

文章编号: 1006-3471(2002)02-0139-09

# 金属的电化学微区刻蚀方法

蒋利民, 田中群\*, 刘柱方, 毛秉伟, 黄海苟, 孙建军

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门, 361005)

**摘要:** 本文概述了现行的金属微区刻蚀方法并详细地介绍几种电化学刻蚀方法, 比较了掩膜法、扫描电化学显微镜法、约束刻蚀剂层法、电化学扫描隧道显微镜法和超短电位脉冲法各自的特点。从加工精度(能否进行微米和纳米级加工)、加工效率(工序复杂程度, 能否批量制造或复制)、可用范围(主要是能否加工复杂三维立体结构)等各项因素进行了综合分析, 结果表明, 各种加工方法各有其优缺点, 从总的效果来看, 约束刻蚀剂层技术在微加工方面具有较大优势。

**关键词:** 金属; 刻蚀; 电化学刻蚀; 约束刻蚀剂层技术; 微加工

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

长期以来, 微加工研究主要是针对微电子工业的应用而开展的, 其加工对象大都是半导体材料, 如对 Si、Ge、GaAs 及各种金属氧化物膜等材料的刻蚀, 而关于金属及其合金的刻蚀研究则相对较少。最近几年, 随着微机电系统(MEMS)研究和应用的深入, 金属和合金的刻蚀研究显得越来越重要。金属材料既具有良好的强度和韧性, 又有良好的导电导热, 以及磁学性能, 在微机电系统中自然也是主要的材料之一。目前, 金属材料在微系统中已有多种多样的应用, 如微传感器和微执行器<sup>[1,2]</sup>、微热交换器<sup>[3]</sup>、压电陶瓷材料微加工<sup>[4]</sup>、微 MEMS 器件<sup>[5]</sup>、用作微图形或微结构加工的掩膜<sup>[4,6]</sup>、昆虫神经记录仪<sup>[7]</sup>等等, 有些微系统或微电子器件必须依赖于金属微制造和半导体微制造组合加工才能获得<sup>[8]</sup>。与半导体材料进行微加工的方法相似, 对金属材料的微加工也可分为干法刻蚀和湿法刻蚀两种, 干法刻蚀包括等离子体刻蚀、电子束加工、激光束加工和气态反应性离子刻蚀等等<sup>[9,10]</sup>, 湿法刻蚀包括化学刻蚀和电化学刻蚀。

干法刻蚀的最大优点是加工速度快, 但设备成本高, 缺乏选择性, 无法加工出复杂的三维结构(如球体、锥体等), 其中的三束(激光束、电子束和离子束)加工, 属于逐点加工, 无法在一次加工中获得批量微结构, 还存在被除去的物质在工件上再沉积的问题, 并且过高的能量束可能会改变微结构底部被加工材料的原有特性。化学刻蚀历史悠久, 最早出现在宏观尺度的机械加工工业, 即所谓的化学铣切, 弥补了机床加工的一些缺点, 但当用于微观尺度的加工时, 由于它是各向同性的刻蚀, 当刻蚀过程在掩膜下不断往深处发展时, 则难于严格限制在所要求

收稿日期: 2001-11-24

\* 通讯联系人, Tel: 0592-2183051, E-mail: zqtian@xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(29833070), 国家重点基础研究发展规划项目(G1999033107), 国家自然科学基金(60076002)资助项目

的方向上进行加工,即出现所谓钻蚀现象.并且,如果要进行复杂三维结构的加工,必须采用复杂的套刻工艺,其影响因素很多,故加工精度很难控制.另外,化学刻蚀使用的都是腐蚀性很强的溶液体系<sup>[11]</sup>,大量废液的产生无疑会带来严重的环境污染.

对比之下,电化学刻蚀可使用腐蚀性小的电解质溶液,且溶液使用周期长,容易处理,被认为是一种环境友好的加工工艺,而且刻蚀速度比化学刻蚀快得多,可加工出更高深宽比的微结构,有些电化学刻蚀方法还可方便地加工出复杂三维立体结构.与 MEMS 相关联的电化学加工方法有电化学沉积与电化学刻蚀两种,如近几年出现的 LIGA 技术<sup>[12]</sup>和 EFAB 技术<sup>[13]</sup>即属于电化学沉积(或电铸)类.本文将就当前所出现的几种电化学刻蚀方法进行综合评述,这里所定义的电化学刻蚀是指在刻蚀加工过程中牵涉到溶液体系中电极反应的刻蚀技术.

### 1 掩膜法<sup>[14~16]</sup>

掩膜法是由宏观机械加工中的电解加工技术发展而来的,有着悠久的历史.该法的要点是用绝缘掩膜(如光刻胶)将被加工材料不需刻蚀的部分屏蔽起来而后进行阳极溶解.微加工刻蚀的步骤如下:首先在被加工金属表面涂上光刻胶,再将预先制作好绘有所需微图形的玻璃板覆盖于光刻胶上,对其曝光以使不需刻蚀的那部分光刻胶固化,洗去待刻蚀区的光刻胶,然后

开始电化学刻蚀.刻蚀的工件与溶液有两种接触方法,一是将被加工工件浸入电解质溶液,二是喷淋方式,电解液从阴极喷淋至工件(阳极)表面,阴阳极之间间隙很小,二者之间靠液膜连接,图 1 为用掩膜法刻蚀出的油墨喷嘴,图的顶部示意了掩膜下面的侧向钻蚀状况.

掩膜法的优点是可以使用腐蚀性小的中性盐电解质,如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$  等,对环境污染小,适用面广,甚至对导电陶瓷及高耐蚀合金也能刻蚀;刻蚀速度快,比化学刻蚀快几十倍.缺点是:(1)不能加工出复杂的三维结构(如各种曲面),只能直上直下地进行加工;(2)金属的微观结构决定了其阳极溶解的不均匀性,阳极溶解面较粗糙,从而较难获得微观光滑的刻蚀面;(3)金属的阳极溶解各向同性,虽然刻蚀电流分布可通过改变某些外部条件而得到一定程度的控制,但在膜下不可避免的侧向刻蚀将影响加工精度;(4)仅限

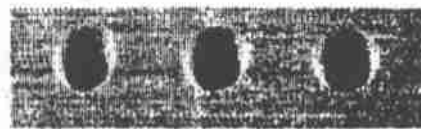
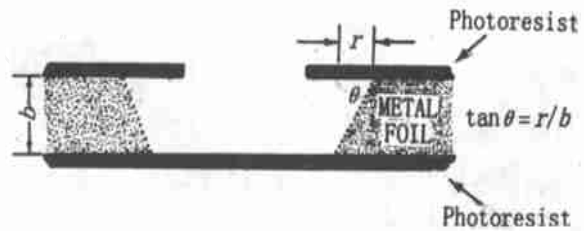


图 1 用掩膜法刻蚀出的油墨喷嘴.顶部图形显示了喷嘴的剖面及钻蚀情况

Fig. 1 Ink-jet nozzle plate fabricated by through-mask electrochemical micromachining. Schematic of the concept (top), and a photograph showing an array of nozzles (bottom)

于对导电材料进行加工。

## 2 扫描电化学显微镜(SECM)法<sup>[17,18]</sup>

八十年代末, A. J. Bard 等发明了一种新的扫描探针显微技术—扫描电化学显微镜(SECM), 其基本过程是利用电化学方法在超微盘电极(探针)表面造成溶液中电活性物质的氧化或还原, 这当中电流与探针/基底的间距及基底的表面性质存在特定关系。通过这些关系可以研究导体、半导体和绝缘体的表面形貌, 或化学(生物)活性的微区分布, 以及微区化学反应和生物过程。SECM 也可用于表面的微加工—微区电化学沉积和电化学刻蚀, 已经对少数金属沉积层(电镀层、溅射镀层等)的微区刻蚀进行了有效的研究<sup>[16,17]</sup>, 其原理即如图 2(A)所示。图中示出以  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  刻蚀 Cu 的过程, 首先  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  在超微电极(阳极)表面被氧化成  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{3+}$  (刻蚀剂); 然后  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{3+}$  扩散到 Cu 表面对 Cu 进行刻蚀:  $\text{Cu} + 2\text{Os}(\text{bpy})_3^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ ; 最后  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  又扩散回超微电极表面, 形成物种扩散的正反馈。此处忽略了离子的侧向扩散, 显然, 刻蚀时间越长, 离子的侧向扩散越远, 蚀孔将变得越大, 加工精度越差。又由于超微盘电极侧面存在包封玻璃, 因此刻蚀深度有限。图 2(B) 为已刻蚀的图形及其剖面。

SECM 方法用于表面的微加工时存在如下缺点: 1) 由于不能有效地控制刻蚀剂扩散层厚度, 故无法达到较高的分辨率或加工精度; 2) 靠刻蚀离子的自由扩散不可能加工出复杂的三维

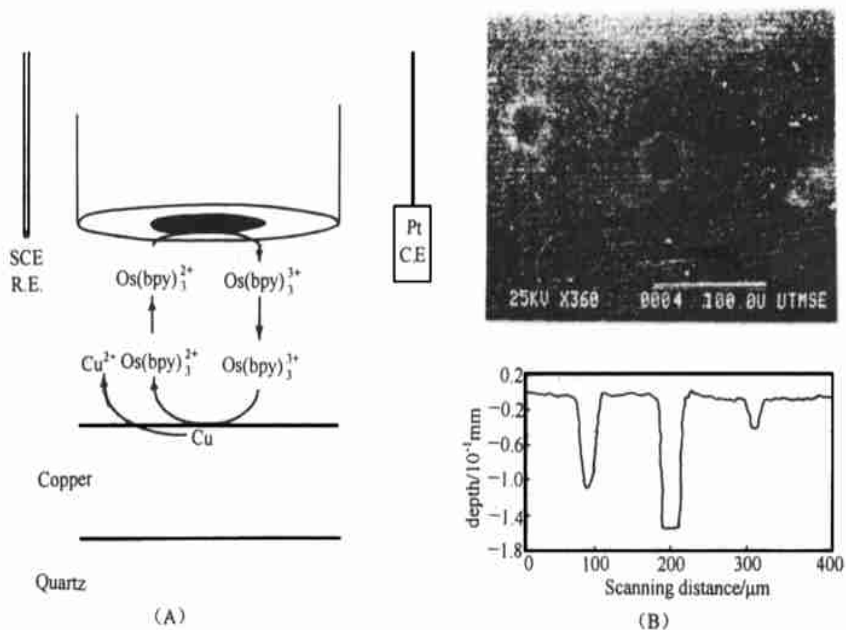


图 2 扫描电化学显微镜以反馈模式刻蚀金属铜的原理(A)及三个蚀孔和其剖面图(B)

Fig. 2 Principles of copper etching by the SECM in the feedback mode(A) and the SEM image of three holes on copper surface etched in a 2 mmol/L  $\text{Os}(\text{bpy})_3(\text{ClO}_4)_2 + 10 \text{ mmol/L}$  acetate buffer solution (top) and profile of the copper surface over the etching patterns(bottom) (B)

结构(如各种曲面);3)超微盘电极的结构限制了它的刻蚀深度,无法得到具有较高深宽比的微结构.

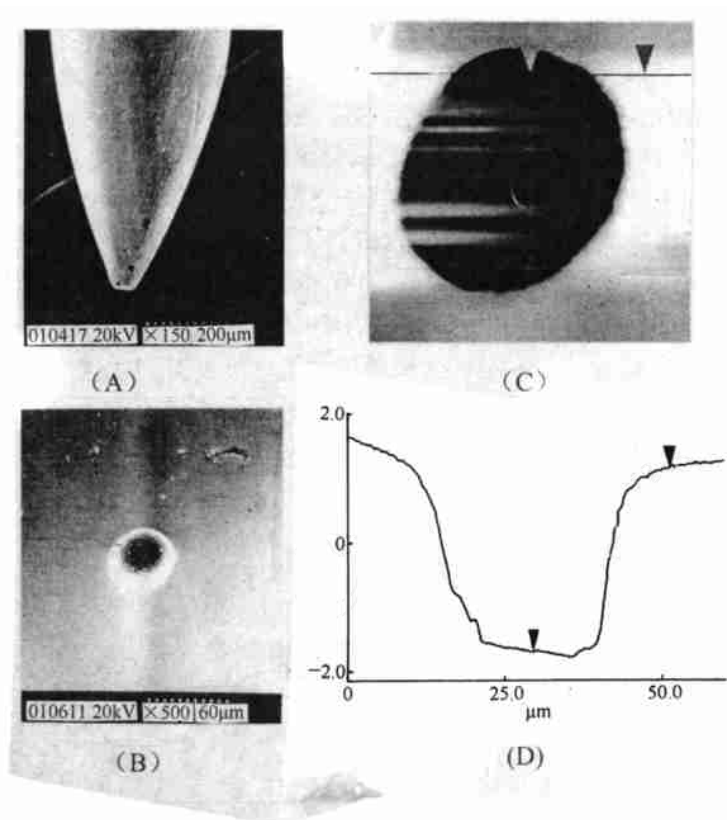


图3 (A) Pt 针阳极(刻蚀模板)的 SEM 图;(B)借助 Pt 针用 CELT 刻蚀 Cu 所得微结构的 SEM 图;(C)对应于(B)的 AFM 照片;(D)对应于(C)图中标示线处的剖面图,图中两个标示点之间的垂直高度 3 µm

Fig.3 (A) The SEM image of the etching mold (Pt needle); (B) The SEM image of the micro structure etched on the surface of copper with CELT using the etching mold in 10 mmol/L FeCl<sub>2</sub> + 50 mmol/L SnCl<sub>2</sub> + 20 mmol/L HCl; (C) The AFM image of the micro structure etched; (D) The cross section of the marked lime in (C). The vertical height between two marked dots 3 µm

### 3 约束刻蚀剂层方法<sup>[19~22]</sup>

田昭武教授于 1992 年所提出了约束刻蚀剂层技术

(CEL T),乃是一种加工复杂三维立体结构的有效方法,已成功地在 Si 和 GaAs 等材料上加工出复杂三维立体结构<sup>[19~22]</sup>.这种方法的基本原理是:(1)通过电解在阳极上产生刻蚀剂 O:R

O + ne, (当然,也可以用其它方式产生,如光化学方法:R + h O + ne);(2)刻蚀剂 O 对被刻蚀材料 M 进行刻蚀:O + M R + M<sup>n+</sup>; (3)通过化学反应或其它湮灭消除由电极向外扩散

并离开电极较远的刻蚀剂,从而达到约束刻蚀剂层厚度的目的:如  $O + S \rightarrow R + Y$ . 这里的  $S$  为捕捉剂,即凡能通过化学反应来消除刻蚀剂反应活性的物质称之。如果阳极是一块具有微结构的模板,若刻蚀剂层厚度被约束得足够薄时,则刻蚀剂层的轮廓与模板微结构的轮廓能基本吻合。当模板逼近工件直至表面的刻蚀剂层接触到工件时,刻蚀反应立即产生,随着模板的不断进给,将会刻蚀出与原模板互补的微结构。图 3(B) 为应用 CELT 加工的微结构,其中作为模板的铂针为阳极(见图 3(A)),刻蚀剂  $Fe^{3+}$  系由  $Fe^{2+}$  在阳极上氧化而成,捕捉剂为  $SnCl_2$ 。图 3(C) 是图 3(B) 的 AFM 图像,由于刻蚀度很深,只能在其孔边缘测量边缘深度(见图 3(D)). 而中间深度已超出 AFM 针尖的探测范围( $6 \mu m$ )。未加捕捉剂时,则蚀孔的半径约为图 3(B) 的 2 倍。

CELT 方法有如下优点:(1) 可进行复杂三维结构的加工,工艺简单,适合于批量复制。(2) 具有距离敏感性,它将刻蚀剂紧紧束缚在模板表面,能通过控制模板的进给距离精确地控制加工量,为其它刻蚀方法所不及。(3) 一般的刻蚀技术为控制加工量的过程,表面各点以相同刻蚀速率向前推进,所以原来粗糙的表面加工后仍然保持粗糙,而 CELT 在加工过程中受控制的是刻蚀后的保留量,保留与模板互补的立体结构,因而工件表面的原始粗糙度不会影响加工后产品的表面光洁度。(4) 不仅适用于导体,也适用于半导体和绝缘体。其不足之处是“刻蚀剂—约束剂”的匹配要视被加工材料的特性而作调整,各种材料的刻蚀体系的选择虽有理论可循,但仍然是一项艰巨的工作。

## 4 超短电位脉冲法

2000 年, Schuster 等在《Science》上报道了应用超短电位脉冲加工金属的方法<sup>[23]</sup>,其基本原理即如图 4 所示。如图,workpiece(被加工件,阳极)上双电层的充电时间常数随着 tool(工具电极,阴极)与 workpiece 之间溶液电阻的增大而增大,因而,workpiece 表面距离 tool 越近之处二者之间的溶液电阻越小,双电层充电越快。刻蚀过程(图 4B)大致如下:在 workpiece 和 tool 之间施加超短脉冲,控制脉冲宽度,使得在每个脉冲范围内,处于 tool 正下方的 workpiece 表面(此处二者之间的溶液电阻最小)充电到使其发生阳极溶解,而 workpiece 表面的其他部分则由于距离远,电阻大,充电慢,而不发生阳极溶解或者是溶解量极微,这便产生了 tool 正下方工件表面的选择性溶解(刻蚀)。图 5 是用这一方法加工出的微结构图形。原文作者认为,只要超短脉冲宽度能达到的皮秒级,便可对金属进行纳米级分

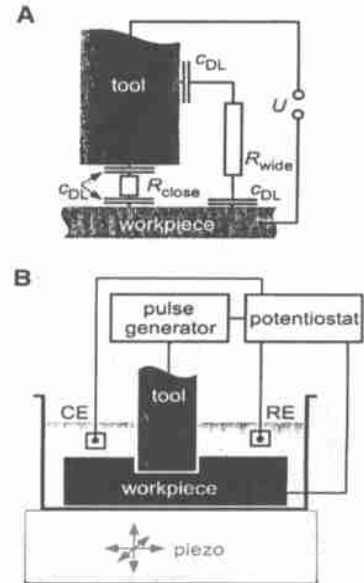


图 4 超短脉冲法电极系统的简化等效电路图(A)及其加工过程示意图(B)

Fig. 4 (A) A simplified equivalent circuit of the electrochemical cell. Because the electrolyte resistance along the current path depends on the electrode separation ( $R_{close}$  and  $R_{wide}$ ), the time constants vary. Experimental setup for electrochemical micromachining (B)

辨率的加工.

超短电位脉冲方法和掩膜法同属于金属的阳极溶解,有着共同的优点,它比掩膜法优越之处在于,该法的阳极溶解局限于快速充电区,而不是各向同性的阳极溶解,因此不存在侧向腐蚀.缺点是:(1)要产生皮秒级超短稳压方波脉冲是相当困难的;(2)从应用的范围看,也只能对导电性材料进行加工;(3)不适合于复杂三维结构的刻蚀.例如,加工一个圆锥面时,tool 电极必须沿着倾斜的方向切入 workpiece 才行,而一旦 tool 电极发生倾斜,workpiece 上要加工和不需加工的区域二者相对于 tool 电极已不存在电阻突变(或电阻变化拐点),此时刻蚀分辨率必将急剧下降;(4)亦属于阳极溶解,故难以获得微观光滑的刻蚀表面.

### 5 电化学扫描隧道显微镜<sup>[24~27]</sup>

扫描隧道显微镜(STM)可以在低温和超高真空下进行原子级别的操纵和表面修饰<sup>[24]</sup>.将扫描隧道显微镜用于大气条件下的电化学体系时,STM 针尖

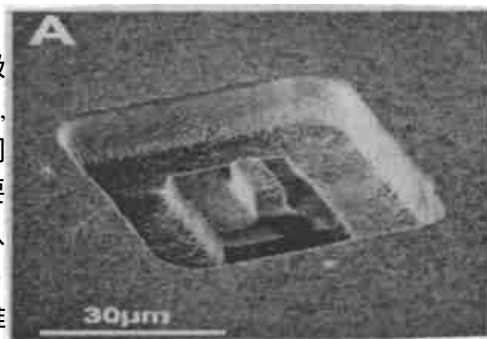


图 5 超短电位脉冲法在铜片上加工的微结构

Fig. 5 Cu structure machined into the Cu sheet upon application of a 2 MHz sequence of 50 ns, -1.6 V pulse to the tool electrode (a cylindrical Pt wire 10 μm in diameter) in 0.01 mol/L HClO<sub>4</sub>, and 0.1 mol/L CuSO<sub>4</sub>

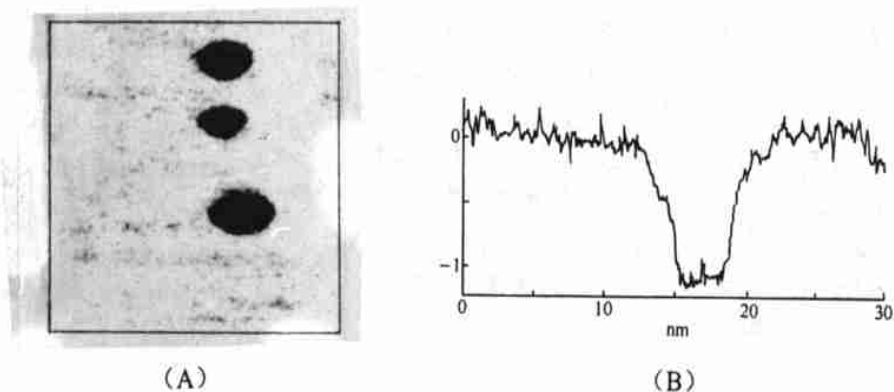


图 6 在 -2 V、60 ns 的超短电位脉冲作用下,在金表面上由扫描隧道显微镜诱导的电化学刻蚀.(A)由三个超短电位脉冲原位产生的三个蚀点;(B)最上面的蚀点的截面图,孔径约 5 nm

Fig. 6 (A) The holes formed by three-2 V pulses of 60 ns duration on Au surface. This complete holes' image was recorded subsequently by STM under  $U_s = 840$  mV,  $U_T = 300$  mV,  $I_T = 1$  nA; 1 M CuSO<sub>4</sub> / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (B) Cross section through the uppermost hole in(A)

可诱导金属溶解(或氧化)以及电沉积. STM 诱导的金属溶解(或氧化)既可发生在试样偏压

(相对于 STM 针尖)为正值<sup>[25~27]</sup>也可发生在试样偏压为负值的情况下<sup>[28]</sup>。二者刻蚀时,金属的溶解部位均处在针尖正下方产生隧道电流的区域(通常为纳米级尺度,故若以此作为微加工方法,其分辨率显然在纳米级),该区域的强电场是出现这种纳米尺度刻蚀的主要原因之一,但关于其它的原因则有不同说法。Schustre R 等人将超短电压脉冲施加于针尖(直径为 1  $\mu\text{m}$ )和试样之间,产生直径约为 5 nm,深度约为 1~3 个原子单层的蚀坑,如图 6 所示。作者认为,这种区域约束作用是因为 STM 针尖和试样的距离小于一个 nm,此时,试样表面双电层和针尖表面双电层已发生交叠,在试样和针尖之间的狭窄间隙里,间隙距离和电解质中离子之间的距离处在同一数量级。当加上一个 60 ns 的电压脉冲时,由于形成双电层而使间隙内离子几乎耗尽,而间隙之外的离子又来不及扩散入间隙,使得间隙内几乎成为绝缘层,此刻,仅在间隙内更狭窄的地方(有隧道电流产生的地方),试样上电化学氧化的金属粒子才能在此处的强局域电场作用下直接到达针尖表面而被还原。谢兆雄和 Kolb 曾作过试样偏压为负时的金属溶解<sup>[28]</sup>,作者认为,此时针尖的费米能级低于试样的费米能级,针尖上有空的电子态,试样上的电子直接隧穿到针尖,从而导致自身氧化或溶解,不过这一隧穿电流比正常的隧道电流小很多。简言之使用电化学扫描隧道显微镜方法,通常只对金属进行原子单层(最多几个单层)的刻蚀,而以此用于微米尺度的 MEMS 器件加工,当会比较困难。

综上所述,上列的几种刻蚀方法各有其优缺点。从加工的微细程度、批量复制能力和复杂三维结构的加工能力等诸多因素看,约束刻蚀剂层技术更具有优越性。但要满足 MEMS 加工的各种需求,则宜各种方法相互补充。

## The Electrochemical Etching of Metals

JIANGLi-min, TIAN Zhong-qun\*, LIU Zhu-fang,  
MAO Bin-wei, HUANG Hai-gou, SUN Jian-jun

(State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces and Chem. Dept.,  
Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

**Abstract:** All kinds of current methods for etching metals are reviewed. The electrochemical etching methods among them, including through-mask, scanning electrochemical microscopy, confined etchant layer technique, electrochemical scanning tunneling microscopy and super-short potential pulse, are discussed in detail. The comparative analyses were made for the methods in terms of the processing precision (whether processing in micrometer or nanometer scale), the processing efficiency (the complexity of the procedure, and whether fabricating in batch), the extent of application (mainly refer to the procedure, and whether fabricating in batch), the extent of results was shown that each method has itself advantage and imperfection. The confined etchant layer tech-

nique has superiority over other methods in the view of the total effect.

**Key words :** Metal etching ,electrochemical etching ,Confined etchant layer technique ,Micro-fabrication.

## References :

- [1] Palchetti I,Marrazza G,Mascini M. New procedures to obtain electrochemical sensors for heavy metal detection[J]. Analytical Letters,2001 ,34 :813 ~ 824.
- [2] Furukawa S,Roy S,Miyajima H,et al. Nickel surface micromachining[C]. Proceedings of Sixth international symposium on micro machine and human science. IEEE,1995 ,161 ~ 162.
- [3] Arias F,Oliver S R J ,Xu B ,Holmlin R E,et al. Fabrication of metallic heat exchangers using sacrificial polymer mandrils[J].J. Microelectromechan. Sys. ,2001 ,10 :107 ~ 112.
- [4] Wang S A ,Li X H ,Wakabayashi K,et al. Deep reactive ion etching of lead zirconate titanate using sulfur hexafluoride gas[J].J. Am. Ceramic Soc. ,1999 ,82 :1 339 ~ 1 341.
- [5] Suh H J ,Bharathi P ,Beeble D J ,et al. Dendritic material as a dry-release sacrificial layer [J]. J. Microelectromechan. Sya. ,2000 ,9 :198 ~ 205.
- [6] Li X H ,Abe T ,Esashi M. Deep reactive ion etching of Pyrex glass using SF6 plasma[J]. Sensors and Actuators ,2001 ,87 :139 ~ 145.
- [7] Takeuchi S,Shimoyama I. A three-dimensional shape memory alloy microelectrode with clipping structure for insect neural recording[J].J. Microelectromechan. Sys. ,2000 ,9 :24 ~ 31.
- [8] Surganov V ,Mozalev A ,Boksha V. Planarized aluminum submicron structure formation for interconnection of ULSI by laser lithography and electrochemical anodizing[J]. Microelectronic Engineering ,1997 ,37/ 38 :335 ~ 340.
- [9] Vossen J L ,Kern W. Thin Film Processes [M]. New York :Academic Press ,1991.
- [10] Zhu Q Y,et al. Precision Manufacture with Laser(in Chinese) [M]. Beijing :Machine Industry Press ,Beijing , 1990.
- [11] Moreno O A ,McHatten R C ,Paonessa R S,et al. in Principles of Electronic Packaging (edited by Seraphim D P ,Lasky R C and Li C Y) [M]. New York :McGraw- Hill Book Company ,1989.
- [12] Romankiw L T. A path : from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS [J]. Electrochimica Acta ,1997 ,42 :2 985.
- [13] Cohen A. SPIE 1999 Symposium on Micromachining and microfabrication[C]. Santa Clara ,CA ,September 22 ,1999.
- [14] The Machine Manufacture Research Group of Harbin Institute of Technology. Electrolytic Machining Technology(in Chinese) [M]. Beijing :National Defence Industry Press ,1979.
- [15] Datta M. Fabrication of an array of precision nozzles by through-mask electrochemical micromachining[J].J. Electrochem. Soc. ,1995 ,142 :3 801 ~ 805.
- [16] Shenoy R V ,Datta M ,Romankiw L T. Investigation of island formation during through-mask electrochemical micromachining[J].J. Electrochem. Soc. ,1996 ,143 :2 306.
- [17] Mandler D. ,Bard A. J. Scanning electrochemical microscopy :the application of the feedback mode for high resolution copper etching[J].J. Electrochem. Soc. ,1989 ,136 :3 143 ~ 3 144.
- [18] Husser O E ,Craston D H ,Bard A J. Scanning electrochemical microscopy :high-resolution deposition and



- etching of metals[J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1989 ,136 :222 ~ 3 229.
- [19] Tian Z W ,Feng Z D ,Tian Z Q ,et al. Confined etchant layer technique for two-dimensional lithography at high resolution using electrochemical scanning tunneling microscopy[J]. *Faraday Discuss* ,1992 ,94 :37.
- [20] Zu Y B ,Xie L ,Mao B W ,Tian Z W. Studies on silicon etching using the confined etchant layer technique [J]. *Electrochimica Acta* ,1998 ,43 :1 683.
- [21] Sun J J ,Huang H G ,Tian Z Q ,et al. Three-dimensional micromachining for microsystems by confined etchant layer technique[J]. *Electrochimica Acta* ,2001 ,47 :95 ~ 101.
- [22] Tian Z W ,Lin H X ,Sun J J ,et al. The development of microsystems and new applications of electrochemistry [J]. *Electrochemistry (in Chinese)* ,2001 ,7 :1 ~ 9.
- [23] Schuster R ,Kirchner V ,Allongue P , et al. Electrochemical micromachining[J] *Science* ,2000 ,289 :98 ~ 101.
- [24] Stroscio J A ,Eigler D M. Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope[J]. *Science* ,1991 ,254 :1 319 ~ 1 326.
- [25] Schuster R ,Kirchner V ,Xia X H ,et al. Nanoscale electrochemistry[J]. *Phys. Rev. Lett.* ,1998 ,80 :5 599 ~ 5 602.
- [26] Lebreton C ,Wang Z Z. Critical humidity for removal of atoms from the gold surface with scanning tunneling microscopy[J]. *J. Vac. Sci. Technol.* ,1996 ,B14 :1 356 ~ 1 359.
- [27] Sugimura H ,Uchida T ,Kitamura N ,et al. Scanning tunneling microscope tip-introduced anodization for nanofabrication of titanium[J]. *J. Phys. Chem.* ,1994 ,98 :4 352 ~ 4 357.
- [28] Xie Z X ,Kolb D M. Spatially confined copper dissolution by and STM tip :a new type of electrochemical reaction ? [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* ,2000 ,481 :177 ~ 182.