中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 3 期: 455 ~ 469
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 表面分子与超分子化学专刊

扫描探针氧化刻蚀技术在微纳器件制备中的应用

田丽贤, 于曦*, 雷圣宾*, 胡文平*

天津市分子光电科学重点实验室, 天津大学理学院, 天津 300072
*通讯作者, E-mail: xi.yu@tju.edu.cn; shengbin.lei@tju.edu.cn; huwp@tju.edu.cn

收稿日期: 2018-07-05; 接受日期: 2018-08-07; 网络版发表日期: 2018-12-04
国家自然科学基金(编号: 21572157, 21773169, 51633006)、科技部国家重点专项(2016YFB0401100)和天津大学北洋青年学者计划资助项目

摘要 扫描探针刻蚀技术主要利用原子力显微镜针尖和基底间的电、机械或热相互作用进行纳米级表面的成像、操纵和修饰, 是一种简便、快速、精确的纳米结构制备技术. 其中, 扫描探针氧化刻蚀技术利用针尖与样品表面间形成的高度局域化水桥, 通过电化学反应在材料表面制备微纳尺度结构, 已被广泛用于制备纳米级功能化图案和微纳器件. 本文对扫描探针氧化刻蚀过程的机理及其影响因素, 如电压、针尖-样品间作用力、持续时间、相对湿度和扫描速度等进行了详细介绍, 总结和梳理了利用这一技术制备微纳器件方面的工作, 指出了其优点和存在的问题, 并对其未来发展进行了展望.

关键词 原子力显微镜, 扫描探针氧化刻蚀技术, 微纳器件制备

1 引言

制备尺寸更小、集成度更高的器件是现代电子工业的基本发展趋势. 自21世纪以来, 微电子工业的特征尺寸已经低于100 nm. 英特尔第5代i7处理器CPU制造工艺已经达到了14~32 nm. 为了适应器件尺寸减小的趋势, 必须开发新的微尺度结构制备方法及工艺. 当今电子工业中通常采用的微结构制备方法是基于光刻蚀的模版显影刻蚀方法. 受限于光的衍射, 更小尺度范围的刻蚀通常采用更短波长的光或粒子束, 如极紫外光刻、X射线光刻、电子束刻蚀、离子束刻蚀或者非光刻的模版复型法如纳米压印技术等. 然而, 极紫外光刻、X射线光刻、纳米压印技术中的掩模模板的制作技术难度大、制作成本高[1]; 电子束和离子束刻蚀则有速度慢、加工环境苛刻、需要高的洁净度甚至是真空环境等缺点. 因此, 开发具有高精度、低成本、工作条件温和的微尺度结构制备方法很有必要.

与光刻等刻蚀技术相比, 扫描探针刻蚀技术可以精确控制微小探针与基底间的相互作用, 形成高度局域化的反应空间. 通过控制探针与基底的位置和距离, 可精确控制横向分辨率, 从而控制微结构的尺寸. 而且其成本低, 制备过程可在普通环境条件下进行. 此外, 还可以利用扫描探针显微镜, 通过成像直接研究其产生的纳米结构. 故扫描探针显微镜在操纵原子、制备纳米尺度表面图案化进而构筑微纳器件等方面的研究快速发展起来.

扫描探针刻蚀技术可通过各种物理和化学相互作用来改变材料的表面, 如热相互作用[2~5]、电化学反应[6~8]、机械力[9~12]或墨水分子在针尖的受控沉积[13~16]等. 其中, 扫描探针氧化刻蚀技术是较有吸引

引用格式: Tian L, Yu X, Lei S, Hu W. Application of scanning probe oxidation lithography in fabrication of micro-nano devices. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 455–469, doi: 10.1360/N032018-00159

© 2018 《中国科学》杂志社

力的方法. 它主要利用针尖和基底之间的电场诱导阳极发生氧化反应, 即基底表面的官能团甚至新材料可通过氧化反应获得, 局部阳极氧化也是实现器件纳米级小型化的一种有前景的方法.

首次对局部阳极氧化的报道始于1990年. Dagata等[17]在扫描隧道显微镜(STM)针尖和样品之间施加偏压, 实现了氢封端的硅表面的局部氧化, 刻蚀分辨率达到了100 nm. 同一时间, Thundat等[18]利用STM来平滑钽表面. 二次离子质谱和X射线光电子能谱分别表明这些修饰是由表面氧化造成的. 1993年, Day和Allee[19]成功地利用导电原子力显微镜(AFM)探针对硅表面进行了选择性区域氧化. 近20多年来, 扫描探针氧化刻蚀已获得了长足的发展和完善.

扫描探针氧化刻蚀技术的主要仪器是原子力显微镜. STM主要通过电流进行反馈调节, 故其无法精确控制针尖与基底间的距离, 而且反馈电流本身也会诱导样品发生化学反应. AFM主要通过针尖与固体表面间力的改变进行反馈, 因此在制备的稳定性和可控性方面的性能优于STM, 更适合于刻蚀实验. 而且STM只能图案化导电基底, AFM不仅可图案化金属和半导体表面, 还包括聚合物在内的绝缘表面. 以上原因使得利用AFM进行局部阳极氧化纳米刻蚀成为制备原型器件的有效工具.

扫描探针氧化刻蚀技术(图1)主要基于受限的水桥空间内的氧化反应, 可对金属、半导体、自组装单层膜、二维材料和聚合物等多种材料进行纳米图案化. 原子力探针半径极小(只有几十纳米), 通过点接触或针尖在样品上的移动可使图案化的刻蚀范围从纳米级别到微米级别. 形成的氧化物的高绝缘性和抗刻蚀性可与微电子技术(如光刻、电子束刻蚀或物理刻蚀)相兼容, 工艺条件要求低, 可在普通环境条件下进行, 故图案化或器件的制备时间较短, 可在一天内完成. 因此, 局部阳极氧化扫描探针刻蚀技术成为图案化样品和制备微纳器件的一种广泛使用、可靠且通用的纳米刻蚀技术.

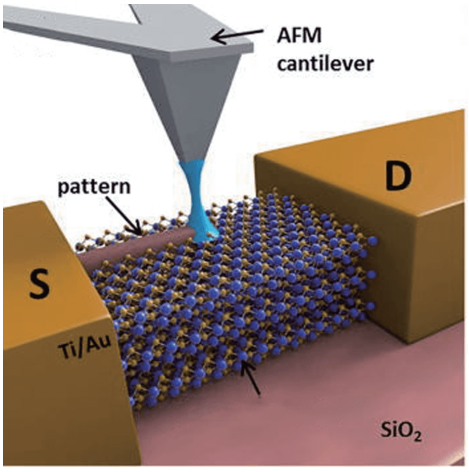


图 1 扫描探针氧化刻蚀技术示意图[20](网络版彩图)

Figure 1 A scheme of oxidation scanning probe lithography [20] (color online).

2 图案化过程的机理及其影响因素

2.1 图案化过程的机理

扫描探针局部阳极氧化刻蚀和一般的电化学阳极氧化过程相同[21]. 针尖、样品以及水桥组成了纳米级电化学电池, 如图2所示. 一般在AFM针尖和样品表面之间施加偏压(针尖相对于样品是负电压), 针尖和样品之间形成的电场会诱导空气中的水凝结于针尖和样品间, 形成水桥. 针尖作为阴极, 样品作为阳极, 针尖和样品表面之间形成的水桥充当电解质, 提供氧阴离子(OH^-和O^{2-}). 在电场的驱动下, 水桥中的氧阴离子(OH^-和O^{2-})从水桥扩散到样品表面, 使得样品表面发生氧化反应[22,23]. 这种机理最先由Cabrera和Mott[24]提出, 用于解释非常薄的金属氧化膜的电场诱导氧化, 而后Stiévenard等[25]用此机理解释扫描探针刻蚀的局部阳极氧化.

扫描探针氧化刻蚀是基于针尖和样品表面之间氧化反应的空间[26~29]来控制阳极氧化产物的大小、限定纳米图案的尺寸. 因此水桥尺寸的控制是局部阳极氧化的一个重要因素[30]. 当相对湿度为40%~50%时, 针尖和样品表面会吸附一层水分子层, 吸附在样品表面上的水分子和气体中的水分子有助于水桥的形成[31], 在10%的相对湿度下, 即使不施加偏压, 亲水性针尖和疏水性表面之间也能自发形成水桥[32]. 而一个纳米图案的过程可能涉及多个水桥的形成.

刻蚀形成的氧化物在基底上是相对基底平面同时向平面外和基底内部双向生长的, 如图2(b)所示, 即内嵌于基底的. 而一般通过AFM测量的高度是相对于基底基线亦即基底平面的, 因此报道的氧化物高度与真实的氧化物厚度不同[20,33,34]. 对于Si(100)表面, 约35%

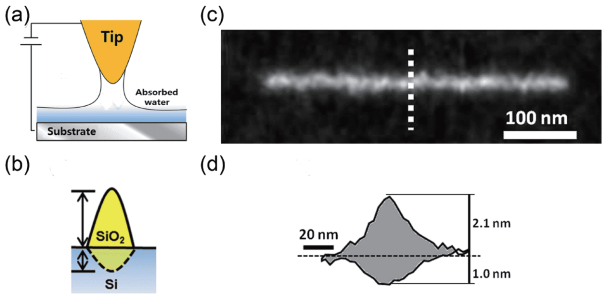


图 2　(a) 水桥的形成示意图; (b) 纳米尺度氧化物双向生长的示意图; (c) 硅表面形成的SiO_2的AFM图像; (d) HF刻蚀后所形成的SiO_2的高度分布图[33,34] (网络版彩图)

Figure 2　(a) A scheme of water bridge formation. (b) A schematic diagram of two-directional growth about nanoscale oxides. (c) AFM images of SiO_2 formed on silicon surface. (d) Height distribution of SiO_2 after HF etching [33,34] (color online).

的氧化物是低于底物基线, 即向基底内部生长的(图2(c, d))[33].

此外, 可通过电化学反应方程式来描述扫描探针氧化样品的过程. 样品作为阳极, 发生氧化反应, 水分子(或OH^-)失去电子变为氢质子, 针尖表面处发生还原反应, 主要是氢质子得到电子生成氢气. 表1列出了不同材料包括金属、半导体、自组装单层膜和二维材料各自相应的半电池反应, 如金属或半导体一般被氧化刻蚀为对应的氧化物; 烷基终端自组装单层膜的CH_3转变为羧酸(COOH).

2.2　图案化过程的影响因素

扫描探针氧化刻蚀中针尖和样品之间纳米级水桥提供氧化表面所需的氧阴离子(主要是OH^-)及形成导电通路(图2(a)). 因此水桥尺寸是非常关键的因素, 它直接决定了通过局部阳极氧化制备的纳米结构的尺寸和刻蚀分辨率[34].

电压、针尖-样品间作用力、持续时间、相对湿度和扫描速度等参数共同决定了水桥的尺寸和电化学反应, 从而决定了AFM针尖诱导氧化物图案尺寸.

2.2.1　电压

水分子的电偶极矩为6.2×10^{-30} C m (1.8 D), 极性高(相对介电常数=80). 故而可通过外部电场来控制水分子的移动. 探针针尖与样品间距离很小, 施加微弱的电压就能产生足够大的电场(10^8~10^{10} V m^{-1})[35], 从而降低水分子凝结所需的冷凝能. 在电场的诱导下, 吸附在表面上的水分子层发生极化, 并向间隙移动, 在间隙内形成水桥[36]. 故电场在水桥的形成中扮演着非常重要的作用[31].

理论和实验都表明可通过操纵电场形成水桥. Bartošík等[30]研究了水桥对针尖和样品表面之间电场分布的影响. 由于水(ε_r=81)、GaAs氧化物(ε_r=3.5)、GaAs(ε_r=13.9)的相对介电常数有显著差异, 针尖和GaAs表面之间形成的水桥会将针尖-GaAs样品空间外的等势线推到GaAs样品的天然氧化物层内, 如图3(a, b)所示. 从这方面来说, 可认为水桥是一个透镜, 它将电场集中到GaAs氧化物层, 增强了整个氧化物层中的电场, 促进了离子通过氧化层的扩散. 在接触模式和非接触模式中, 可通过悬臂偏转和针尖振幅的变化得到关于水桥的信息. 由图3(c)可知, 在接触模式下, 当对针尖施加偏压时, lift-off力随之增加, 这表明形成了水桥. 从图3(d)可看出, 在非接触模式下, 当针尖接近样品表面时, 对针尖增加偏压, 由于远程静电力的存在, 使得针尖振幅减小. 这些证实了针尖和基底之间存在长距离静电相互作用[37].

表 1　不同样品下的半电池反应

Table 1　Half cell reactions of different samples

样品	阳极发生的半电池反应	阴极发生的半电池反应
Si	$Si+4h^++2OH^-\rightarrow SiO_2+2H^+$	
GaAs	$2GaAs+12h^++6H_2O\rightarrow Ga_2O_3+As_2O_3+12H^+$	
SiC	$SiC+8h^++4OH^-\rightarrow SiO_2+4H^++CO_2$	
MoS_2	$2MoS_2+9O_2+4H_2O\rightarrow 2MoS_3+4H_2SO_4$	$2H^+(aq)+2e^-\rightarrow H_2$
WSe_2	$WSe_2+9H_2O+14h^+\rightarrow WO_3+2SeO_3^{2-}+18H^+$	
$R–CH_3$	$R–CH_3+2OH^-+2h^+\rightarrow RCOOH+2H_2$	
任意金属表面	$M+nH_2O\rightarrow MO_n+2nH^++2ne^-$	

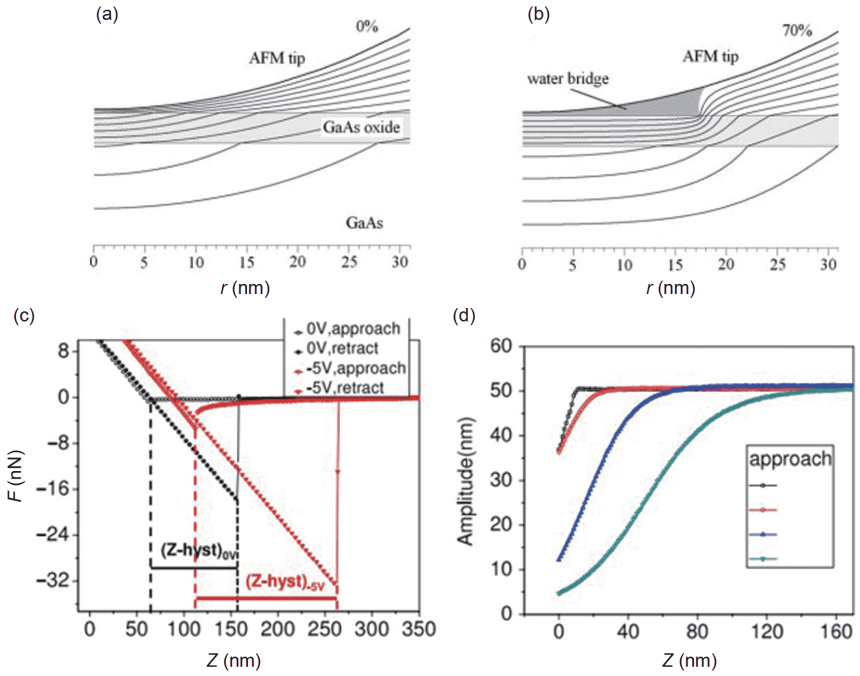


图 3 在天然GaAs氧化物层和GaAs基底上, AFM针尖附近的等势线分布图. (a) 相对湿度0%; (b) 相对湿度70%; 在电场存在下, 接触模式(c)和非接触模式(d)中对毛细力的测量[30,37](网络版彩图)

Figure 3 Equipotential distribution map near the AFM tip on natural GaAs oxide layers and GaAs substrate. (a) Relative humidity is 0%; (b) relative humidity is 70%. Measurement of capillary force in contact mode (c) and non-contact (d) mode in the presence of an electric field [30,37] (color online).

通过对石墨上纳米尺寸水滴的分子动力学(MD)模拟, Daub等[38]发现水接触角对施加的电场极性和相对于液/固界面的方向很敏感. 电场与界面氢键之间的相互作用甚至可以将疏水体系变为亲水体系[25,37]. 分子动力学模拟也描述了吸附在硅表面上的水纳米液滴转变成纳米尺度的水桥的过程[29]. 水桥的形成非常快, 只需要75 ps, 如图4(a)所示. 模拟表明, 从水滴形成水桥需要一定的阈值电场强度(1.2 V nm^{-1}), 与实验上观察到的阈值(0.7~1.9 V nm^{-1})相一致[31,39].

场诱导阳极氧化对电场强度比较敏感, 水桥尺寸和施加电压有明显的线性关系[25,28,35,40~43]. Park等[41]对石墨烯进行氧化时, 发现电压每增加1 V, 氧化石墨烯宽度增加5 nm±2 nm. Garcıa等[28]观察到在非接触模式下, 向AFM针尖施加电压脉冲可形成水桥. 他们通过Snap-off分离的测量确定了水桥的垂直和横向尺寸, 并研究了水桥尺寸对电压脉冲强度的影响. 水桥尺寸随电压的增加而增加. 这是因为增加电压会使静电能增大, 凝聚相中就会产生更多的水分子, 增强了水桥到界面的氧离子扩散[25,28,35]. Marchi等[42]及Huang等[35]也发现, 当超过阈值电压2.7 V时, 硅氧化物线的厚度随施加电压的增加而线性增加(图4(b)). Ulrich等[43]分别用金属涂层针尖、多晶金刚石(PCD)针尖、PCD涂层针尖和类金刚石(DLC)涂层的针尖对硅表面进行氧化刻蚀, 也发现硅氧化物线宽(w)和线高(h)随针尖偏压线性增加.

2.2.2 针尖-样品间作用力

针尖-样品间接触力在AFM电场诱导阳极氧化中起着非常重要的作用. 在电场诱导样品发生氧化反应的过程中, 在接触模式下, 增加针尖-样品间接触力, 会降低氧化物的高度和纵横比. 与接触模式AFM相比, 由于接触力的降低, 轻敲模式AFM可通过改变振幅来控制氧化物尺寸和纵横比, 制备出具有较高纵横比和高度的氧化物结构, 其灵活性比接触模式AFM更好[42,44].

接触模式下, 可通过改变悬臂偏转反馈回路的set-point, 从而调节针尖-样品间作用力. 通过对力曲线进行分析, 可以更全面地描述针尖与样品间作用力的变化. 图5(a)中的线性依赖性表明针尖和样品是接触的, 针尖的偏转为正(pressure regime)或负(adhension re-

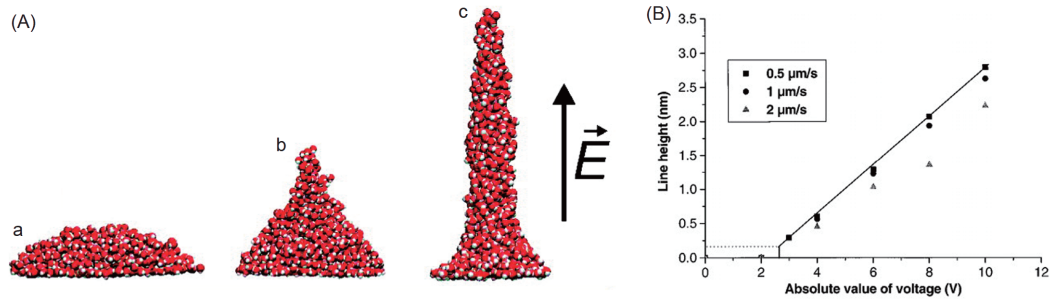


图 4　(A) 在外部电场强度为2.0 V nm^{-1}时, 亲水表面上水分子的分子动力学演变(O: 红色; H: 白色). (A-a) 无电场时的平衡状态; (A-b) 施加电场后35 ps时的平衡状态; (A-c) 最终的平衡状态(75 ps). (B) 在n型(0.01 Ω cm)的Si基底上, 不同扫描速度下, 氧化物线高度h对针尖电压绝对值的依赖性[29,42] (网络版彩图)

Figure 4　(A) Molecular dynamics evolution of water molecules on the hydrophilic surface when the external electric field intensity is 2.0 V nm^{-1} (O: red; H: white). (A-a) Equilibrium state without electric field; (A-b) equilibrium state of 35 ps after applying an electric field.; (A-c) Final equilibrium state (75 ps). (B) The dependence of the oxide height h on the absolute value of the tip voltage on a n-type (0.01 Ω cm) Si substrate at different scanning speed [29,42] (color online).

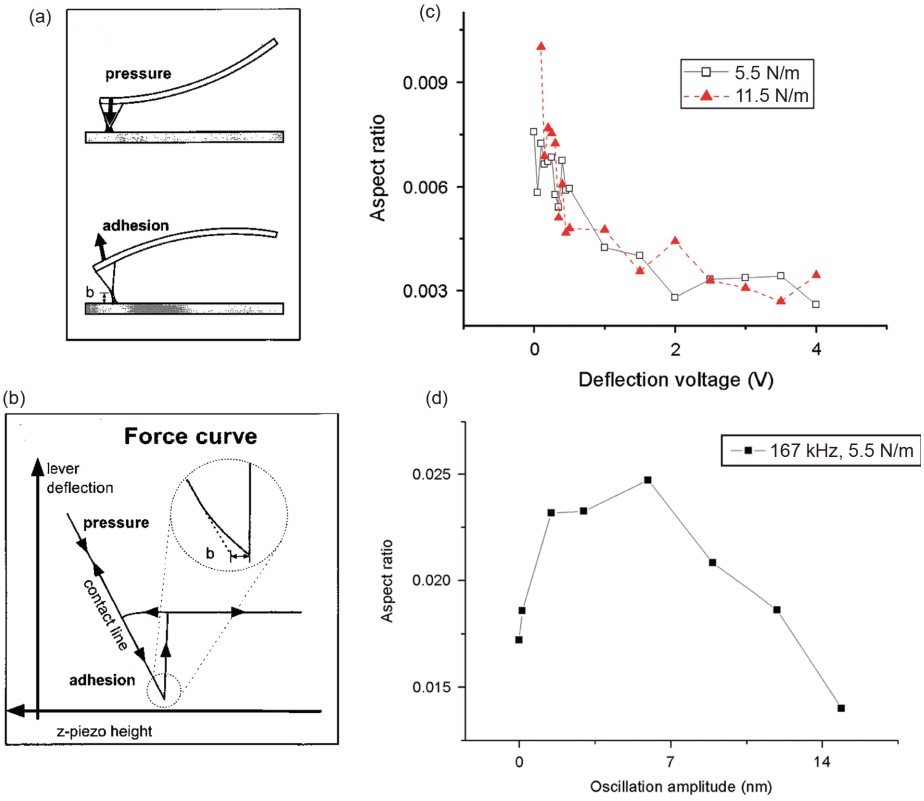


图 5　(a) 两种不同类型的针尖-样品相互作用下AFM针尖位置的示意图; (b) 悬臂相对于样品z位置的典型偏转曲线; (c, d) 施加到硅表面的直流电压为12 V时, 接触模式(c)和轻敲模式(d)中纵横比与作用力之间的关系[42,44] (网络版彩图)

Figure 5　(a) Sketch of the AFM tip position for two different kinds of tip-sample interaction. (b) Typical deflection curve of a cantilever vs. z position of the sample. Relationship between aspect ratio and force in contact mode (c) and tapping mode (d) when a DC voltage of 12 V is applied to the silicon surface [42,44] (color online).

gime). 其中, 偏转电压正比于针尖-样品接触力, 即偏转电压越大, 针尖-样品接触力也越大.

轻敲模式下, 可通过调节针尖振幅来改变针尖-样品间作用力. 当振幅减小时, 由于针尖和样品间的平均

距离减小, 使得电场强度明显增加. 此外, 振幅的减小也使得阳极氧化时间和针尖-样品平均接触力增加. 所以减小振幅会使氧化物宽度增加.

Wang等[44]发现, 由接触模式AFM纳米氧化刻蚀制备的氧化物, 其高度、宽度、纵横比会随着针尖和样品之间的接触力的增加而逐渐降低. 接触力在0~150 nN范围时, 可优化氧化物高度和纵横比. 从图5(a, b)可以看出, 轻敲模式AFM刻蚀形成的硅氧化物的纵横比明显高于接触模式AFM.

2.2.3 扫描速度

一般来说, 氧化物尺寸随着扫描速度的减小而增大[45], 这是由于在外部电场下, 冷凝物形成水桥的时间较长, 发生氧化反应的时间长, 扩散到基底与针尖界面的氧阴离子的数目增加, 所以水桥的尺寸增加[46].

Park等[41,47]利用AFM对单层石墨烯片进行局部阳极氧化时, 发现在固定偏压下, 氧化石墨烯的宽度会随着扫描速度的增加而降低. Stiévenard等[25]认为, 硅氧化物高度的倒数1/h与log$v$具有线性关系, 如图6所示.

Nemutudi等[35]通过原子力显微镜实现了对硅表面的针尖诱导局部阳极氧化, 他们研究了在不同偏压下氧化刻蚀形成的线的宽度和高度与扫描速度的关系. 在10 V的相对电压下(基底为+10 V), 氧化纳米线的高度和宽度随扫描速度(0.2、1、5和10 μm s^{-1})的降低而显著增加. 高度-扫描速度与宽度-扫描速度的关系分别为

$H(v)=0.6241\times\ln v+1.722$, $W(v)=7.5219\times\ln v+269.19$

Ulrich等[43]分别用金属涂层针尖、多晶金刚石(PCD)针尖进行氧化刻蚀, 同样发现硅氧化物的线宽与所用PCD针尖、PCD涂层针尖和类金刚石(DLC)涂层针尖的写入速度(v)的对数的倒数成比例, 遵循方程$W=A/\log v+B$.

2.2.4 相对湿度

由开尔文方程(式(1))可知, 在平衡时, 冷凝位置处的水弯液面曲率半径与相对蒸气压p/p_{sat}(即水的相对湿度)相关.

$$r_K=\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)^{-1}=\frac{\gamma V}{RT\ln(p/p_{sat})} \quad (1)$$

其中, r_K是开尔文半径, 代表水弯月面的有效半径, r_1和r_2是水平和垂直截面平面中弯月面的两个主半径, γ和V分别是水的表面张力和摩尔体积. 可以看出, 随着相对湿度的降低, 开尔文半径变小. 在20℃时, 开尔文半径和水的相对湿度的依赖关系如图7(b)所示.

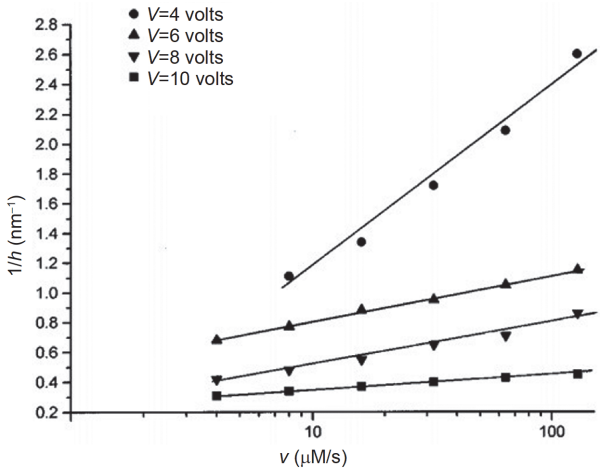


图 6 硅氧化物的高度h随针尖速度v的变化[25]
Figure 6 Silicon oxide height h as a function of tip speed [25].

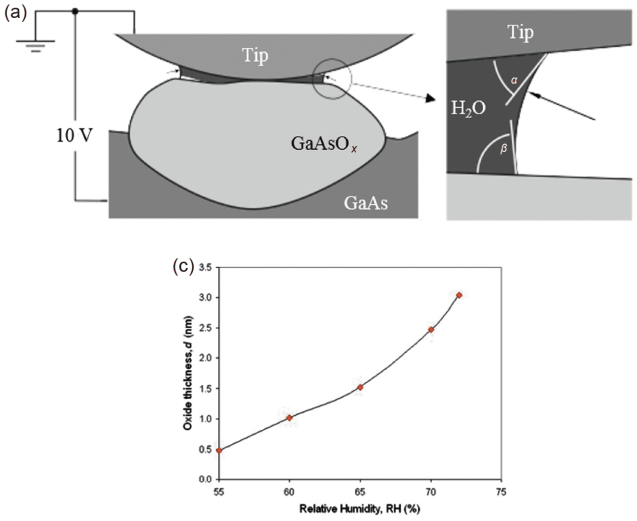
当离子电流在导电针尖和样品表面之间流动并通过吸附的水层时, 就会发生AFM氧化刻蚀. AFM氧化刻蚀必须依赖电极周围的湿度, 因为湿度决定了吸附的水量[30,48]. 因此, 扫描探针氧化刻蚀过程强烈依赖于吸附在表面上的水量, 特别是在针尖和样品表面之间产生的水桥[49,50]. 所以相对湿度是影响氧化刻蚀分辨率的一个重要因素.

电极周围的相对湿度会显著影响氧化物的生长[51,52], 氧化速率对湿度极其敏感[45]. 通常, 凝结的水量会随着湿度的增加而增加, 因此局部阳极氧化产生的氧化物的尺寸会随湿度的增加而增加. Bartošík等[30]通过模拟计算, 发现水桥的高度和宽度随湿度单调增加. Dehzangi等[45]和Abdullah等[48]通过对硅表面进行氧化刻蚀, 也发现氧化物厚度随相对湿度的增加而增加(图7(c)).

2.2.5 脉冲持续时间

对脉冲持续时间的控制也是影响氧化物尺寸的关键实验参数. 水桥尺寸会随脉冲持续时间的增加而增加, 如图8(a, b)所示. 这种水桥尺寸对脉冲持续时间的依赖性可能是由于冷凝是一个连续过程[28].

Park等[34]利用超短脉冲电流将电化学反应限制在



(b)

p/p_{sat}	$\lvert r_K \rvert$
0%	0
10%	0.23
20%	0.34
30%	0.45
40%	0.59
50%	0.78
60%	1.06
70%	1.51
80%	2.42
90%	5.13

图 7　(a) 针尖和样品表面之间形成的水桥示意图; (b) 20℃时, 开尔文半径和相对湿度的依赖关系; (c) 硅氧化物厚度与相对湿度的关系[30,48] (网络版彩图)

Figure 7　(a) A schematic diagram of the bridge formed between AFM tip and the sample surface. (b) The dependence of the Kelvin radius on the relative humidity at 20 °C. (c) The thickness of silicon oxide as a function of relative humidity [30,48] (color online).

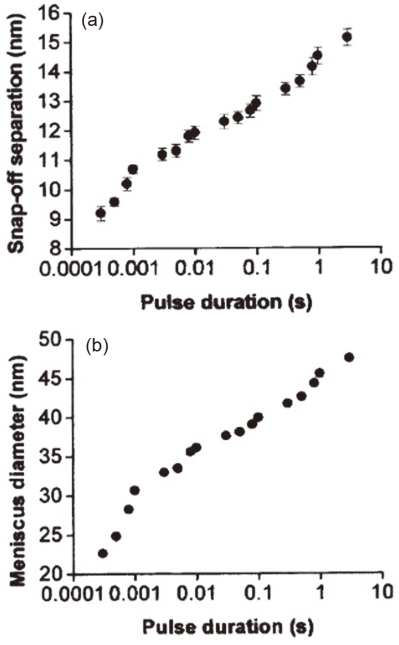


图 8　(a) Snap-off分离与脉冲持续时间的关系; (b) 在RH=40%, V=24 V时, 水弯液面直径与脉冲时间的关系[28]

Figure 8　(a) Snap-off separation as a function of pulse duration; (b) the water meniscus diameter as a function of pulse time at RH=40%, V=24 V [28].

针尖表面来增强氧化刻蚀的分辨率, 以获得精确的刻蚀图案. 在脉冲条件为8 V、5 kHz, 针尖-样品距离为0.1 μm, 脉冲持续时间增量为2~190 μs的条件下, 硅氧化物高度的变化范围为0.34~1.6 nm, 宽度的变化为170~201 nm, 因此, 可利用脉冲改变最终的氧化物尺寸. 同时他们也探究了脉冲持续时间对硅氧化物的垂直和水平生长速率的影响(图9(a, b)). 结果表明, 垂直生长速率对脉冲持续时间变化较为敏感.

综上所述, 具有较高纵横比和高度的氧化物结构可以通过优化实验条件, 如电压、扫描速度、针尖-样品间作用力、环境空气中的相对湿度和脉冲持续时间等来实现.

3　扫描探针氧化刻蚀技术在微纳器件制备中的应用

扫描探针氧化刻蚀技术可直接制备一些元件, 如电介质屏障和用于选择性刻蚀的掩模、模板等. 这些元件的组合可以制备一系列具有微观特征的电子和机械器件. 利用扫描探针氧化刻蚀技术制备的器件种类非常多, 包括硅纳米线晶体管、基于石墨烯的电子器件、过渡金属二硫族化合物器件、黑磷晶体管以及复杂的量子器件等.

3.1　硅纳米线晶体管

在SOI (silicon on insulator)基底上通过AFM氧化刻蚀可以制备硅纳米结构. 通过AFM针尖可在SOI的

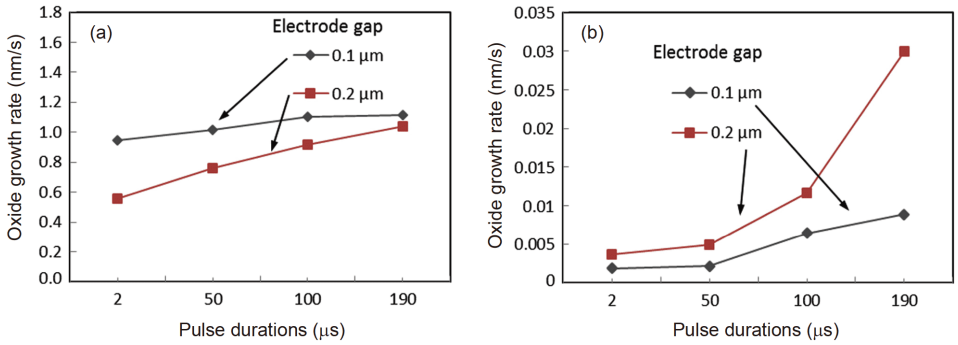


图 9 氧化物生长的水平(a)和垂直(b)生长速率与脉冲时间的关系[34] (网络版彩图)
Figure 9 The relationship between lateral (a) and vertical (b) growth rate of oxide growth and pulse time [34] (color online).

顶部形成非常窄的氧化物掩模[53~58]. 这种方法可任意控制形成的纳米线形状, 如线、圆或者它们的组合(图10(a))[53]. 通过AFM氧化纳米刻蚀得到的纳米线尺寸与器件尺寸相当, 可制备出沟道宽度小于10 nm的硅纳米线场效应晶体管. 此外, AFM刻蚀技术可与许多集成电路工艺相兼容, 如互补金属氧化物半导体技术(Si-CMOS)技术[53,56].

Campbell等[59]第一次通过AFM氧化刻蚀在SOI基底上制备纳米结构. 一般来说, 通过扫描探针氧化刻蚀制备硅纳米线晶体管主要有以下步骤(图10(b)): (1) 将SOI基底浸入到HF中. 目的是去除硅表面自然生长的氧化物, 以钝化硅层. (2) 通过光刻法将两个金属电极限定在硅表面上, 作为定位标记. 然后, 给针尖施加负电压, 在定位标记之间通过扫描探针氧化刻蚀形成氧化物线. (3) 通过湿法或干法化学刻蚀除去未掩蔽的硅层. 湿法刻蚀一般用稀释的KOH溶液, 干法刻蚀通过反应离子刻蚀(RIE), 用含有80%SF_6和20%O_2的气体混合物的等离子体进行刻蚀, 这两种刻蚀方法均可留下顶部宽度与氧化物掩模的宽度匹配的硅纳米线.

通过光刻或电子束刻蚀的方法制备源极和漏极, 然后将硅纳米线与微米尺寸的源漏电极接触, 可形成背栅硅纳米线晶体管. 源极和漏极之间的硅纳米线是晶体管沟道, 下面的SiO_2层是栅极电介质, 硅基底是背栅极. 一般通过快速热退火处理来改善金属半导体接触的电性能[57,60].

Garcia等[53]通过这种方法制备了沟道宽度小于20 nm的硅纳米线晶体管, 如图10(d)所示, 开关比可达10^5. Martinez等[56]将扫描探针氧化刻蚀与其他刻蚀方法结合, 制备了沟道宽度为4 nm的复合单晶硅纳米线场效应晶体管. Ionica等[58]也通过AFM氧化刻蚀制备了硅纳米线晶体管, 室温下的电学测试显示出这种器件为多栅晶体管; 低温下的电荷输运是由场效应和单电子现象(库仑阻塞)两者共同形成的. 通过AFM氧化刻蚀方法制备的硅纳米线晶体管可用作无标记和超敏感的生物传感器, 可通过监测电阻的变化来追踪RecA蛋白的DNA修复过程[61].

3.2 基于石墨烯的电子器件

石墨烯是一种平面二维材料, 由于其高载流子迁移率和优异的机械、化学稳定性, 具有sp^2杂化碳原子网格的单层石墨烯是下一代电子器件中有前景的一种材料, 近年来已被广泛研究[62,63]. 可通过制备纳米带、量子点接触器件打开石墨烯的带隙, 增加其在电子器件方面的应用. 制备石墨烯纳米器件最常用的方法是常规电子束和等离子体刻蚀, 但是由于这些方法会产生不必要的杂质, 器件内在的电子特性经常受到破坏. 因此, 开发一种“产生石墨烯纳米结构并控制边缘方向”的方法是至关重要的.

扫描探针氧化刻蚀是一种可行的方法. 通过局部氧化刻蚀, 可对石墨烯纳米器件进行可控的图案化. 该制备方法的另一个优点是石墨烯不暴露于光致抗蚀剂中, 不会产生其他杂质, 故而可使石墨烯保持干净. AFM局部氧化刻蚀技术可对SiC上的外延石墨烯以及机械剥离的石墨烯进行图案化[47]. 此外, 还可以通过刻蚀形成介电屏障, 制备出大量基于石墨烯的微纳电子器件[41,64~68], 如石墨烯纳米点、纳米带、纳米环和量子器件.

Puddy等[67]通过局部氧化刻蚀沉积在SiO_2表面上

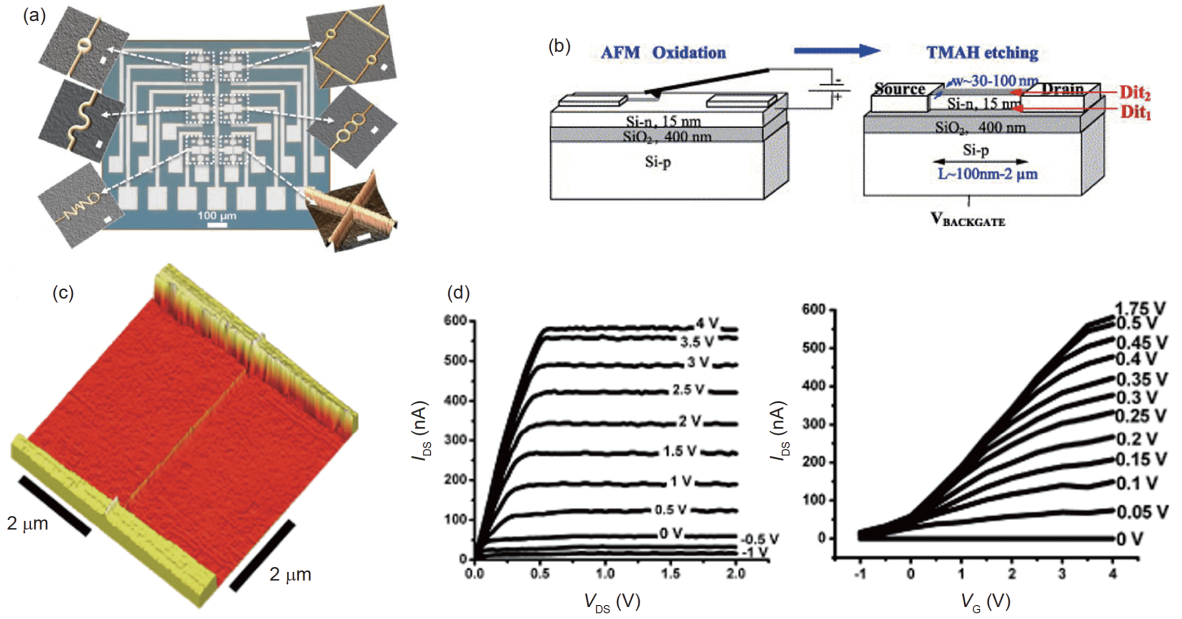


图 10　(a) AFM氧化纳米刻蚀用于制备不同几何形状且尺寸小于20 nm的纳米线; (b) 通过原子力显微镜氧化刻蚀制备硅纳米结构的步骤示意图; (c) 与Pt相连的硅纳米线的AFM图像; (d) 硅纳米线晶体管的输出(左)和转移曲线(右)[53,58] (网络版彩图)

Figure 10　(a) AFM oxide nanolithography is used to prepare nanowires below 20 nm with different geometries. (b) A schematic for preparing silicon nanostructures by atomic force microscope oxidation lithography. (c) AFM images of silicon nanowires attached to Pt. (d) The output (left) and transfer curve (right) of silicon nanowire transistor [53,58] (color online).

的石墨烯层, 制备了基于石墨烯的量子点器件. 他们通过掩膜法构建微电极, 在针尖电压为−5和−7 V、样品接地的条件下, 利用AFM氧化刻蚀产生氧化线, 形成量子点结构. 图11(a)为源极和漏极以及栅极和量子点所占据的区域, 量子点直径约70 nm. 微分电导与源极和栅极电压的关系显示出该石墨烯量子点器件具有库仑菱形的结构特征, 如图11(b)所示. Novoselov等[66]利用AFM制备了石墨烯量子点器件, 实现了从单个空穴到单个电子状态的可控双极性转变.

Masubuchi等[69]用AFM局部阳极氧化刻蚀单层、双层和多层石墨烯. 他们制备了宽度为800 nm的石墨烯纳米带(图12(a)), 也发现刻蚀形成的氧化石墨烯的宽度取决于石墨烯的层数. 转移特性曲线显示出该器件具有双极性特性, V_{Dirac}≈5 V (图12(b)). 器件的电子迁移率μ为7000 $\mathrm{cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}}$, 与原始单层石墨烯器件的$\mu$相当. 这表明在局部阳极氧化刻蚀期间, 石墨烯的导电沟道在很大程度上未发生改变. 对该石墨烯器件施加磁场, 在V_{g}分别为12、22、35和45 V时, 在G=2、6、10和14 $\mathrm{e^2\ h^{-1}}$的量化值下可观察到电导平台, 量子霍尔平台遵循$G=4(N+1/2)$ ($\mathrm{e^2\ h^{-1}}$)的顺序(图12(c)), 其中N是整数. 这种器件具有半整数量子霍尔效应.

Masubuchi等[68]除了将石墨烯氧化刻蚀成纳米带和纳米线之外, 还利用AFM制备了石墨烯/氧化石墨烯(GO)/石墨烯结, 并且表明通过调节石墨烯的氧化程度, 可以改变结的性质, 使其从半绝缘态变为半导体态. 为了制备石墨烯/GO/石墨烯结, 他们将施加偏压的AFM针尖从石墨烯薄片的一端移动到另一端(图13(a)). 通过对原始石墨烯与不同$|V_{\mathrm{tip}}|$构建的G/GO/G结的转移特性曲线进行比较(图13(d)), 可以发现, 用较高针尖偏压$|V_{\mathrm{tip}}|$制备的器件, G/GO/G结的电导率较低, 但仍维持像原始石墨烯的V形. $|V_{\mathrm{tip}}|$大于8 V, 电导被完全抑制, 不再受V_{g}调节. 最小电导(G_{min})与$|V_{\mathrm{tip}}|$的关系如图13(e)所示. 这项研究表明, $|V_{\mathrm{tip}}|$可改变石墨烯的氧化程度, 从而调节G/GO/G结的电导, 使结的特性从半导体变为半绝缘体.

扫描探针氧化刻蚀除了可以制备石墨烯纳米带器件之外, 也可用于制备其他微纳器件. Weng等[64]利用AFM制备了石墨烯纳米环器件, 这种器件具有量子电导波动现象. 氧化刻蚀出来的石墨烯纳米环导电区域的宽度约为220 nm. 为了电隔离纳米器件, 他们在纳

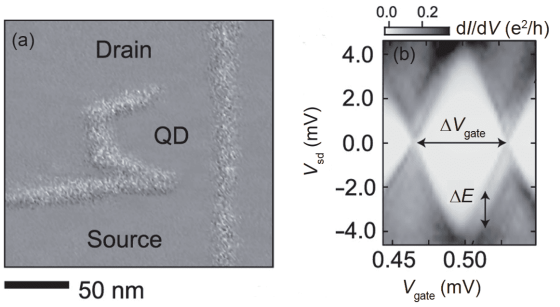


图 11 (a) 利用AFM纳米氧化刻蚀法在单层石墨烯上制备的单个量子点的原子力显微镜(AFM)摩擦力图像; (b) 在T~50 mK时, 测量出石墨烯量子器件具有库仑阻塞[67]

Figure 11 (a) Atomic force microscopy (AFM) friction image of single quantum dot prepared on monolayer graphene using AFM nano oxidation lithography. (b) Coulomb blockade of graphene quantum devices measured at T~50 mK [67].

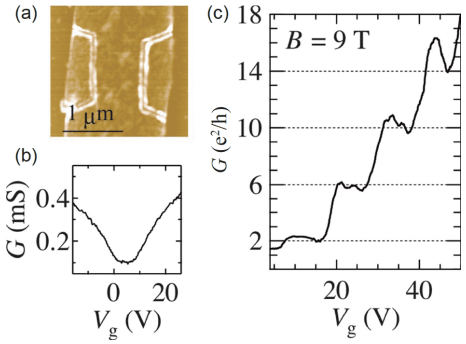


图 12 (a) 在单层石墨烯上制备的带状器件的AFM图像; (b) 在T=4.2 K, B=0 T下测量的两端电导G与栅压V_g的关系; (c) 在T=4.2 K, B=9 T下测量的两端电导G与栅压V_g的关系[69] (网络版彩图)

Figure 12 (a) AFM image of a ribbon device fabricated on monolayer graphene; (b) the relationship between the gate conductance G and gate voltage V_g measured at T=4.2 K, B=0 T; (c) the relationship between the gate conductance G and gate voltage V_g measured at T=4.2 K, B=9 T [69] (color online).

米环圆周与薄片边缘之间图案化了两个长的沟槽. 在T<50 K时, 该微纳器件表现出可重复的电导波动.

3.3 过渡金属二硫族化合物晶体管

利用扫描探针氧化刻蚀技术可在薄层过渡金属二硫族化合物上制备出场效应晶体管[20,70]. 这种微纳器件的制备, 主要是通过原子力针尖对材料进行氧化, 将刻蚀所形成的氧化线作为介电屏障, 以限定器件的沟道长度. 首先, 将薄片材料沉积或生长在诸如SiO_2或HfO_2的绝缘基底上; 然后, 通过光刻或电子束刻蚀使其与源极和漏极接触; 最后, 通过局部阳极氧化刻

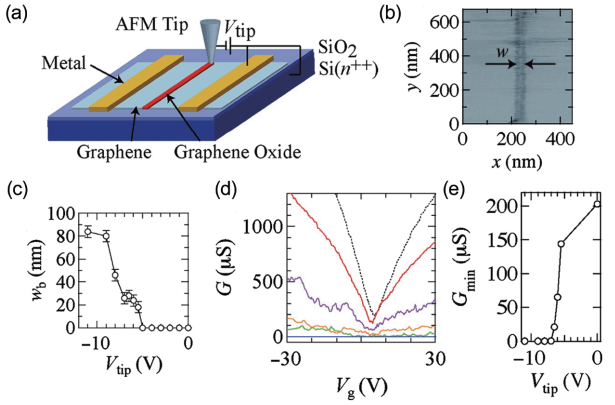


图 13 (a) 基于AFM的氧化刻蚀的示意图; (b) V_{tip}=−8.0 V, 悬臂扫描速度v_s=50 nm s^{-1}时, 氧化刻蚀后的石墨烯薄片的摩擦图像; (c) 在v_s为50 nm s^{-1}时, 氧化线的宽度(w_b)随针尖偏压V_{tip}的变化; (d) (虚线) T=4.2 K时, 原始石墨烯的两端微分电导G值与栅压V_g的关系; (实线) T=4.2 K时, G/GO/G结的G值与V_g的关系. 施加到AFM悬臂的偏压V_{tip}=−5.5 (红色), −6.0 (品红色), −6.5 (黄色), −7.0 (绿色), −8.0 (蓝色), −9.0 (紫色)和−11.0 V (深绿色) (从上到下); (e) T=4.2 K时, 最小电导率G_{min}与V_{tip}的函数关系[68] (网络版彩图)

Figure 13 (a) A schematic of oxidation lithography based on AFM; (b) the frictional image of graphene sheets after oxidation lithography at V_{tip}=−8.0 V, cantilever scan speed v_s=50 nm/s. (c) The width of the oxidation line (w_b) varies with tip bias voltage V_{tip} when v_s is 50 nm/s. (d) (dotted line) The relationship between differential conductance G and gate voltage V_g at both ends of the original graphene at T=4.2 K. (solid line) The relationship between G and V_g in G/GO/G junction at T =4.2 K. Bias applied to the AFM cantilever V_{tip}=−5.5 (red), −6.0 (magenta), −6.5 (yellow), −7.0 (green), −8.0 (blue), −9.0 (purple), and −11.0 V (dark green) (from top to bottom). (e) The minimum conductivity G_{min} as a function of V_{tip} at T=4.2 K [68] (color online).

蚀形成构成纳米通道边界的氧化物线. 氧化刻蚀过程后, 还要再图案化一些垂直于氧化线的屏障, 这一过程要求必须穿透薄片的整个厚度, 以确保氧化纳米通道与过渡金属二硫族化合物表面的其余部分是完全绝缘的, 以防电流在沟道外流动.

Espinosa等[70]在单层MoS_2薄片上制备了微纳晶体管. 在O_3存在下, 对薄片施加负电压脉冲, 导电AFM针尖在源极和漏极之间移动, 形成了沟道宽度为200 nm的MoO_3绝缘屏障. 为了直接监测由氧化物线限定的空间内的电子流动, 他们图案化了垂直于氧化物通道的线, 如AFM相图所示(图14(a)). 该线可作为电介质屏障, 以防短路. 为了说明其制备的晶体管的性能, 他们比较了图案化前后微纳器件的输出和转移曲线. 虽然图案化之后电流小了一个数量级, 但器件的亚阈值摆幅(3.02 V dec^{-1})却要小一些(图案化之前3.78 V dec^{-1}).

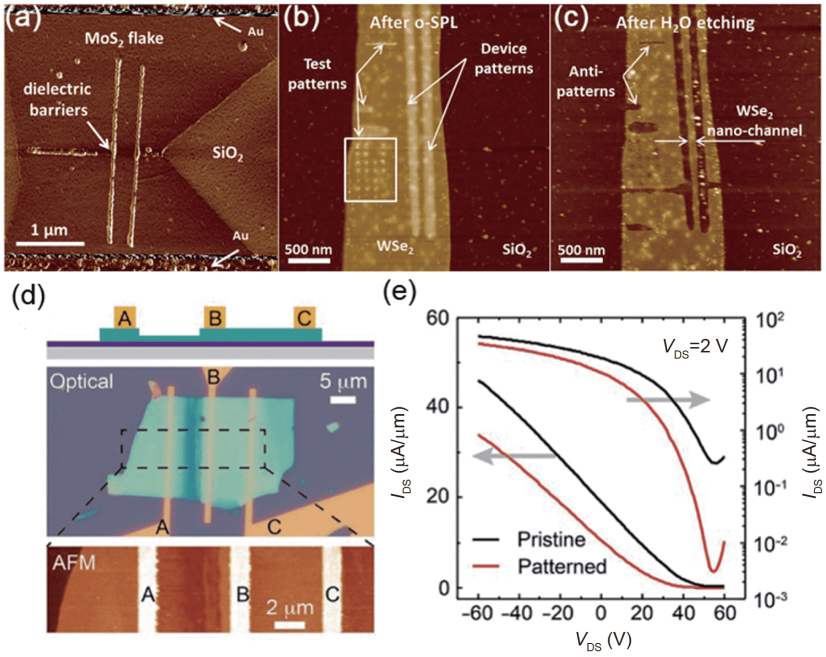


图 14　(a) MoS_2薄层微纳器件的AFM相图, 沟道的最窄部分是200 nm宽; (b) 在WSe_2薄片上制备的氧化物的AFM形貌图, 在图案化之后, 晶体管的沟道宽度为80 nm; (c) 用去离子水刻蚀之后的AFM形貌图; (d) 分别在图案化的BP (电极A和B之间)和原始BP (电极B和C之间)上制备的BP场效应晶体管的示意图、光学显微镜图像和AFM图像; (e) BP场效应晶体管的转移曲线[20,70,71] (网络版彩图)

Figure 14　(a) AFM phase diagram of a MoS_2 thin-film micro-nano device. The narrowest part of the channel is 200 nm wide. (b) AFM topography of oxides prepared on WSe_2 wafers by scanning probe oxidation lithography. After the *o*-SPL patterning, the channel width of the transistor is 80 nm. (c) AFM topography after etching with deionized water. (d) The schematic, optical microscope images and AFM images of BP field effect transistor prepared on patterned BP (between electrodes A and B) and original BP (between electrodes B and C), respectively. (e) The transfer curve of BP field effect transistor [20,70,71] (color online).

Garcia等[20]通过AFM扫描探针氧化刻蚀, 在选定区域内对几层WSe_2直接进行图案化, 其刻蚀分辨率为20 nm以下. 图14(b, c)是通过AFM氧化刻蚀制备出的具有纳米沟道的薄层WSe_2场效应晶体管的AFM形貌图. WSe_2薄片最窄处的宽度约为1 μm. 沿着WSe_2薄片, 他们先图案化了两条平行的氧化物线, 后来又刻蚀出垂直于沟道长度的氧化物线, 目的是减小导电面积、防止电流流动到导电通路外. 用去离子水将氧化物线刻蚀后, 最终留下的导电沟道的宽度最窄为80 nm (图14(b, c)). 他们制备的微纳器件是p沟道晶体管. 图案化之后, 沟道宽度从1.3 μm减小到240 nm, 对图案化前后制备的器件的性能进行比较, 发现图案化之后, 不但开关比有一些提高, 而且微纳FET的亚阈值摆幅明显要比未图案化小的多(2.7 V dec^{-1}相对于8.2 V dec^{-1}). 这种亚阈值摆幅的提高归因于电介质(SiO_2)的类型和FET的背栅极配置.

3.4　黑磷晶体管

黑磷(BP)具有理想的电子和光学性质, 是一种非常好的2D纳米材料. 除了用剥离的方法控制黑磷厚度以外, 也可通过等离子体和激光氧化处理使其厚度降低, 扫描探针氧化刻蚀也是控制黑磷厚度的一种不错的方法.

Hersam等[71]利用AFM对黑磷实现了氧化, 并用水去除刻蚀产生的氧化产物. 通过对黑磷施加直流电压, 他们将黑磷薄膜的厚度从17 nm降低到了7~8 nm, 用水清洗掉黑磷氧化物后制备了3个电极(图14(d)), 并对图案化后的器件(电极A和B之间)与原始器件(电极B和C之间)的性能进行比较(图14(e)), 虽然图案化之后, 器件的开态电流出现了微小变化, 空穴迁移率从113减小到96 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, 但由于关态电流的大幅度下降, 电流开关比从200增加到10^4, 这种电荷传输差异归因于薄膜厚度的变化. 因此局部阳极氧化在提

高器件性能方面具有明显的优势. 这种图案化刻蚀方法也可以扩展到其他2D纳米材料及其异质结构, 这对基础研究和器件制备来说是一个可行的策略.

3.5 其他应用

除了以上应用, 扫描探针氧化刻蚀技术也可制备复杂的量子器件[72~74]; 存储器件, 如电阻随机存取存储器[75~77]和读写可擦除存储器件[78]; 传感器, 如紫外线传感器[79]、检测NO的电阻式传感器[80]; 电阻开关器件[75,81]等. 上述例子说明了扫描探针氧化刻蚀技术制备微纳器件的能力、成就和潜力.

4 总结与展望

扫描探针氧化刻蚀技术可制备各种各样的器件, 目前, 科研工作者只制备出了原型器件, 远达不到工业化生产的要求, 距离生产实际应用还有很长一段的路要走; 而且扫描速度很慢(通常<60 μm s^{-1}), 故而图案化过程缓慢, 这不利于形成大规模的纳米图案. 因此, 该技术最大的缺点是产量低. 可通过以下三个方面进行改进: (1) 采用悬臂阵列, (2) 减小悬臂尺寸, (3) 改进扫描系统设计. 同时操作的AFM悬臂阵列能够在较短的时间内实现较大面积成像[82,83], 如“Quattro”悬臂阵列技术是一个非常强大的成像设备, 4个主动悬臂可同时工作, 在较大范围内成像速度约为5 mm/s[84]. 然而, 采用悬臂阵列的方法不能实现很大面积地成像, 成像速率增加的幅度并不是很大, 而且悬臂阵列很难制备. 现如今提高成像速率最受欢迎的方法是在间歇接触中, 使用具有较高共振频率的小悬臂, 来降低AFM的响应时间, 改进电子和机械反馈系统. 报道表明, 这种扫描比商业AFM要快10000倍[85]. 此外, 视频级AFM也是提高产量的一个方向, 有望快速制备大面积的微纳或量子器件.

利用原子力探针进行氧化刻蚀时, 一个不可避免的因素就是针尖的磨损, 这会大大降低其工作效率及产量. 多晶金刚石(PCD)薄膜具有硬度大、摩擦系数低和功函数低等优异的机械性能, 是一种极其化学稳定的电极材料[40]. 所以使用具有优异耐磨性的单片导电PCD探针是一个好的选择.

虽然这项技术还存在不少缺点, 但所能制备的器件种类是非常丰富的, 器件尺寸也非常小巧, 能在一定程度上提高器件的性能. 我们有理由相信, 扫描探针氧化刻蚀技术是下一代材料和器件的有吸引力的纳米制备方法.

参考文献

1 Lin J, Maul J, Weber N, Holfeld C, Escher M, Merkel M, Schoenhense G, Kleineberg U. *Microelectron Eng*, 2008, 85: 922–924
2 Carroll KM, Lu X, Kim S, Gao Y, Kim HJ, Somnath S, Polloni L, Sordan R, King WP, Curtis JE, Riedo E. *Nanoscale*, 2014, 6: 1299–1304
3 Rawlings C, Wolf H, Hedrick JL, Coady DJ, Duerig U, Knoll AW. *ACS Nano*, 2015, 9: 6188–6195
4 Zhang K, Fu Q, Pan N, Yu X, Liu J, Luo Y, Wang X, Yang J, Hou J. *Nat Commun*, 2012, 3: 1194
5 Carnally SAM, Wong LS. *Nanoscale*, 2014, 6: 4998–5007
6 Arruda TM, Kumar A, Jesse S, Veith GM, Tselev A, Baddorf AP, Balke N, Kalinin SV. *ACS Nano*, 2013, 7: 8175–8182
7 Liu H, Hoeppener S, Schubert US. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 614–619
8 Liu H, Hoeppener S, Schubert US. *Adv Eng Mater*, 2016, 18: 890–902
9 Geng Y, Yan Y, Brousseau E, Cui X, Yu B, Zhao X, Hu Z. *J Manuf Sci Eng*, 2016, 138: 124501
10 Geng Y, Yan Y, Yu B, Li J, Zhang Q, Hu Z, Zhao X. *Appl Surf Sci*, 2014, 313: 615–623
11 Li L, Hirtz M, Wang W, Du C, Fuchs H, Chi L. *Adv Mater*, 2010, 22: 1374–1378
12 Chen J, Sun Y, Zhong L, Shao W, Huang J, Liang F, Cui Z, Liang Z, Jiang L, Chi L. *Small*, 2016, 12: 5818–5825
13 Kandemir AC, Erdem D, Ma H, Reiser A, Spolenak R. *Nanotechnology*, 2016, 27: 135303
14 Hirtz M, Oikonomou A, Georgiou T, Fuchs H, Vijayaraghavan A. *Nat Commun*, 2013, 4: 2591
15 Kandemir AC, Ramakrishna SN, Erdem D, Courty D, Spolenak R. *Compos Sci Tech*, 2017, 138: 186–200
16 Piner RD, Zhu J, Xu F, Hong S, Mirkin CA. *Science*, 1999, 283: 661–663
17 Dagata JA, Schneir J, Harary HH, Evans CJ, Postek MT, Bennett J. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 2001–2003

18 Thundat T, Nagahara LA, Oden PI, Lindsay SM, George MA, Glaunsinger WS. *J Vacuum Sci Tech A*, 1990, 8: 3537–3541
19 Day HC, Allee DR. *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 2691–2693
20 Dago AI, Ryu YK, Garcia R. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 163103
21 Bard AJ, Mirkin MV. *Scanning Electrochemical Microscopy*. New York: CRC Press, 2012
22 Martaus J, Gregusová D, Cambel V, Kúdela R, Soltýs J. *Ultramicroscopy*, 2008, 108: 1086–1089
23 Dagata JA, Inoue T, Itoh J, Yokoyama H. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 271–273
24 Cabrera N, Mott NF. *Rep Prog Phys*, 1949, 12: 163–184
25 Stiévenard D, Fontaine PA, Dubois E. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 3272–3274
26 Garcia R, Martinez RV, Martinez J. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 29–38
27 Tello M, Garcia R, Martín-Gago JA, Martínez NF, Martín-González MS, Aballe L, Baranov A, Gregoratti L. *Adv Mater*, 2005, 17: 1480–1483
28 Calleja M, Tello M, Garcıa R. *J Appl Phys*, 2002, 92: 5539–5542
29 Cramer T, Zerbetto F, García R. *Langmuir*, 2008, 24: 6116–6120
30 Bartošík M, Škoda D, Tomanec O, Kalousek R, Jánský P, Zlámal J, Spousta J, Dub P, Šikola T. *Phys Rev B*, 2009, 79: 195406
31 Gómez-Moñivas S, Sáenz JJ, Calleja M, García R. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 056101
32 Stifter T, Marti O, Bhushan B. *Phys Rev B*, 2000, 62: 13667–13673
33 Kyoung Ryu Y, Aitor Postigo P, Garcia F, Garcia R. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 223112
34 Kim US, Morita N, Lee DW, Jun M, Park JW. *Nanotechnology*, 2017, 28: 195302
35 Huang JC, Tsai CL, Tseng AA. *J Chin Inst Eng*, 2001, 33: 55–61
36 Jiang Y, Guo W. *Nanotechnology*, 2008, 19: 345302
37 Kurra N, Prakash G, Basavaraja S, Fisher TS, Kulkarni GU, Reifenberger RG. *Nanotechnology*, 2011, 22: 245302
38 Daub CD, Bratko D, Leung K, Luzar A. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 505–509
39 Sacha GM, Verdaguer A, Salmeron M. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 14870–14873
40 Hu X, Hu X. *Ultramicroscopy*, 2005, 105: 57–61
41 Lee DH, Kim CK, Lee JH, Chung HJ, Park BH. *Carbon*, 2016, 96: 223–228
42 Marchi F, Bouchiat V, Dallaporta H, Safarov V, Tonneau D, Doppelt P. *J Vac Sci Technol B*, 1998, 16: 2952–2956
43 Ulrich AJ, Radadia AD. *Nanotechnology*, 2015, 26: 465201
44 Hu K, Wu S, Huang M, Hu X, Wang Q. *Ultramicroscopy*, 2012, 115: 7–13
45 Dehzangi A, Larki F, Hutagalung SD, Goodarz Naseri M, Majlis BY, Navasery M, Hamid NA, Noor MM. *PLoS One*, 2013, 8: e65409
46 Shin MW, Rhee TH, Jang H. *Tribol Lett*, 2016, 62: 31
47 Byun IS, Yoon D, Choi JS, Hwang I, Lee DH, Lee MJ, Kawai T, Son YW, Jia Q, Cheong H, Park BH. *ACS Nano*, 2011, 5: 6417–6424
48 Abdullah AM, Hutagalung SD, Lockman Z. *Int J Nanosci*, 2010, 09: 251–255
49 Červenka J, Kalousek R, Bartošík M, Škoda D, Tomanec O, Šikola T. *Appl Surf Sci*, 2006, 253: 2373–2378
50 Garcıa R, Calleja M, Rohrer H. *J Appl Phys*, 1999, 86: 1898–1903
51 Fang TH. *Microelectron J*, 2004, 35: 701–707
52 Hsu HF, Lee CW. *Ultramicroscopy*, 2008, 108: 1076–1080
53 Martínez RV, Martínez J, Garcia R. *Nanotechnology*, 2010, 21: 245301
54 Martínez RV, Losilla NS, Martinez J, Huttel Y, Garcia R. *Nano Lett*, 2007, 7: 1846–1850
55 Clément N, Tonneau D, Dallaporta H, Bouchiat V, Fraboulet D, Mariole D, Gautier J, Safarov V. *Physica E-Low-dimensional Syst Nanostruct*, 2002, 13: 999–1002
56 Martinez J, Martínez RV, Garcia R. *Nano Lett*, 2008, 8: 3636–3639
57 Ryu YK, Chiesa M, Garcia R. *Nanotechnology*, 2013, 24: 315205
58 Ionica I, Montès L, Ferraton S, Zimmermann J, Saminadayar L, Bouchiat V. *Solid-State Electron*, 2005, 49: 1497–1503
59 Campbell PM, Snow ES, McMarr PJ. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1388–1390
60 Cui Y, Zhong Z, Wang D, Wang WU, Lieber CM. *Nano Lett*, 2003, 3: 149–152
61 Chiesa M, Cardenas PP, Otón F, Martinez J, Mas-Torrent M, Garcia F, Alonso JC, Rovira C, Garcia R. *Nano Lett*, 2012, 12: 1275–1281
62 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669

63 Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. *Nature*, 2012, 490: 192–200
64 Weng L, Zhang L, Chen YP, Rokhinson LP. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 093107
65 Kurra N, Reifenberger RG, Kulkarni GU. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 6147–6163
66 Neubeck S, Ponomarenko LA, Freitag F, Giesbers AJM, Zeitler U, Morozov SV, Blake P, Geim AK, Novoselov KS. *Small*, 2010, 6: 1469–1473
67 Puddy RK, Chua CJ, Buitelaar MR. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 183117
68 Masubuchi S, Arai M, Machida T. *Nano Lett*, 2011, 11: 4542–4546
69 Masubuchi S, Ono M, Yoshida K, Hirakawa K, Machida T. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 082107
70 Espinosa FM, Ryu YK, Marinov K, Dumcenco D, Kis A, Garcia R. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 103503
71 Liu X, Chen KS, Wells SA, Balla I, Zhu J, Wood JD, Hersam MC. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604121
72 Komijani Y, Csontos M, Ihn T, Ensslin K, Meir Y, Reuter D, Wieck AD. *Phys Rev B*, 2013, 87: 245406
73 Heine AW, Tutuc D, Zwicknagl G, Haug RJ. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 096802
74 Ubbelohde N, Fricke C, Hohls F, Haug RJ. *Phys Rev B*, 2013, 88: 041304
75 Lee N, Jo W, Liu C, Mény C. *Nanotechnology*, 2014, 25: 415302
76 Tsai JTH, Hsu CY, Hsu CH, Yang CS, Lin TY. *Nano*, 2015, 10: 1550028
77 Hsu CH, Yang CS, Tsai JTH, Hsu CY. *Electron Lett*, 2013, 49: 554–555
78 Jiang G, Baba A, Advincula R. *Langmuir*, 2007, 23: 817–825
79 Hong LY, Lin HN. *Sens Actuat A-Phys*, 2015, 232: 94–98
80 Hong LY, Lin HN. *Beilstein J Nanotechnol*, 2016, 7: 1044–1051
81 Cavallini M, Hemmatian Z, Riminucci A, Prezioso M, Morandi V, Murgia M. *Adv Mater*, 2012, 24: 1197–1201
82 Minne SC, Adams JD, Yaralioglu G, Manalis SR, Atalar A, Quate CF. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 1742–1744
83 Minne SC, Yaralioglu G, Manalis SR, Adams JD, Zesch J, Atalar A, Quate CF. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2340–2342
84 Lenk S, Kaestner M, Lenk C, Rangelow IW. *Microelectron Eng*, 2017, 177: 19–24
85 Payton OD, Picco L, Robert D, Raman A, Homer ME, Champneys AR, Miles MJ. *Nanotechnology*, 2012, 23: 205704

Application of scanning probe oxidation lithography in fabrication of micro-nano devices

Lixian Tian, Xi Yu*, Shengbin Lei*, Wenping Hu*

Tianjin Key Laboratory of Molecular Photoelectric Science, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China
**Corresponding authors (email: xi.yu@tju.edu.cn; shengbin.lei@tju.edu.cn; huwp@tju.edu.cn)*

Abstract: Scanning probe lithography technology is mainly used the electrical, mechanical or thermal interaction between the atomic force microscope tip and substrate to perform imaging, manipulation and modification of the nanoscale surface. It is a simple, rapid and accurate nanostructure preparation technique. The scanning probe oxidation lithography technology has a good prospect, using highly localized water bridge formed between the tip and the sample surface to prepare micro-nano scale structures on material surface through electrochemical reactions. It has been widely used to produce nano-scale functionalized patterns and micro-nano devices. The mechanism of the patterning process and influencing factors such as voltage, tip-sample force, duration, relative humidity, and scanning speed are described in detail in this paper. Then, the work on the preparation of micro-nano devices using this technology is summarized. Finally, we discussed the advantages and problems of this technology, as well as the potential solution and development of it.

Keywords: atomic force microscope, scanning probe oxidation lithography technology, micro-nano device preparation

doi: 10.1360/N032018-00159