

基于静电自组装的纳米粒子图案化方法

边捷¹, 满再琴¹, 张伟华¹

(1.南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210023)

摘要: 介绍了一种高分辨率的纳米粒子图案化方法。利用旋涂在导电衬底上的低表面能含氟聚合物涂层,基于静电组装技术制备了多种纳米粒子的高分辨率微纳图案,并将纳米粒子的图案转移到目标衬底表面.实验结果表明,低表面能含氟聚合物涂层的引入是这种方法成功的关键。这种方法可在多种不同材质和形状的目标衬底上实现金属,氧化物,量子点等多种不同纳米粒子的任意微纳图案制备,图案最小周期可以达到 200 纳米,最小线宽可以实现 30 纳米以下。

关键词: 静电自组装; 高分辨率微纳图案; 图案转移; 纳米粒子

中图分类号: O647

文献标识码: B

The patterning method of nanoparticles based on electrostatic self-assembly

Bian Jie¹, Man Zaiqin¹, Zhang Weihua¹

(1.College of Engineering and Applied Sciences, NanJing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A high resolution nanoparticle patterning method is introduced. Using a low surface energy fluoropolymer coating on a conductive substrate, high-resolution micro-nano patterns of various nanoparticles were prepared based on electrostatic assembly technology, and the micro-nano patterns of nanoparticles were transferred to the target substrate surface. The experimental results show that the introduction of low surface energy fluoropolymer coating is the key to the success of this method. This method can achieve arbitrary micro-nano patterns of metal, oxide, quantum dot or other different nanoparticles on the target substrate with different materials and shapes, the minimum period of the pattern can be achieved down to 200 nm, and the minimum line width can be achieved less than 30 nm

Keywords : electrostatic self-assembly; high resolution micro-nano pattern; pattern transfer; nanoparticles;

近年来,光子学,光电和生化器件的研究引起了人们广泛的兴趣。这些研究领域所涉及的材料通常无法与传统 COMS 工艺兼容,因为这些研究迫切需要一种新型的纳米图案化技术。一种可能的方案是利用化学自组装的方式将预先合成的液相功能纳米粒子确定性地组装到预定位置来自下而上地构造纳米器件^[1-3]。随着最近纳米粒子合成技术的重大进展,具有独特电、磁和光学性质的金属、半导体以及电介质纳米粒子,现在都可以高质量的批量常规生产^[4,5]。然而,到目前为止,寻找一种能够有效地将不同成分和功能的纳米粒子引入预先设计位置的组装方法仍然是一个巨大的挑战^[6,7],尽管在过去的二十年中已经提出了几种方法来解决这个问题,其中包括胶体自组装^[8,9],微接触印刷^[10,11],蘸笔纳米光刻^[12] 喷墨打印^[13],光镊技术^[14],生物分子诱导组装^[15],预定特征图案^[16]及化学改性图案组装^[17],纳米印刷术^[18-21]等等。这些方法由于受到规模小,速度慢,分辨率低,以及在纳米粒子和基板选择上缺乏灵活性等诸多限制而无法适应广泛的实际应用。具有真正纳米精度和高可扩展性的可靠、快速、多种纳米粒子组装技术仍然是迫切需要的。这样的技术将彻底改变先进纳米器件的制造工艺^[7,22]。

实现可靠的功能纳米粒子纳米图案化的困难在于纳米粒子在溶液/衬底界面上的行为十分复杂,为了精确地定位纳米粒子,它需要纳米粒子和衬底之间有一定的相互作用力。为了实现高效快速的组装,就要利用粒子-衬底之间的长程作用力来富集衬底表面的纳米粒子,还需要粒子-衬底更强的短程作用力来将纳米粒子固定在指定位置。另外,这还需要反相互作用来避免纳米粒子在不需要的区域非特异性吸附。而且,所有这些都是相互作用的。为实现高效的纳米粒子图案化,就需要仔细地优化这些相互作用力。

在这项工作中,我们提出了一种名为电场辅助表面吸附纳米印刷(Electric Field-Assisted Surface-Sorption nano-Printing, EFASP)的纳米粒子图案化方法,该方法具有高分辨率、高精度和可扩展性。作为一种添加方式的纳米制造方法,它是利用基于纳米探针针尖的高压写入工艺在氟化表面上产生纳米级的去氟化图案,而这些图案不仅可以实现静电捕获,而且与氟化区域相比,还可以产生高的局部势能,两者都有利于高效的特异性纳米粒子组装。EFASP结合了溶剂中的长程静电吸引、短程表面吸附和氟化物衬底的低表面能作用,可以在大面积上快速、并以纳米级精度来实现纳米粒子图案化,并且具有高重复性。

EFASP 工艺过程如图 1a 所示。首先利用导电原子力显微镜(AFM)尖端施加局部高电压(40-90 V),在含氟聚合物涂层(驻极体)上写入带电纳米图案。在这里,尖端局部高压还会以纳米级的精度分解含氟聚合物表面分子,从而产生可用于有效吸附纳米粒子的去氟纳米图案(图 1b, c)。然后,将纳米粒子的油相分散液滴加到衬底表面。油相分散液中的纳米粒子由于

静电吸引而富集在静电纳米图案区域附近,接着被去氟纳米图案的高表面能而吸附锚定在图案区域上。而在非图案化区域,由于氟聚合物自身的表面能很低,因此所有的纳米粒子都被溶液带走,因此不会发生非特异性吸附。

利用这种方法,我们可以在 $100 \times 800 \mu\text{m}^2$ 的区域内精确地组装钙钛矿量子点(QDs),如“南京大学”字样的光致发光(PL)图像所示。该图像由 9481 个像素组成(图 1d)。如图 1e 局部放大后的光致发光 PL、扫描电子显微镜 SEM 和原子力显微镜 AFM 图像所示,未带电区域未发现任何非特异性吸附。换句话说,错误率(即非特异性吸附和确定性组装的纳米粒子数量之比)低于 2×10^{-6} 。这种极低的错误率确保了 EFASP 是一种可靠的纳米粒子图案化技术。此外,EFASP 还具有极高的分辨率和精度。纳米粒子点阵周期的大小最小可以做到 200 纳米,即 125,000 DPI (DPI, dots per inch)。如图 1 f, g 所示,开尔文探针力显微图像(KPFM)中的组装纳米粒子之前表面电势的图像,也就是静电纳米图案与相应的组装纳米粒子后 AFM 的形貌图像,也就是纳米粒子的完全高度一致(图 1 h, i)。这种方法是非常可靠且快速的,纳米粒子组装方式可以使用再含氟聚合物表面旋转涂布油相分散液,也可以通过涂刷或浸渍分散液的方式来组装。

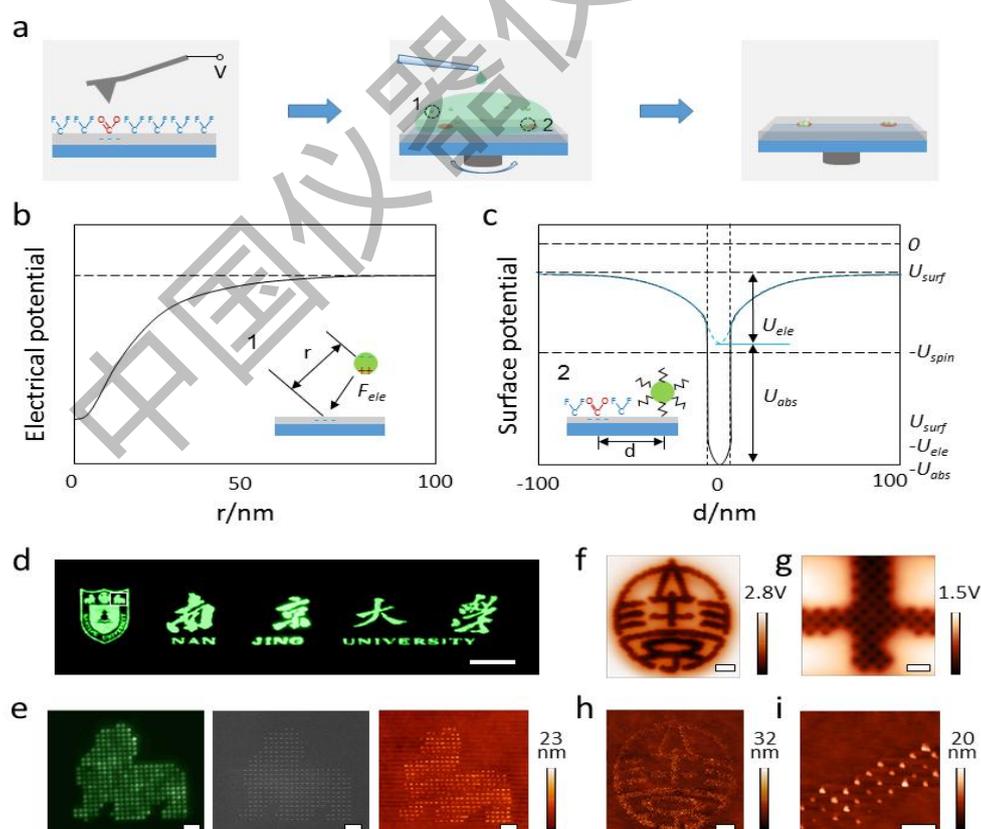
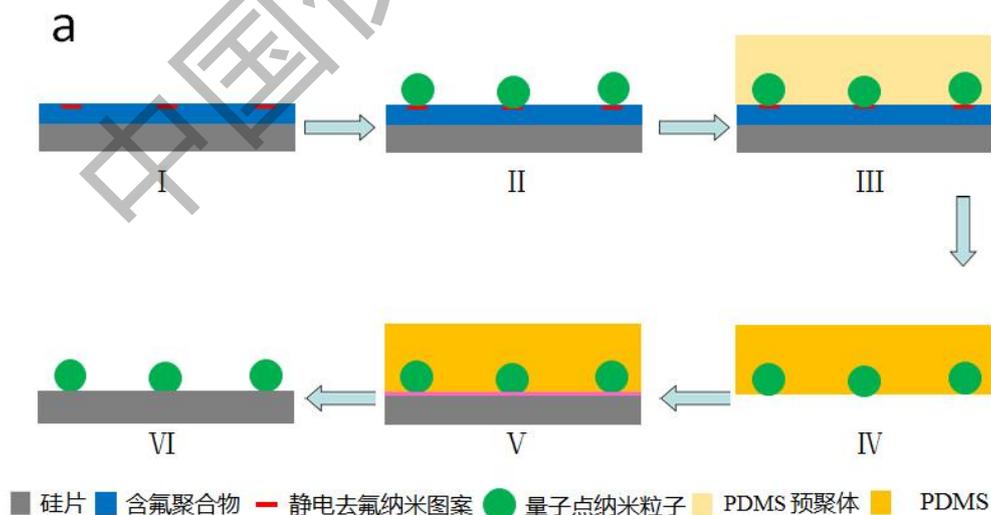


图 1 | 电场辅助表面吸附纳米印刷。 a: 电场辅助表面吸附纳米印刷工艺示意图。 b: 非极性溶剂中的捕

获电位与书写电荷中心距离的函数关系(图 a 中虚线圈 1), 电场可延伸至数百纳米, 从而产生较高的纳米粒子富集效率。c: 沿纳米图案的表面电位调制(图 a 中虚线圈 2)。通过高电压去氟引起明显的表面能调制, 提供强的短程相互作用来固定纳米粒子。d: 采用 EFASP 工艺组装铯铅溴纳米粒子 (CsPbBr_3 NPs) 获得的大规模光致发光(PL)图像, 总面积为 $100 \times 800 \mu\text{m}^2$, 像素总数为 9481, 间距为 800nm。比例尺为 $50 \mu\text{m}$ 。e: 图 d 中标记区域的高倍率 PL、扫描电子显微镜 SEM 和原子力显微镜 AFM 高度图像。比例尺为 $2 \mu\text{m}$ 。f-i: 的利用 EFASP 方法制备的极高分辨率纳米粒子阵列, 阵列周期达到 200nm (125000 DPI)。组装前的高倍率 KPFM 电位图和相应的组装纳米粒子后的 AFM 高度图(f 和 h, 比例尺为 $2 \mu\text{m}$)及其相应局部放大图(g 和 i, 比例尺为 500 nm)。

然而在实际器件制备中, 通常需要在各类目标衬底上实现纳米粒子的高分辨率图案制备。因此, 我们在静电组装的基础上, 利用含氟聚合物的低表面能特性通过接触式转移的方法将组装的量子点纳米颗粒转移到两种有代表性的目标衬底表面: 柔性的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 衬底和刚性硅衬底(如图 2a)。如图 2 b, c 所示, 静电组装的量子点纳米粒子阵列图案被很完整地转移到了 PDMS 表面。由于 PDMS 很好的柔性, 能够与经过氧气等离子处理硅片表面很好地紧密接触; 另一方面, 由于 PDMS 也具有很低的表面能以及氧气等离子处理硅片表面与量子点纳米粒子有很好的相互作用力, 因此量子点纳米粒子阵列也被很完整地转移到了硅片表面(如图 2c,d)。SEM 观测显示, 转移到硅片上纳米粒子阵列干净完整(如图 2e), 且每个点还是由多个量子点纳米粒子紧密聚集在一起(如图 2e, 插图), 说明多次转移过程很忠实地复制了量子点纳米粒子的阵列图案。



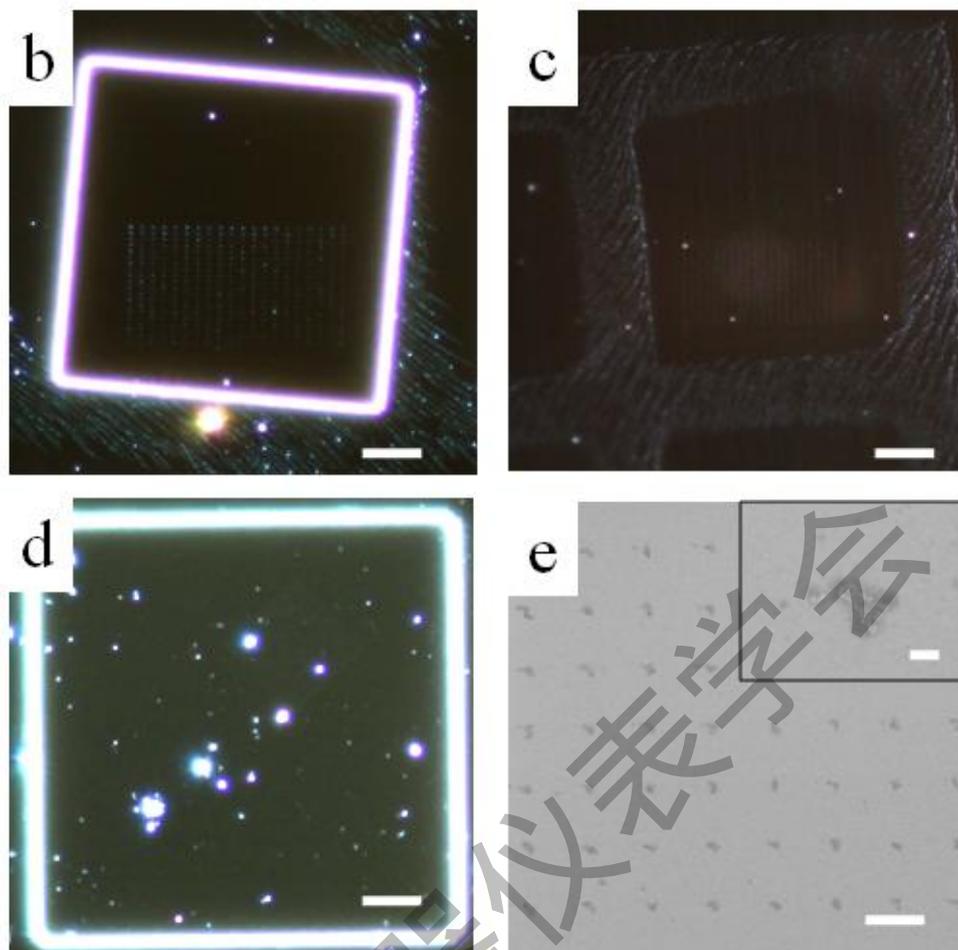


图 2 | 量子点纳米粒子静电组装及图案转移. a: 量子点纳米粒子静电组装及图案转移工艺示意图, 其中 I: 静电去氟图案书写; II: 量子点组装; III: 浇筑 PDMS 预聚体, IV: 固化并分离 PDMS, V: PDMS 贴合表面处理硅片; VI: 量子点转移到硅片. b: 组装好的量子点纳米粒子点阵暗场显微镜图, 比例尺为 10 微米. c: 转移到 PDMS 表面的量子点纳米粒子点阵暗场显微镜图, 比例尺为 15 微米. d: 转移到硅片表面的量子点纳米粒子点阵暗场显微镜图, 比例尺为 20 微米. e: 转移到硅片表面的量子点纳米粒子点阵扫描电子显微镜图, 比例尺为 1 微米; 其中插图为点阵中单个点局部放大, 比例尺为 100 纳米。

综上所述, 我们开发了一种高效、快速、可靠、高分辨率、应用广泛的新型纳米粒子图案化方法。通过调控油相分散液中纳米粒子与衬底之间的长程和短程作用力和衬底的表面能, 我们可以实现特征尺寸小于 30 nm 的纳米图案制备, 而不存在任何非特异性吸附。这种方法适用于分散在非极性溶剂 (油相溶剂) 中的多种纳米粒子, 如量子点、磁性纳米粒子、上转换荧光纳米晶体和金属纳米粒子等等。此外, 我们还证明了纳米粒子可以通过接触方式转移到具有代表性的柔性及刚性衬底表面且保持组装的纳米图案完整性和高分辨率。这种图案化方法本质上是可扩展的, 如果使用尖端阵列或大面积模具来替代 AFM 导电探针进行高电压书写, 就可以快速高效地制备超过毫米尺寸样品。我们相信这项工作为方便、灵活和

快速制造多种基于液相纳米粒子的多功能纳米器件提供了一个平台，如集成光子芯片、生物芯片和光纤传感器等等。

参考文献:

- [1]Coe S, Woo W-K, Bawendi M *et al.* Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices[J]. *Nature*, 2002, 420(6917): 800-803.
- [2]Choi J-H, Wang H, Oh S J *et al.* Exploiting the colloidal nanocrystal library to construct electronic devices[J]. *Science*, 2016, 352(6282), 205-208.
- [3]Lee J-S, Kovalenko M V, Huang J *et al.* Band-like transport, high electron mobility and high photoconductivity in all-inorganic nanocrystal arrays[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 348-352.
- [4]Yin Y, Alivisatos A P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface[J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 664-670.
- [5]Talopin D V, Lee J-S, Kovalenko M V *et al.* Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 389-458.
- [6]Begley M R, Gianola D S, Ray T R *et al.* Bridging functional nanocomposites to robust macroscale devices[J]. *Science*, 2019, 364(6447): aav4299.
- [7]von Bojnicic-Kninski C, Roman P, Edgar D *et al.* Combinatorial Particle Patterning[J]. *Advanced Function Materials*, 2017, 27(42): 1703511.
- [8]Shevchenko E V, Talopin D V, Murray C B *et al.* Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(11): 3620-3637.
- [9]Cheng Z, Russel W B, Chaikin, P M. Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals[J]. *Nature*, 1999, 401():893-895.
- [10]Xia Y, Whitesides G M. Soft Lithography[J]. *Annual Review Materials Science*, 1998, 28(1) 153-184.
- [11]Xia Y, Kim E, Zhao X M *et al.* Complex Optical Surfaces Formed by Replica Molding Against Elastomeric Masters[J]. *Science*, 1996, 273(5273):347-349.
- [12]Salaita K, Wang Y, Mirkin C A. Applications of dip-pen nanolithography[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2:145-155.

- [13]Kuang M, Wang L, Song Y. Controllable Printing Droplets for High-Resolution Patterns[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40):6950-6958.
- [14]Grier D G. A revolution in optical manipulation[J]. *Nature*, 2003, 424:810-816.
- [15]Alivisatos A P, Johnsson K P, Peng X G *et al.* Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA[J]. *Nature*, 1996, 382: 609-611.
- [16]Kraus T, Malsquin L, Schmid H *et al.* Nanoparticle printing with single-particle resolution[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2: 570-576.
- [17]Yamada T, Fukuhara K, Matsuoka K *et al.* Nanoparticle chemisorption printing technique for conductive silver patterning with submicron resolution[J]. *Nature Communications*, 2016,7:11402.
- [18]Jacobs H O, Campbell S A, Steward M G. Approaching Nanoxerography: The Use of Electrostatic Forces to Position Nanoparticles with 100 nm Scale Resolution[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(21):1553-1557.
- [19]Jacobs H O, Whitesides G M. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets[J]. *Science*, 2001, 291(5509):1763-1766.
- [20]Mesquida P, Stemmer A. Attaching Silica Nanoparticles from Suspension onto Surface Charge Patterns Generated by a Conductive Atomic Force Microscope Tip[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(18): 1395-1398 (2001).
- [21]Palleau E, Sangeetha N M, Viau G *et al.* Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5):4228-4235.
- [22]Palleau E, Ressler L. Combinatorial Particle Patterning by Nanoxerography[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(30):1801075.
- [23]Min Y, Akbulut M, Kristiansen K *et al.* The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly[J]. *Nature Materials*, 2008,7: 527-538.