

微系统与电化学

田中群*, 孙建军

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

摘要: 本文简要介绍微系统的涵义、发展和主要特点。通过列举并讨论电化学在微系统中的应用以及微系统在电化学中的可能应用, 阐明作为纳米科技一个重要组成部分的微系统的兴起将在二十一世纪为电化学提供新的发展机遇。

关键词: 微系统, 微机电系统, 电化学, 纳米科技

中图分类号: O 646

文献标识码: A

1 微系统简介

早在 50 年代末, 诺贝尔物理学奖获得者 Richard Feynman 就预见, 制造技术将沿着从大到小的途径发展, 即用大机器做出小机器, 用这种小机器又能做出更小的机器, 并由此在微小尺度领域制造出一代代的批量加工工具。六十年代以来, 微电子技术的发展使集成电路芯片尺度不断缩小, 同时对硅的加工技术也渐趋成熟。当人们意识到, 采用半导体芯片的批量制造技术可以同时制造出数以百万计的微型灵巧零部件, 并由此生产许多宏观机械系统的微米尺度样机之后, 便在微型机械制造领域开始了一场革命。七十年代中期, 美国 Kulite 压力传感器公司开始采用硅各向异性腐蚀 (anisotropic etching) 方法, 代替机械研磨制做用于压力传感器的硅膜。膜的尺寸可小至几百微米, 厚度薄至微米级。这种技术后来被称为微机械加工 (micro machining) 技术。借助于该技术, 压力传感器质量大大提高, 而且可以大批量生产, 成本下降, 所以得到了推广应用, 八十年代中期就在美国形成了可观的产业。有了微机械加工技术, 制作硅微型机械部件的前景也开始显露出来。在这种技术背景下, 八十年代初, 一些有远见的科学家, 如荷兰的 S. Middelhoek、美国的 R. Muller、美籍华裔学者葛文勋和张世加等提出了固态执行器 (致动器) 或微机械执行器的概念。1987 年, 美国加州大学伯克利分校的范龙生 (其时还是一名博士研究生)、戴聿昌和 R. Muller 等人在第四届国际固态传感器与执行器会议上, 报道了用表面微机械加工技术制成的多晶硅齿轮, 带活动接头的连杆、导轨、滑板和弹簧等微机械部件, 国际科学界为之震动。一年之后, 他们又研制成功了基于硅微加工工艺的静电马达。

收稿日期: 1999-11-18

* 通讯联系人

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (29625306) 和国家自然科学基金重点项目 (29833070), 第 10 届全国电化学会议 (1999 年 10 月, 杭州) 大会报告论文

充分显示了利用硅微加工工艺制造与集成电路兼容的微小可动部件以及制造微小系统的潜力,并激励人们不断地追求越来越小、越来越完善的微小尺度结构系统. 1989 年在美国国家自然科学基金会召开的一次微机械加工技术讨论会上,肯定了微机械加工以微机电系统(Micro Electromechanical System,简称 MEMS)为目标的研究方向,并决定投入巨款予以资助,从而也导致了该领域的形成^[1~7].

微系统(Microsystem,欧洲惯用词)也称为微机电系统(MEMS,美国惯用词),泛指体积小、可批量制作,集微型机构、微型传感器、微型执行器以及信号处理和电路、直至接口、通讯和电源等于一体,具有多种功能的系统. 近年来配置有微光学部件的微型光机电系统(MOEMS)^[5,6]和微型生化分析系统^[4,7]迅速发展为该领域的新热点,在微系统这一新兴领域中所产生的新名词也不断出现,微系统逐渐被认为是较好地归纳和代表种类繁多的各系列产品的统称. 在尺度上,按照微机械的习惯划分,1~10 mm 范围的称微小型(Mini-),在 1 μm ~1 mm 范围的称微型(Micro-),在 1 nm~1 μm 范围的称纳米(Nano-)机械. 除了一些特别复杂的微系统(如微型卫星、微型飞机、微型仪器和微型机器人等),微系统的尺度基本上都在上述范围内,但由于其功能更多,部件更复杂而不便进行类似的进一步细分.

微系统一般可分成几个独立的功能单元,其输入是物理或化学信息,通过合适的传感器转换为电(光)信号,经过信号处理(模拟和/或数字)后,通过执行器与外界作用. 每一个微系统还可采用数字或模拟信号(电、光、磁等等物理量)与其它微系统进行通讯. 如果把集成电路芯片视为可接收、处理和发送信息的控制器官——大脑,微系统则是包含有大脑、五官以及四肢的复杂综合体. 大规模集成电路的实质,是对电子信号进行通断控制. 微系统将为电子系统提供通向外部世界所需的窗口,使它们可以感受并控制运动、光、声、热及化学(生物)物质的传输. 二者相比之下,微系统的功能发生了本质性的飞跃,并且它的多样性也是微电子芯片所根本无法比拟的.

微系统的目标不但在于通过微型化、集成化使数以百万计的的微型零部件能够批量制造而大大降低成本,并具有节材、节能、小惯性、易控制、高速度、高信息密度、高功能密度、高互联密度等特点,更重要的还在于制备各类具有不同新功能的微系统,可以完成大尺寸系统所不能完成的任务,从而发现和解决新的科学问题,开辟新的技术领域和产业. 例如:可夹起一个红血球尖端直径为 5 μm 的微型镊子,能开动的 3 mm 大小的汽车和 2 cm 大小的飞机以及在磁场中飞行的机器蝴蝶,通过多变量协调控制能进入人体血管进行诊治工作的微型机器人等. 正像抗菌素、核能以及微电子技术的出现和应用所产生的巨大影响一样,二十一世纪的微系统将不仅向技术领域提出重大挑战,也给科学领域中带来许多全新的问题.

微系统技术是在微电子工艺的基础上发展起来的、多学科交叉的纳米科技前沿领域,涉及电子、机械、材料、物理学、化学以及生物医学等多种工程技术和学科. 它的基本技术包括:设计技术、材料选择(如构造材料和功能材料)、微细加工(如具有高深宽比、多层或三维微结构加工)、微传感器(速度、压力、流量、温度、湿度、pH 值、气体、离子浓度和化学成分等)、微执行器(微阀、微泵、微开关和微电机)、微能源、微系统控制和集成、微装配(如键合和封装)等关键技术. 它的基础研究基本上涵盖了纳米科技所面临的主要问题,随着研究对象的尺寸减小,需要深入探讨和认知在微米/纳米尺度下的微动力学、微流体力学、微热力学、微摩擦学、微光学、微

结构和表面物理效应及化学过程等,有关的研究必然将促进许多基础学科的发展。

意大利科学家 A. Volta 于 1799 年发明了第一个化学电源即“伏打电堆”而开创了电化学领域,并为人们认知和改造客观世界做出了巨大的贡献。在过去的整整二百年里,电化学作为物理化学的一个重要分支学科,在能源、材料、环境等领域中发挥了重要的作用。二十一世纪的电化学工作者只有在科研前沿努力进取和主动开拓新方向,并注重将各个科学领域的新成就不断地引进电化学里,方可使这一古老学科继续充满活力。微系统的出现和即将到来的迅猛发展给电化学赋予了新的使命,必将促进电化学及其相关科学技术的发展。以下简要讨论电化学在微系统中的应用以及微系统在电化学中的可能应用。

2 电化学在微系统中的应用

2.1 半导体芯片电沉积 Cu 布线工艺

半导体芯片是微系统的核心部件,具有强大功能而尺寸又小的微芯片是人们追求的目标。自从六十年代集成电路问世到 1998 年以前,半导体芯片上的连线均采用 Al 膜。但随着集成度的不断提高,线宽也变得越来越窄,从当初的几微米发展到亚微米,继而发展到 $0.35\ \mu\text{m}$ ^[8]。由于铝的导电率比较小,这个线宽已达到了其极限。用 Cu 代替 Al 布线,可使电阻率降低 45%,同时也使线间电容降低,增强了整个系统的可靠性。1997 年 IBM 公司用电沉积 Cu 代替 Al 作为连线制作新一代微芯片。1998 年线宽为 $0.25\ \mu\text{m}$ 的 Pentium 微处理器正式投入大规模生产。1999 年用电沉积 Cu 工艺制作的 CPU 的线宽已达 $0.18\ \mu\text{m}$, Pentium 微处理器的速度达到了 733 MHz。Cu 布线工艺的关键是如何在十分狭窄的沟道 (Damascene) 中电沉积 Cu 而避免空洞 (Void) 及缝隙 (Seam) 等缺陷的生成。IBM 公司的研究人员经过近十年的研究,通过在电解液中加入合适的添加剂,使电镀时 Cu 膜从沟道的底部逐渐向上生长 (图 1)^[9],解决了这一难题。这也说明了发展相关电化学工艺和从事有关基础研究的重要性。

2.2 LIGA 技术

用常规的半导体工艺只能制作简单的、深宽比 (Aspect ratio) 很小的立体图形。在微系统制作工艺中,十分需要加工具有较高深宽比的器件。德国卡尔斯鲁厄核研究所的科学家巧妙地把 X 射线同步辐射掩膜刻蚀和电化学铸模结合在一起,于八十年代末发明了 LIGA (Lithografie

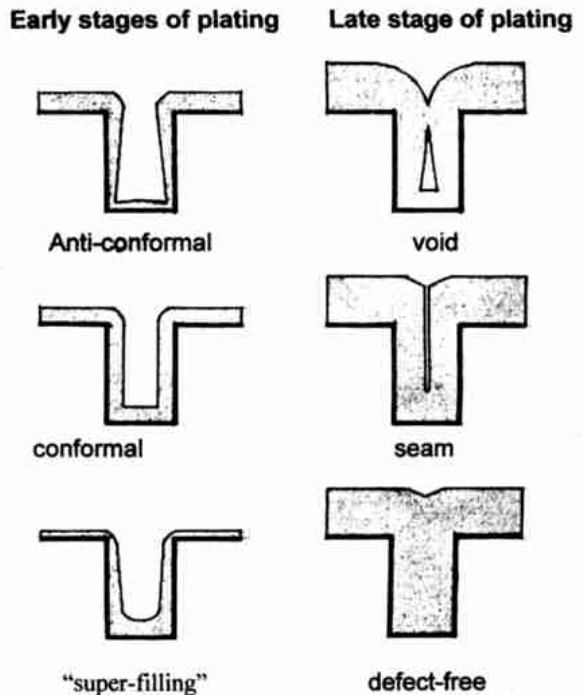


图 1 沟道构型电镀初期及完成后三种不同类型的成膜方式^[9]

Fig. 1 Types of profile evolution in Damascene plating (ref. 9)

Galvanoformung Abformung) 技术^[10]. 该技术可制作出最小部位尺寸为 10 μm、深宽比达 50 1 的微器件, 并实现对塑料、陶瓷等材料的微细加工. 其原理如图 2 所示. 图 3 是利用 LIGA 技术制作的一个微器件示意图. 由于 LIGA 技术需要昂贵的同步 X 射线源, 其推广应用受到了较大的限制. 近几年, 人们把近紫外光刻扩展应用到厚层光刻胶, 发展了分辨率为微米级的准 LIGA 工艺. 准 LIGA 工艺可以制作镍、铜、金、银、铁镍合金等金属结构. 还可用牺牲层释放金属结构, 制作可动部件, 并且可进行多层套刻, 制作较复杂的结构. 利用准 LIGA 工艺已制作出微金属齿轮、微电机、微加速度计和微陀螺等^[11]. 如何在具有很高的深宽比的厚层光刻胶的图形内实现高质量的电铸则是迄今尚未得到很好解决的一个重要问题.

2.3 EFAB 技术

EFAB 是 Electrochemical Fabrication 的简称, 是美国南加州大学信息科学研究所 Adam Cohen 教授研究组在 1999 年刚发布的、采用电化学方法制作三维多层微结构的技术^[12~14]. EFAB 的基本原理是: 先用 3D CAD 软件将要加工的图形分解成一系列适用于制作成光刻模板的二维图形, 然后由此制成一种特殊的由金属阳极和绝缘材料组成的一系列模具 (Instant Mask), 接下来在电解槽中将所需金属以及牺牲层金属按照模具的图形一层层分别电沉积出来, 最后将牺牲层金属溶解以后就得到所要材料的图形 (如图 4 所示). 图 5 是用 EFAB 技术制作的一个 12 层的镍微链, 总高度约为 96 μm. 虽然 EFAB 技术还在发展之中, 但由于其潜在的应用价值, “EFAB” 已被南加州大学注册了商标. 这一新方法的成功推广应用将吸引更多的电化学工作者投身于微系统的科研之中.

2.4 CEL T 技术

对于一些较复杂的、功能性较强的微系统, 很需要使用某种具有复杂曲面

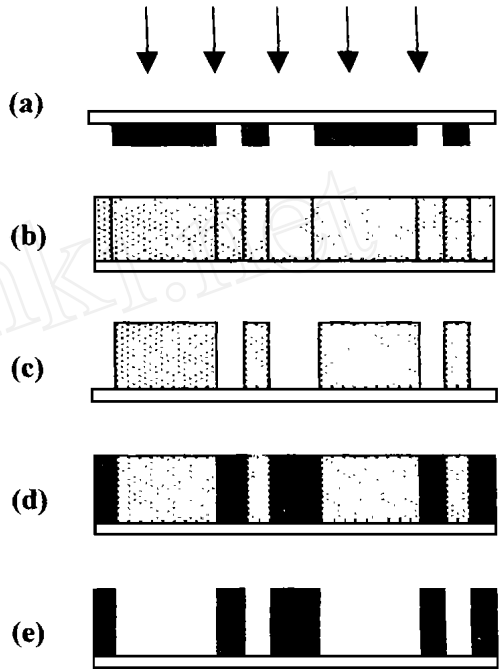


图 2 LIGA 工艺基本流程图. (a) X-Rays 掩膜, (b) X-Rays 照射, (c) 显影, (d) 电铸, (e) 去除 PMMA 膜

Fig. 2 The schematic process of LIGA (a) mask for X-Rays, (b) X-Rays radiation, (c) developing, (d) electroplating, (e) dissolving PMMA

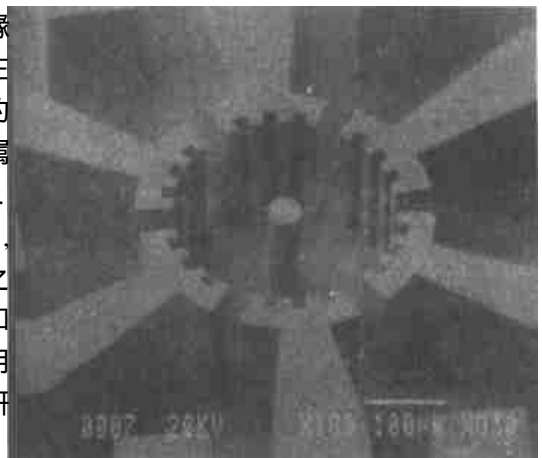


图 3 用 LIGA 技术制作的一个立体构件 [12]
Fig. 3 A 3-Dimensional device produced by LIGA (ref. 12)

的三维图形的微器件.倘若需要制作球(锥)面结构,采用 EFAB 技术就需要制作很多模板,制作时间就会大大延长,如果其尺度要求在亚微米或更小,EFAB 技术便无法满足要求.厦门大学田昭武教授研究组近期提出了用约束刻蚀剂层技术 (Confined Etchant Layer Technique, 简称 CELT) 加工复杂三维图形的新技术^[15~17].它的基本原理是:利用电化学或光电化学反应在具有高分辨率的复杂三维图形的模板表面产生刻蚀剂,通过于溶液中加入的捕捉剂而迅速地与刚产生的刻蚀剂发生均相反应,使得刻蚀剂几乎无法从模板表面往溶液深处扩散,因而可将刻蚀剂紧紧地约束在靠近模板表面轮廓的很小区域内.当模板十分靠近被加工材料时,约束的刻蚀剂方可与待加工的表面发生反应,加工出的图形就与模板互补.该技术的最大特点,一是具有距离敏感性,对被加工材料的表面粗糙度要求不是太高;二是可以批量复制;三是加工出的图形表面具有连续性,可加工出球面、锥形等复杂的三维图形.图 6 是用一超微 Pt 电极在硅表面上的微加工图形.其中,图 6a 是没有采用 CELT 技术,刻蚀后的图形直径远远大于模板电极直径;图 6b 是采用了 CELT 技术,刻蚀后图形的直径几乎与所用模板电极的直径相同.

2.5 微系统的电源

除了微系统的加工制作,电化学在其它方面的应用也将是大有作为的.例如,在许多微系

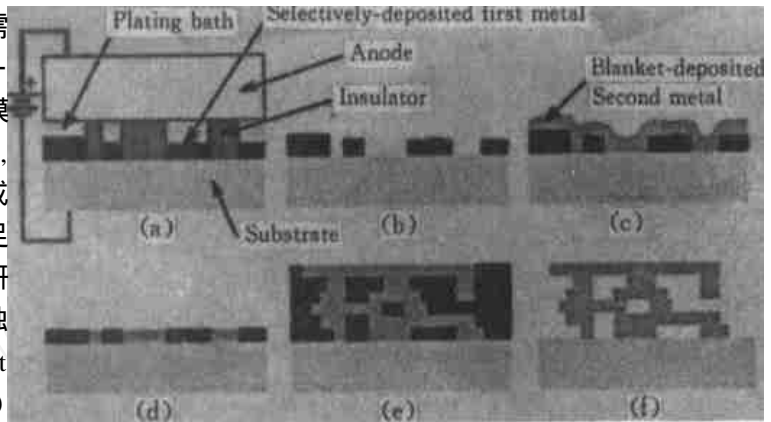


图 4 EFAB 工艺流程示意图. (a)用 Instant mask 选择性电沉积第一种金属, (b) 第一种金属沉积之后, (c) 在空隙中沉积第二种金属, (d) 抛光磨平, (e) 重复制作几层之后, (f) 溶解掉第一种金属[12]

Fig. 4 EFAB process flow. (a) selective deposition of first material using instant masking, (b) after first material deposited, (c) after blanket deposition of second material, (d) planarization, (e) after repeating for several layers, (f) after removal of one material (ref. 12)

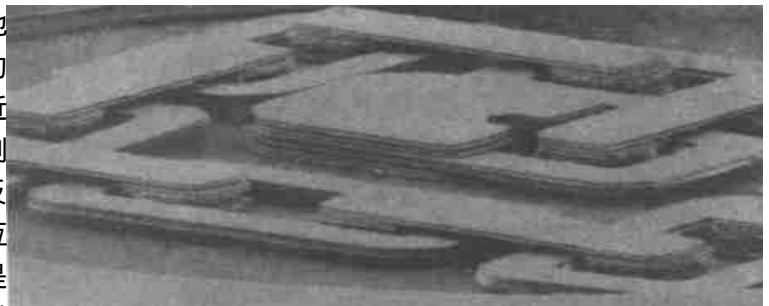


图 5 由 12 层镍微链组成的 6 个可独立活动的连接. 总高度约为 96 μm [12]

Fig. 5 A 12-layer nickel microchain with six independently movable links. The heights is $\sim 96 \mu\text{m}$. (ref. 12)

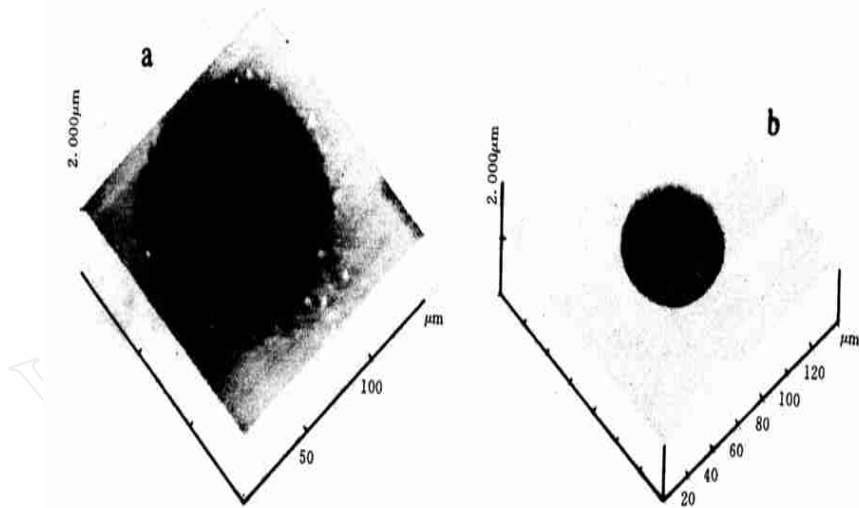


图 6 不使用(a)和使用(b) CEL T 技术在 Si 片上加工出的两个图形 [17]

Fig. 6 Etching of silicon wafer without (a) and with (b) using CEL T (ref. 17)

统中,电源的重量占了整个体系重量的 1/5 ~ 1/4。目前所制作的微型飞机总重量为一百克左右,而其电源重量就高达二十余克。又例如,现在的一些医疗手术中,为了探测心脏的血液供给以及心肌状况,需要将一根光纤插入血管直通心脏,并用大型仪器实时检测。将来则很可能将只有几十个微米大小的医疗机器人直接放入人体血管内,它不仅可以在实时检测而且还同时进行治疗,如清除淤塞在血管中的血块等。显然此际再用人体外的电源通过电线作为驱动微机器人的必要能源是不现实的,因为电线的直径可能大于微机器人的尺度。因而与微机器人为一体的电源研制将是该项科研尝试成功与否的关键因素之一。若能巧妙地制作以血液中的糖份和氧气等物质作为燃料的燃料电池,则有望克服上述困难。总之,开发体积更小、比能量更高的各类微型电池是赋予电化学的又一个重要任务^[18]。

2.6 微系统的微量流体输运和控制

由于微系统中各类基本单元的尺度在(亚)微米级,且其表面积与体积的比值远大于常规系统,在许多情况下,表(界)面的微观(原子至纳米尺度)性质成为影响微系统性能的关键因素之一。特别是近年来随着微化学仪器和生物芯片在微系统领域中的地位逐渐变得重要,固/液界面的(电)化学和物理性质成为研究微系统中微通道流体学的关键因素之一。在 21 世纪最初的十年里,芯片上的微电泳仪、微重金属探测仪、微血液分析仪等系统将会在市场上出现^[19]。研究极微小尺度体系的电化学问题是十分必要的,例如在微米至纳米尺度下的强电场中的分子行为的规律和控制需要着重研究,这可能对微系统中利用施加电压控制微量流体输运具有重要甚至是关键性的指导意义。并且,表面和微通道的微观现象与表面的化学修饰和改性必须着重从微观的角度予以系统的研究,有关电化学表(界)面的现象和基本问题(如吸附、钝化、电泳和电渗等)须受到充分的重视。

电化学在微系统中应用的例子还有很多^[20~22],这里就不再一一列举。

3 微系统在电化学中的应用

与电化学相比,微系统技术的发展历史要短得多,它在各个方面的应用刚刚开始,似乎还谈不上直接应用于电化学的实例,以下仅举几个略有相关的例子予以简要讨论,以起抛砖引玉的作用。

体硅机械加工工艺是微系统技术的重要组成部分,其应用比较成功的例子当数原子力显微镜(AFM)^[23],因为 AFM 仪器的核心部件是硅微机械探针和硅微机械悬臂系统。电化学原子力显微镜(ECAFM)对样品的导电性高低没有特殊的要求,不会出现电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)实验中因针尖在样品绝缘区上方逼近或扫描时所发生的针尖碰撞表面而导致实验失败的问题。AFM 针尖端的形状和尖锐程度决定了所获得的电极表面图象的分辨率和清晰度。ECAFM 在电解液体系中金属及其氧化物的表面结构^[24]、欠电位沉积过程^[25]、腐蚀机理^[26]、AFM 探针增强或诱导导电聚合物的电化学微区聚合^[27]等研究方面已发挥了重要作用。微系统加工技术的发展有望制作出更高质量的 AFM 探针而服务于表面电化学研究。

1998 年,美国宾夕法尼亚州立大学的 T. E. Mallouk 和依里诺伊技术研究所的 E. S. Smotkin 报导了被称为组合电化学(Combinatorial electrochemistry)的技术^[28]。该技术采用荧光标记法,研究燃料电池阳极的合金组份和比例的电催化性质,使之在一定电位下各种组份对甲醇的电催化效能转化成荧光强度显示出来,大大增加了研究的效率,使原来只限于研究二元合金扩展到三元、四元以至五元合金成为可能。基于该技术思想,我们将来可能会发展一种基于微系统技术、可批量制作、价格便宜并与微处理器集成在一起包含成千上万个单元的组合微电化学电解池。每个电解池中的电极材料组份和比例有所不同,并采用不同的实验条件进行实验。这样,不但所需的样品量很少,且一次实验就可完成现在需要几个月乃至几年才能完成的工作。

采用微系统技术,将能制造出尺寸更小、需要样品更少,将传统的分离、反应与电化学检测(或光学检测等)集成在一个芯片上的化学实验系统(Lab on Chip)或一个医院的化验室,以适应当前各行各业对分析技术的需求。这些有望发展成为具有巨大商业价值的高新技术产业。

4 前景展望

随着微系统及其相关技术的迅猛发展,微系统正向各个基础学科及应用领域渗透,为生命科学、物理学、化学、光学、力学和医疗保健、国防公安、环境保护以及航空航天、机械制造、电子信息、仪器仪表等产业的发展提供了更为广阔的空间。世界上主要发达国家已投入大量的人力物力用于微系统的开发和应用,力求抢占这一关键的科技制高点。二十一世纪已经到来,我国电化学工作者若能抓住此机遇,便可能在微系统领域中参与激烈的国际竞争,并为微系统和电化学的发展做出应有的贡献。

Microsystem and electrochemistry

TIAN Zhong-qun^{*}, SUN Jian-jun

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

Abstract: Microsystem or micro electromechanical system (MEMS) is briefly introduced. The electrochemical applications in microsystem are reviewed and prospective applications of microsystem in electrochemistry are discussed. Along with the rapid development of micro-analytical chemical systems or lab-on-chips in 21st century, electrochemistry may play an increasingly important role in microsystem technology.

Key words: Microsystem, MEMS, Electrochemistry, Nano-technology

References

- [1] Ding H G. Micro - / nanotechnology — Looking on both the military and the civil technology in 21th century [J]. Chinese Journal of Scientific instrument. 1995, 16(1) :1.
- [2] Wang W Y. Semiconductor sensor and micro electro mechanical systems[M]. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 1999.
- [3] Zhang L G. The importance of developing MEMS. Symposium on Integreted Micro - optp - electro - mechanical Systems[C]. Shangahi, March 6, 1999.
- [4] Manz A, Becker H, Eds. Microsystem technology in chemistry and life Science [M]. Berlin: Springer, 1998, 51.
- [5] Motamedi M E, Wu M C, Pister K S J. Micro-opto-electro-mechanical devices and on-chip optical processing [J]. Optical Engineering, 1997, 36: 1 282.
- [6] Wu M C. Micromachining for optical and Optoelectronic systems[J]. Proceeding of IEEE, 1997, 85: 1 883.
- [7] Ma L. Biochips — A miraculous advance in biotechnology after PCR[J]. Modern Scientific instruments, 1999, 3:3.
- [8] Xiao S. Fabricating the fastest CPU in the world[J]. Chinese Computer Users, 1997, 4:9.
- [9] Andricacos P C. Copper on-chip interconnections: A breakthrough in electrodeposition to make better chips [J]. Interface, 1999, 8: 32.
- [10] Romankiw L T. A path: from electroplating through lithograghic masks in electronics to LIGA in MEMS [J]. Electrochimica acta, 1997, 42: 2 985.
- [11] Zhou Z Y, YE X Y, Li Y, Yang Y, et al. Micro System and Micro Manufacturing [J]. Micro - and Nanometer Science & Technology, 1996, 12(1) :1.
- [12] Cohen A et al. EFAB: Low-Cost, Automated Electrochemical Batch Fabrication of Arbitrary 3-D Microstructures. Micromachining and Microfabrication Process Technology, SPIE 1999 Symposium on Micro-

- machining and Microfabrication[C]. Santa Clara, CA, September 22, 1999.
- [13] Cohen A. et al. EFAB: Rapid, Low-Cost Desktop Micromachining of High Aspect Ratio True 3-D MEMS. 12th IEEE International Microelectromechanical Systems Conference[C], 1999, Technical Digest, IEEE.
- [14] Cohen A. et al. EFAB: Batch Production of Functional, Fully-Dense Metal parts with Micron-Scale Features. Solid Freeform Fabrication Symposium 1998, Proceedings[C]. The University of Texas at Austin.
- [15] 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 Discussion, 1992, 94: 37.
- [16] Tian Z W, Tian Z Q, Lin Z H, Xie Z X. Micro - (Nano -) Fabrication Techniques for Three Dimensional Complex Patterns—Their Common Difficulties and Solutions[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 1996, 17(1):14. Zu Y B, Xie L, Mao B W, Tian Z W, Tian Z W. Studies on Silicon Etching Using the Confined Etchant Layer Technique[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43:1 683.
- [17] 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.
- [18] Birke P, Weppner W. Electrochemical analysis of thin film electrolytes and electrodes for application in rechargeable all solid state lithium microbatteries[J]. Electrochimica acta, 1997, 42: 3 375.
- [19] Petersen K. From microsensor to microinstrument[J]. Sensor and Actuators, 1996, A56: 143.
- [20] Jackman R J, Brittain S T, Adams A, Prentiss M G, Whitesides G M. Design and Fabrication of topologically complex, three-dimensional microstructures[J]. Science, 1998, 280: 2 089.
- [21] Leuth S D, Schwartz D T. Through-mold electrodeposition using the uniform injection cell (UIC): Work-piece and pattern scale uniformity[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 4 017.
- [22] Shinoura O, Koyanagi T. Magnetic thin film head with controlled domain structure by electroplating technology[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42: 3 361.
- [23] Gewirth A A, Niece B K. Electrochemical application of in situ scanning probe microscopy [J]. Chem. Rev., 1997, 97:1 129.
- [24] Chen R R, Mo Y B, Scherson D A. In situ atomic force microscopy, imaging of electroprecipitated nickel hydroxide films in alkaline electrolytes[J]. Langmuir, 1994, 10:3 933.
- [25] Chen C-H, Vesceky S M, Gewirth A A. In situ atomic force microscopy of underpotential deposition of Ag on Au(111)[J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114:451.
- [26] Chen L, Guay D. Selected dissolution of aluminum initiated by atomic force microscope tip-surface[J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141:L43.
- [27] Cai X W, Gao J S, Xie Z X, Xie Y, Tian Z Q and Mao B W. Nanomodification of Polypyrrole and polyaniline on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Electrodes by Atomic Force Microscopy[J]. Langmuire, 1998, 14: 2 508.
- [28] Reddington E, Sapienza A, Gurau B, Viswanathan R, Sarangapani S, Smotkin E S, Mallouk T E. Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts [J]. Science, 1998, 280:1 735.