使用硅烷偶联剂、催化肽键等 处理手法将高分子链一端以强共价键锚定在针尖 上[92-95],则基底与高分子链"自由端"上的基团可 用于研究压力诱导的力化学反应:若"自由端"与基 底结合, 上抬针时便会出现图 15 ③ 中具有高度识别 特征的牵引力曲线,这是一种被称为蠕虫链 (wormlike chain, WLC) 的高分子链弹性响应曲线, 由于 其同时考虑了熵和焓对链弹性的贡献,是一种被广 为接受的分子链模型[96-98]. 若已知基底与"自由 端"基团在一般共存的情况下不自发反应,那么便 可认为是压力导致了两者的结合;对蠕虫链的特征 参数(链轮廓长度、持续长度)提取计算,若其符合 单链特征便可以判定这是一个单分子事件,进而使 用力加载速率等构建相应的动力学模型[99,100].

若要研究拉力对特定化学键的影响,则可以将 该化学键预先合成在高分子链内部,另外设计一对 高反应活性、产物稳固的化学体系分别作为基底和 "自由端",这样在抬针过程中待研究的化学键将会 是针尖-高分子链-基底这一整体结构中键强度最低 的部分,便于调控 AFM 的操作参数.值得注意的 是,悬臂通过激光反射路径来测量受力形变,不仅 测量与基底相压时的压力形变,还可以测量受到高 分子链牵引时的拉力形变.这意味着可以在分子链 断裂前控制拉力的大小,设计拉伸只改变分子链的 部分结构而不至完全断裂的反应体系<sup>[78]</sup>.这样的 设计思路不仅着眼于某个化学键的强弱,整合了多 个力响应分子的高分子链在特定操控下还可选择 性地活化特定的力响应结构,因此在多个交叉领域 具有良好的应用前景.

#### 3.4 力化学与 DPN 的结合

目前学界只有少量的研究组展开了一些利用 机械作用直接促进化学反应进行的压印工作<sup>[101]</sup>. 在依靠力化学原理进行书写时, DPN 墨料的输运 的第3步——沉积到基底表面的自组装将可被针 尖机械力作用所取代, 书写的分辨率将完全与探针 针尖的尺寸相绑定, 不必担心墨料有溢出、扩散的 污染, 有望实现高精度的图案打印. 当然另一方面, 可供力化学打印使用的反应体系仍需要更多的 探索.

2013年, Braunschweig 课题组<sup>[102]</sup>利用机械 力促进了 Diels-Alder 反应,成功使环戊二烯在石 墨烯表层连续加成形成堆叠.紧接着在 2014年, 此课题组同样利用力化学书写实现了叠氮和炔的 点击成环反应 (见图 16(b))<sup>[103]</sup>.在这两项工作中使 用的都是软针尖的 PPL,针尖的印记已经达到微 米级<sup>[104]</sup>(见图 16(a)).需要注意到的是,力化学书 写时针尖需要与基底紧密接触,当针尖逼近基底时 若墨料小分子没有吸附聚集到针尖下压的点位,则 反应的通量将非常低,因此需要更粗大的针尖缓慢 靠近基底才能维持两者之间墨料小分子的数量,且 在原点重复若干次压印才容易得到好的效果.

当然,一个可行的升级方案是,选取具有一定 非特异性吸附能力的墨料分子,使其自然聚集在针 尖或基板的表面维持浓度, 机械挤压过程将引发墨 料与基底的结合,在力化学书写结束后只需设计冲 洗溶剂以消除非特异性吸附,便能在基底上留下明 显的力化学反应痕迹.或者设计一种具有两个官能 团的墨料复合体,其中一个官能团可以与修饰后的 针尖建立可逆的非共价链接,另一个则在机械力介 导下与基底形成不可逆的强共价键,在这一典型的 力响应结构中墨料分子将倾向于使弱键先断裂从 而以强键固定在基底上.如此甚至可以直接在完全 液相的溶剂环境内进行实验而不必反复给针尖上 墨水,因为非共价键的形成就是"蘸墨"的过程,力 化学的独特反应体系可以保证未被针尖施加机械 作用的基底不会与溶剂内的墨水小分子反应,因而 可以使用更尖锐的针尖进行快速高分辨书写.

除去压力直接介导的各类化学反应, 刮擦效应 作为一类能有效破坏分子结构的机械作用同样具 备与 DPN 相结合的潜质. 利用硬质针尖与基底接 触时的刮擦机械力, 蘸笔纳米置换刻印术 (dip-pen nanodisplacement lithography, DNL) 被开发出来. Zheng 教授团队<sup>[105]</sup> 认识到, 表面已生成致密单分子膜的基底在被针尖以强接触力扫描时其单分子层将被机械作用所剥离, 若墨水内含有的是原单分子层的单体则被破坏的位点将随之填充修复; 但若墨料是另一种可在基底上完成自组装的分子,



图 16 (a)使用聚合物笔阵列蘸墨,将含炔的墨水打印到 修饰有叠氮的基板; (b)在针尖碰撞基底的位置,机械挤压 作用会介导叠氮与炔的合成反应(Huisgen反应),而未碰 撞的位置上则不会发生该反应; (c)在不同挤压时间及挤 压压力下,力致 PPL加工得到的微纳图案在荧光染色后 的图像<sup>[103]</sup>

Fig. 16. Schematic presentation of Alkyne-Azide "printing" by polymer pen nanolithography: (a) Polymer pen arrays are dipped with alkyne solution and substrate is modified with azide molecules; (b) addition reaction can only be triggered by mechanical force, the substrate part away from contact is reaction-forbidden; (c) fluorescent images of  $2 \times$ 3 dot arrays of 1 printed at different time (0, 60, 180, 300, 420, 600 s) and pressure (0.29, 0.32, 0.34, 0.37, 0.39, 0.42 MPa)<sup>[103]</sup>. 则该分子将占据基底上被暴露的位点,实现扫描路 径上单分子层的局部改性,如图 17 所示.

金质基底预先经过 16-巯基十六烷基酸 (16mercaptohexadecanoic acid, MHA) 处理, 通过金-硫键构建了致密的 MHA 单分子层. 如图 17(a) 所 示,此时将 AFM 针尖与基底的扫描接触力增高到 10 nN 以上, 施加很强的刮擦机械作用, 扫描路径 上的金-硫键将因此被打断,致使 MHA 分子被剥 离基底并稀释到墨水内.紧接着,墨料分子溴代异 丙酰氧基十一烷基硫醇 (ω-mercaptoundecyl bromoisobutyrate, MUDBr) 将与暴露的金基底形成新 的金-硫键并稳定,这一剥离-生长过程被称为纳米 置换 (nanodisplacement). MUDBr 作为一种卓越 的表面引发原子转移自由基聚合 (surface-initiated atomic transfer radical polymerization, SI-ATRP) 引发剂,可在原扫描路径上进一步引发聚合反应从 而生成聚合物刷 (polymer brushes). 通过调节扫 描时针尖压力的大小、引发剂墨水的浓度或构成、 聚合物刷的单体种类等可以进一步控制聚合物刷 的物化性质. Chen 的团队<sup>[106]</sup> 更是受到传统光刻 术制造 3D 纳米结构的启发, 以多针尖阵列在复合 金基底上使用 DNL 技术生长了 PMMA 聚合物刷, 利用聚合物刷的化学耐受性, 刻蚀制造了宽度为 70 nm 的立体纳米图案, 如图 18 所示<sup>[107]</sup>.

需要注意到,在其他 DPN 衍生技术中针尖的 主要功能是黏附墨水、维持弯月面,无法直接参与 到墨料在基底表面的自组装.但在以机械作用为主 导的 DNL 技术中,针尖是能量的直接施与者,只 有在针尖与基底紧密接触的位点才有发生力化学 反应的可能,研究者们由 AFM 对探针的精密操控 在被单分子层覆盖的基底上破坏自组装连接、刻写 特定的纳米图案,在未接触的位点单分子层则起到 了屏蔽墨料分子的作用.虽然这一力化学过程并不 直接介导聚合引发剂结合基底的反应,但 DNL 制 造的纳米图案精细度能够与针尖的大小直接绑定 正是源于针尖与基底的刮擦机械作用.



图 17 (a) DNL 流程示意图; (b), (c) DNL 制备的 MUDBr 纳米结构的 LFM 图像, 前者在边长 2 μm 的刮擦图像中保持了加工结构的均匀, 后者使用了单次、1000 nN 的压力来对每个点位施加机械作用, 得到单点位特征直径仅为 25 nm 的成规模的纳米点阵<sup>[105]</sup> Fig. 17. (a) Schematic illustration of the fabrication of polymer brushes by DNL; (b) LFM image of a MUDBr square written by DNL; (c) MUDBr nanodots made by DNL at constant tip-substrate contact force (1000 nN), but different tip-substrate contact time. Each dot is made by indenting the tip onto the MHA-Au one at a time<sup>[105]</sup>.



图 18 (a) 利用 DNL 制作抗刻蚀的 PMMA 聚合物刷,进 而刻蚀金纳米点阵的流程示意;(b) 对制成的金纳米结构 的 AFM 扫描图像;(c) 对大规模金纳米结构点阵的 SEM 扫描图像<sup>[107]</sup>

Fig. 18. (a) Schematic of the fabrication of Au nanostructures by parallel DNL, SI-ATRP, and wet-chemical etching;
(b) AFM topography of the resulting Au structures;
(c) SEM image of the fabricated Au nanorod arrays<sup>[107]</sup>.

有趣的是,力化学领域有一系列可产生自由基的反应体系,也许可以越过纳米置换 SI-ATRP 引发剂的步骤直接产生聚合物.Kubota 等<sup>[66]</sup>的球磨实验等已经证明了通过压电材料,机械能量可转化为自由基从而诱发合成反应,那么以聚合物单体为墨料、压电材料构成基底或针尖的 DPN 衍生体系将会是极具可能性的研究方向;Piermattei 等<sup>[84]</sup>的工作则指出,某些金属离子络合物在拉伸致解离后,端基具有诱发聚合的活性,这在超声实验及后续的聚合催化实验中得到了验证.以AFM 等工具为手段,探寻这些机械作用致化学反应的体系在单分子层面的表现,进而与 DPN 技术相结合,这将开拓一片充满机遇与挑战的全新领域.

4 DPN 诸衍生技术的比较与局限性

在经典 DPN 技术中, 刻写纳米图案的高操控 性与高精细度经由 AFM 操控的针尖来实现, 单次 加工的极限尺寸已可达到 30 nm<sup>[10]</sup>. 基于 AFM 针尖 开发的数种 DPN 衍生技术, 通过对墨料转移及与 基底结合的物理化学设计,包括加热悬臂的 t-DPN,磷脂预自组装的 lipid-DPN,纳米级电化学 池的 e-DPN, 针尖预置化学催化功能的多种 DPN 衍生体系,以及机械刮擦效应主导的 DNL 技术, 其加工得到的纳米结构都可达到 200 nm 及以下, 各自的化学体系也赋予了它们不同的特点 (见表 2). 然而它们共同的不足便是单针尖限制纳米制造的 规模与通量. P-DPN 技术利用集成大量针尖的阵 列一定程度上解决了这一问题,但是生产陶瓷针尖 的复杂刻蚀工艺将成本问题进一步放大,限制了 p-DPN 在大规模制造中的应用. 为了生产低廉、成 规模的针尖阵列,利用模板批量成型聚合物软针尖 的 PPL 技术面世, 遗憾的是软针尖的受压形变将 降低纳米加工的精细度,聚合物针尖普遍的化学惰 性使得许多成熟的化学体系无法应用于 PPL 技 术. 一个可行的改进方案是在软质弹性针体上使用 硬质的硅制造针尖,称为HSL (hard-tip, soft-spring lithography),虽然再度使得针尖的制备复杂化,但 可制得单个直径为 22 nm 针尖阵列, 可用于规模 化加工特征半径小于 50 nm 的纳米结构<sup>[108]</sup>. 另外 一批研究者[104] 选择使用高折射率的透光材料替 换 PPL 的弹性针尖, 利用光化学调节墨水的溶液 构成,甚至脱离"蘸墨"的思路,将每个针尖都转化 为单独的传统光刻式的光学元件,循此开发出了光 東笔刻印术 (beam pen lithography, BPL)<sup>[109-111]</sup>.

作为一种独特的纳米加工技术, DPN 与传统 的光刻术 (photolithography) 在原理上有着很大 的区别.光刻术利用光栅突破了光学衍射限制,可 以在特定区域刻蚀加工特征尺度不足 100 nm 的 精密结构[112,113]. 当然, 不论是以极紫外为代表的 光学光刻还是电子束光刻,束流的曝光邻近效应限 制了光刻纳米结构的精细度[114],进而要求了对抗 刻蚀剂的慎重选择且需要极长的曝光时间.而 DPN 及其衍生技术的加工尺度则直接取决于针尖 的直径,一般在 20-150 nm 间订制可选,聚合物 笔的直径则可达到 50 µm;考虑到大部分 DPN 类 技术依靠的是墨料与基底的快速自组装,对单个点 位的加工时间仅需数秒,甚至可以让针尖以 μm/s的速度移动"书写". 这当然也带来了一定的 不足,包括墨水溢出扫描路径时的扩散污染以及长 时间书写后墨料浓度降低致使纳米结构不均匀. 这 时,以机械作用为主导的 DNL 技术便展现了其优势,

Table 2. The fabrication scales, advantages, and initiations among all derivatives of DPN.				
纳米加工技术	加工尺度	技术优势	技术局限性	
DPN	30—100 nm	快速书写; 高操控性	低通量,低规模	
t-DPN	$100~\mathrm{nm}{}10~\mu\mathrm{m}$	可使用常温固态的墨料;升温加速反应; 加工尺度一定程度上受温度调节	墨料易扩散污染基底	
Lipid-DPN	$200{-}500~\mathrm{nm}$	磷脂预自组装可形成多层堆叠的立体结构	较难通过针尖控制纳米结构的形态	
e-DPN	$30{-}100~\mathrm{nm}$	可用于金属离子电镀、局部电改性	针尖电极的产物影响操控性	
金属、生物催 化DPN	$80 {} 150~\rm{nm}$	催化加工生物软材料的纳米结构	硬质陶瓷针尖易对软材料产生机械破坏	
p-DPN	$40{-}100~\mathrm{nm}$	多针尖, 大规模高通量纳米加工	成本昂贵	
PPL	$200~\mathrm{nm}{-}50~\mu\mathrm{m}$	低成本大规模纳米加工	难以对针尖进行化学修饰; 弹性针尖受力大幅形变	
HSL	$50 \ \mathrm{nm}$	尖端坚固不形变、精细度较高的大 规模聚合物笔纳米加工	针尖制造流程复杂	
DNL	$2575~\mathrm{nm}$	可控高精细度;无扩散污染;与三维刻蚀结合	针尖成本高、长时间受大机械力易损耗;适用的 化学体系不多,待进一步开发	

表 2 不同 DPN 衍生技术的加工尺度、技术优势与局限性

ble 2 The fabrication scales, adventarias, and limitations among all derivatives of DPN

由于"无力不反应"的特性, DNL 可以在大体积的 液相墨水中工作而不用担心扫描轨迹以外的基底 与墨料发生组装, 解决了墨料不足及基底污染的问 题; 另一方面, DNL 的后续 SI-ATRP 加工操作可 以在基底表面生长出抗化学刻蚀的聚合物刷, 进而 展现出与传统光刻术相近的三维纳米结构制造 特性.

# 5 总 结

DPN 技术诞生至今已经历了二十余年的发 展,逐步发展为了一类灵活可靠的分子印刷工具, 得益于 AFM 系统的高精密性, 可以在各类基底上 制备 50 nm 尺度的精细图案. 研究者们更是创造 性地开发出的 p-DPN、PPL 技术, 兼具高分辨率、 大规模高通量、材料柔性与低成本,为复杂的混合 式书写提供技术支持,真正实现了工业化纳米图案 制造.与此同时,电化学、热化学、催化"点击"、生 物催化等数个反应体系得益于 DPN 的发展, 与之 结合产生了多种衍生技术,从而在相应领域开拓了 更广阔的应用前景, DPN 技术本身也可以成为在 纳米尺度研究这些反应体系的有力手段. 与此同 时,以高速球磨、流体拉伸、超声振荡、单分子力谱 等为代表的力化学研究方法已日趋成熟,机械作用 在高分子聚合、生物力学、软物质物理、力响应元 件等诸多交叉领域也证明了自己的研究价值,受到 了广泛的关注. 随着越来越多的研究者尝试将力化 学与 DPN 结合到一起, 以 DNL 为代表的新技术 已展现了它高超的精细度、操控性与便捷性.

DPN 衍生技术与力化学研究都正处于蓬勃的 发展期,可以预见的是,作为连接两者的重要桥梁, 探针相关的工艺与技术将是未来发展的重点,以机 械作用为主导的 DNL 技术已经可以刻印 25 nm 尺度的纳米图案,考虑到书写的分辨率直接取决于 硬质针尖的大小,突破当前的材料极限、制造更细 小而不失坚固的针尖将会进一步提升纳米刻印术 的精细度,规模化、低成本的耐用硬质探针也同样 具有价值;同时,聚合物软笔尖的尺寸虽高于硬质 陶瓷针尖且难于进行表层化学修饰,但它们也可以 把大体积转化为优势,通过在内部集成多阀微管以 切换多种墨水,实现复杂纳米结构的原位书写,甚 至可能实现有别于 2D 图案刻蚀处理为 3D 结构 的、真正的纳米 3D 打印. 另一方面, 对不同墨料体 系的认知也需要更多的研究进行推进, 传统 DPN 技术需要建立起更深入完备的液体转移动力学模 型以确保相应书写内容分辨率的可控性,在与力化 学相结合后则要考量墨料中力催化、力响应结构等 的反应体系设计. 随着 DPN 相关技术与力化学研 究的协同发展,低成本、高通用、易于操控可重复 的刻印术将于不远的将来被开发出来,成为纳米制 造、界面科学、生物力学、软物质聚合物等诸多领 域的研究人员的得力工具.

#### 参考文献

- [1] Bouchiat V, Esteve D 1996 Appl. Phys. Lett. 69 3098
- [2] He H, Li C, Wang J, Zhang H, Liu Z 1997 Acta Phys.-Chim. Sin. 13 293
- [3] Shi J, Chen J, Cremer P S 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 2718

- [4] Liu G Q, Chen L N, Liu J, Qiu M, Xie Z, Chang J, Zhang Y K, Li P, Lei D Y, Zheng Z J 2018 Adv. Mater. 30 1801772
- [5] Xie X N, Deng M, Xu H, Yang S W, Qi D C, Gao X Y, Chung H J, Sow C H, Tan V B C, Wee A T S 2006 J. Am. Chem. Soc. 128 2738
- [6] Nie Z, Kumacheva E 2008 Nat. Mater. 7 277
- [7] Yan Y, Geng Y, Hu Z 2015 Int. J. Mach. Tool. Manu. 99 1
  [8] Jaschke M, Butt H J, Manne S, Gaub H E, Hasemann O,
- Krimphove F, Wolff E K 1996 *Biosens. Bioelectron.* 11 601[9] Jaschke M, Butt H J 1995 *Langmuir* 11 1061
- [10] Piner R D, Zhu J, Xu F, Hong S, Mirkin C A 1999 Science 283 661
- [11] Zhang H, Elghanian R, Amro N A, Disawal S, Eby R 2004 Nano Lett. 4 1649
- [12] Lu G, Chen Y, Li B, Zhou X, Xue C, Ma J, Boey F Y C, Zhang H 2009 J. Phys. Chem. C 113 4184
- [13] Li B, Goh C F, Zhou X, Lu G, Tantang H, Chen Y, Xue C, Boey F Y C, Zhang H 2008 Adv. Mater. 20 4873
- [14] Li B, Lu G, Zhou X, Cao X, Zhang H 2009 Langmuir Acs. J. Surf. Coll. 25 10455
- [15] Sheehan P, Whitman L, King W, Nelson B 2004 Appl. Phys. Lett. 85 1589
- [16] Maynor B W, Li J, Lu C, Liu J 2004 J. Am. Chem. Soc. 126 6409
- [17] Wang J, Kouznetsova T B, Craig S L 2015 J. Am. Chem.Soc. 137 11554
- [18] Mason T J, Lorimer J P 2002 Appl. Sonochem. 9 885
- [19] Dudko O K, Hummer G, Szabo A 2008 Proc. Nat. Aca. USA 105 15755
- [20] Wang J, Kouznetsova T B, Niu Z, Ong M T, Klukovich H M, Rheingold A L, Martinez T J, Craig S L 2015 Nat. Chem. 7 323
- [21] Akbulatov S, Tian Y, Huang Z, Kucharski T J, Yang Q-Z, Boulatov R 2017 Science 357 299
- [22] Brown K A, Eichelsdoerfer D J, Liao X, He S, Mirkin C A 2014 Front. Phys. 9 385
- [23] Saha S K, Culpepper M L 2010 J. Phys. Chem. C 114 15364
- [24] Urtizberea A, Hirtz M, Fuchs H 2015 Nanofabrication 2 43
- [25] Sheehan P E, Whitman L J 2002 Phys. Rev. Lett. 88 156104
- [26] Weeks B L, Noy A, Miller A E, De Yoreo J J 2002 Phys. Rev. Lett. 88 255505
- [27] Jang J, Schatz G C, Ratner M A 2003 Phys. Rev. Lett. 90 156104
- [28] Jang J, Schatz G C, Ratner M A 2004 Phys. Rev. Lett. 92 085504
- [29] O'Connell C D, Higgins M J, Marusic D, Moulton S E, Wallace G G 2014 Langmuir Acs.Surf. Coll. 30 2712
- [30] Eichelsdoerfer D J, Brown K A, Mirkin C A 2014 Soft Matter. 10 5603
- [31] Liu G L, Zhou Y, Banga R S, Boya R, Brown K A, Chipre A J, Nguyen S T, Mirkin C A 2013 Chem. Sci. 4 2093
- [32] Hirtz M, Corso R, Sekula-Neuner S, Fuchs H 2011 Langmuir Acs J. Surf. Coll. 27 11605
- [33] Hirtz M, Oikonomou A, Georgiou T, Fuchs H, Vijayaraghavan A 2013 Nat. Commun. 4 2591
- [34] Gavutis M, Navikas V, Rakickas T, Vaitekonis S, Valiokas R 2016 J. Micromech. Microeng. 26 025016
- [35] Willems N, Urtizberea A, Verre A F, Iliut M, Lelimousin M, Hirtz M, Vijayaraghavan A, Sansom M S P 2017 Acs Nano 11 1613
- [36] Nelson B A, King W P, Laracuente A R, Sheehan P E, Whitman L J 2006 Appl. Phys. Lett. 88 033104
- [37] Chung S, Felts J R, Wang D, King W P, Yoreo J J D 2011

Appl. Phys. Lett. 99 193101

- [38] Felts J R, Somnath S, Ewoldt R H, King W P 2012 Nanotechnology 23 215301
- [39] Szoszkiewicz R, Okada T, Jones S C, Li T D, King W P, Marder S R, Riedo E 2007 Nano Lett. 7 1064
- [40] Hong S H, Mirkin C A 2000 Science 288 1808
- [41] Salaita K, Lee S W, Wang X F, Huang L, Dellinger T M, Liu C, Mirkin C A 2005 Small 1 940
- [42] Salaita K, Wang Y, Fragala J, Vega R A, Liu C, Mirkin C A 2006 Angew. Chem. Int. Ed. 45 7220
- [43] Hong S H, Zhu J, Mirkin C A 1999 Science 286 523
- [44] Huo F W, Zheng Z J, Zheng G F, Giam L R, Zhang H, Mirkin C A 2008 Science 321 1658
- [45] Liao X, Braunschweig A B, Mirkin C A 2010 Nano Lett. 10 1335
- [46] Noh H, Jung G E, Kim S, Yun S H, Jo A, Kahng S J, Cho N J, Cho S J 2015 *Small* 11 4526
- [47] Wang S, Hosford J, Heath W P, Wong L S 2015 RSC Adv. 5 61402
- [48] Xie Z, Shen Y D, Zhou X C, Yang Y, Tang Q, Miao Q, Su J, Wu H K, Zheng Z J 2012 Small 8 2664
- [49] Li Y, Maynor B W, Liu J 2001 J. Am. Chem. Soc. 123 2105
- [50] Maynor B W, Filocamo S F, Grinstaff M W, Liu J 2002 J. Am. Chem. Soc. 124 522
- [51] Xue B, Wang H, Qin M, Cao Y, Wang W 2015 Acta Phys. Sin. 64 098702
- [52] Agarwal G, Naik R R, Stone M O 2003 J. Am. Chem. Soc. 125 7408
- [53] Carnally S A M, Wong L S 2014 Nanoscale 6 4998
- [54] Riemenschneider L, Blank S, Radmacher M 2004 Nano Lett.
   5 1643
- [55] Luo X, Pedrosa V A, Wang J 2010 Chem. -A Eur. J. 15 5191
- [56] Hosford J, Valles M, Krainer F W, Glieder A, Wong L S 2018 Nanoscale 10 7185
- [57] Balá P 2003 Int. J. Miner. Process. 72 341
- [58] Melville H W, Murray A J R 1950 Transactions of the Faraday Society 46 996
- [59] Porter R S, Johnson J F 1959 J. Phys. Chem. 63 202
- [60] Keller A, Odell J A 1985 Colloid and Polymer Science 263 181
- [61] Odell J A, Keller A 1986 J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. 24 1889
- [62] Toda F 1996 Cheminform 27 480
- [63] Zang H J, Li Z M, Wang B L 2003 Chin. J. Org. Chem. 10
  18 (in Chinese) [臧洪俊, 李正名, 王宝雷 2003 有机化学 10
  18]
- [64] Xin X Q, Zhou Y M, Niu Y G 2010 Low Temperature Solid Phase Chemical Reaction (Beijing: Higher Education Press) pp195–197, 206–207(in Chinese) [忻新泉,周益明,牛云垠 2010 低热固相化学反应(北京:高等教育出版社)第 195—197, 206—207页]
- [65] Crossey K, Cunningham R N, Redpath P, Migaud M E 2015 RSC Adv. 5 58116
- [66] Kubota K, Pang Y, Miura A, Ito H 2019 Science 366 1500
- [67] Yang Z, Yang H J, Yang H S 2018 Food Hydrocoll. 75 164
- [68] Wool R P 2006 CR Chim. 9 25
- [69] Jenkins A 2004 Contemporary Polymer Chemistry (3rd Ed.) (Upper Saddle River, NJ, USA) ppxviii + 814
- [70] Brantley J N, Wiggins K M, Bielawski C W 2013 Poly. Int. 62 2
- [71] Wiggins K M, Brantley J N, Bielawski C W 2013 Chem. Soc. Rev. 42 7130
- [72] Schoon V T G F, Rieber G 1972 Macromol. Mater. Eng. 23

43

- [73] Doulah M S 1978 J. Appl. Polym. Sci. 22 1735
- [74] Encina M V, Lissi E, Sarasúa M, Gargallo L, Radic D 1980 J. Poly. Sci. 18 757
- [75] Nguyen T Q, Liang Q Z, Kausch H H 1997 Polymer 38 3783
- [76] Hickenboth C R, Moore J S, White S R, Sottos N R, Baudry J, Wilson S R 2007 Nature 446 423
- [77] Vijayalakshmi S P, Madras G 2005 Polym. Degrad. Stabil. 90 116
- [78] Huang W, Wu X, Gao X, Yu Y, Lei H, Zhu Z, Shi Y, Chen Y, Qin M, Wang W, Cao Y 2019 Nat. Chem. 11 310
- [79] Zhang W, Zhang X 2003 Prog. Polym. Sci. 28 1271
- [80] Beyer M K, Clausen-Schaumann H 2005 Chem. Rev. 105 2921
- [81] Neuman K C, Nagy A 2008 Nat. Methods 5 491
- [82] Zhou H T, Gao X, Zheng P, Qin M, Cao Y, Wang W 2016 Acta Phys. Sin. 65 188703
- [83] Boulatov R 2015 Polymer Mechanochemistry (Switzerland: Springer International Publishing) pp2–12
- [84] Piermattei A, Karthikeyan S, Sijbesma R P 2009 Nat. Chem. 1 133
- [85] Lenhardt J M, Ong R T, Choe R, Evenhuis R R, Martinez R J, Craig R L 2010 Science 329 1057
- [86] Li J, Nagamani C, Moore J S 2015 Accounts Chem. Res. 48 2181
- [87] Chen Z X, Mercer J A M, Zhu X L, Romaniuk J A H, Pfattner R, Cegelski L, Martinez T J, Burns N Z, Xia Y 2017 Science 357 475
- [88] Garcia-Manyes S, Beedle A E M 2017 Nat. Rev. Chem. 1 16
- [89] Yan H, Yang F, Pan D, Lin Y, Hohman J N, Solis-Ibarra D, Li F H, Dahl J E P, Carlson R M K, Tkachenko B A, Fokin A A, Schreiner P R, Galli G, Mao W L, Shen Z X, Melosh N A 2018 Nature 554 505
- [90] Wang Y J, Dong X, Tang X Y, Zheng H Y, Li K, Lin X H, Fang L M, Sun G A, Chen X P, Xie L, Bull C L, Funnell N P, Hattori T, Sano-Furukawa A, Chen J H, Hensley D K, Cody G D, Ren Y, Lee H H, Mao H K 2019 Angew. Chem. Int. Ed. 58 1468
- [91] Sun J M, Dong X, Wang Y J, Li K, Zheng H Y, Wang L J, Cody G D, Tulk C A, Molaison J J, Lin X H, Meng Y F, Jin C Q, Mao H K 2017 Angew. Chem.Int. Ed. 56 6553

- [92] Bensimon D, Simon A J, Croquette V V, Bensimon A 1995 *Phys. Rev. Lett.* 74 4754
- [93] Clausen-Schaumann H, Rief M, Tolksdorf C, Gaub H E 2000 Biophys. J. 78 1997
- [94] Grandbois M 1999 Science **283** 1727
- [95] Zou S, Schnherr H, Vancso G J 2005 Angew. Chem. Int. Ed. 44 956
- [96] Cao Y I, Hongbin L I 2007 Nat. Mater. 6 109
- [97] Ortiz C, Hadziioannou G 1999 Macromolecules 32 780
- [98] Senden T J, Meglio J M D, Auroy P 1998 EPJ B 3 211
- [99] Serpe M J, Kersey F R, Whitehead J R, Wilson S M, Clark R L, Craig S L 2008 J. Phys. Chem. C 112 19163
- [100] Li P F, Yi C, Meng Q, Wei W 2017 Acta Phys. Sin. 66 196201
- [101] Liu X, Carbonell C, Braunschweig A B 2016 Chem. Soc. Rev. 45 6289
- [102] Bian S, Scott A M, Cao Y, Liang Y, Osuna S, Houk K N, Braunschweig A B 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 9240
- [103] Han X, Bian S, Liang Y, Houk K N, Braunschweig A B 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 10553
- [104] Carbonell C, Braunschweig A B 2017 Accounts Chem. Res. 50 190
- [105] Liu X, Li Y, Zheng Z 2010 Nanoscale 2 2614
- [106] Zhou X C, Wang X L, Shen Y D, Xie Z, Zheng Z J 2011 Angew. Chem. Int. Edit. 50 6506
- [107] Chen L, Wei X, Zhou X, Xie Z, Li K, Ruan Q, Chen C, Wang J, Mirkin C A, Zheng Z 2017 *Small* 13 1702003
- [108] Shim W, Braunschweig A B, Liao X, Chai J, Lim J K, Zheng G, Mirkin C A 2011 Nature 469 516
- [109] Liao X, Huang Y K, Mirkin C A, Dravid V P 2017 Acs Nano 11 4439
- [110] Hasan M N, Lee Y C 2015 Optics Express 23 4494
- [111] Xie Z, Gordlichuk P, Lin Q Y, Meckes B, Chen P C, Sun L, Du J S, Zhu J, Liu Y, Dravid V P, Mirkin C A 2017 Acs Nano 11 8231
- [112] Mironov A E, Kim J, Huang Y, Steinforth A W, Sievers D J, Eden J G 2020 Nanoscale 12 16796
- [113] Hoelz K, Schaudy E, Lietard J, Somoza M M 2019 Nat. Commun. 10 3805
- [114] Wang Y, Pan J A, Wu H, Talapin D V 2019 Acs Nano 13 13917

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Evolution from dip-pen nanolithography to mechanochemical printing<sup>\*</sup>

Yu Yi-Fei Cao Yi<sup>†</sup>

(National Laboratory of Solid Structure, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 201193, China)
 (Received 16 September 2020; revised manuscript received 22 October 2020)

#### Abstract

As a unique nanomanipulation and nanofabrication tool, dip-pen nanolithography (DPN) has enjoyed great success in the past two decades. The DPN can be used to create molecular patterns with nanoscale precision on a variety of substrates with different chemistry properties. Since its advent, the DPN has been steadily improved in the sense of applicable inks, fabrication throughput, and new printing chemistry. Among these developments, mechanical force induced mechanochemistry is of special interest.

In this review, we introduce the physical principles behind the DPN technique. We highlight the development of DPN for writing with various types of "inks", including small molecules, viscous polymer solutions, lipids, and biomolecules, especially, the development of thermal-DPN allowing printing with inks that are usually in solid phase at room temperature. Next, we introduce the parallel-DPN and polymer pen nanolithography. These techniques greatly speed up the fabrication speed without sacrificing the precision. We also summarize the advances in chemical reaction based DPN technologies, including electrochemical DPN, metal tip-induced catalytical DPN, and mechanochemical DPN (or mechanochemical printing). To further elaborate the mechanism behind the mechanochemical printing, we briefly review the development of mechanochemistry, including the reaction mechanism, various experimental approaches to realizing mechanochemistry at a single molecule level and indicate the potential of combining this technique with DPN to realize mechanochemical printing. We envision that with the further discovery of novel mechanophores that are suitable for mechanochemical printing, this technique can be broadly applied to nanotechnology and atomic fabrication.

Keywords: atomic force microscopy, single molecule force spectroscopy, mechanochemistry, dip-pen nanolithography

**PACS:** 42.82.Cr, 81.65.–b, 87.80.Ek, 87.64.Dz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201537

<sup>\*</sup> Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. 020414380148, 020414380138, 020414380080).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: caoyi@nju.edu.cn