
中国科学家在可视化原子制造方向取得重要成果

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18562.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科学家在可视化原子制造方向取得重要成果。近日，东南大学孙立涛教授团队与美国劳伦斯伯克利国家实验室郑海梅教授团队和华东理工大学方海平教授团队合作，结合实验和分子模拟，首次从原子尺度揭示了刻蚀过程中完整的固-液-气三相反应的机制。

2022年5月26日，相关研究以Solid – liquid – gas reaction accelerated by gas molecule tunnelling-like effect为题发表在Nature Materials上。研究团队也以此文献礼东南大学120周年华诞。

该工作的通讯作者是东南大学的孙立涛教授，美国劳伦斯伯克利国家实验室郑海梅教授以及华东理工大学的方海平教授。王文博士（现工作单位为郑州大学）、徐涛副研究员、陈济舸副研究员为共同第一作者。

研究团队基于原位电子显微学系统实时观察了纳米气泡可加速（~20倍）湿法刻蚀的全过程，首次从原子尺度揭示了刻蚀过程中完整的固-液-气三相反应机制，为发展高效、高精度制造工艺与方法提供了新的实现手段和制造原理。

湿法刻蚀广泛应用于半导体制造等重要领域，但湿法刻蚀方向选择性有限，很难得到尺寸精确可控的微纳结构。微纳尺度的固-液-气反应是集成电路制造中的基本物理化学过程，还涉及晶体管加工中的清洗、抛光等关键工艺。当前7nm、5nm等先进晶体管器件对于内部金属、半导体和介电层等结构的几何尺寸具有亚纳米级的严苛精度要求。受限于表征手段，上述工艺研发仅能依靠离线检测手段表征。该研究结果对建立工艺参数-结构尺寸模型，加速工艺研发具有基础性支撑作用。

该项研究中涉及的固-液-气三相反应在自然界和工业界广泛存在，除湿法刻蚀外，还有如大气腐蚀、生物有氧呼吸、光催化、燃料电池等。由于在纳米尺度追踪单个颗粒以及三相界面的演变非常困难，所以一直缺乏对反应动力学的定量分析和对三相界面处气体传输机制的准确理解。孙立涛教授团队利用电子束辐解水产生氧气气泡，构建并实时观察了溴化氢水溶液中氧气气泡刻蚀金纳米棒的固-液-气三相反应（如图1所示）。

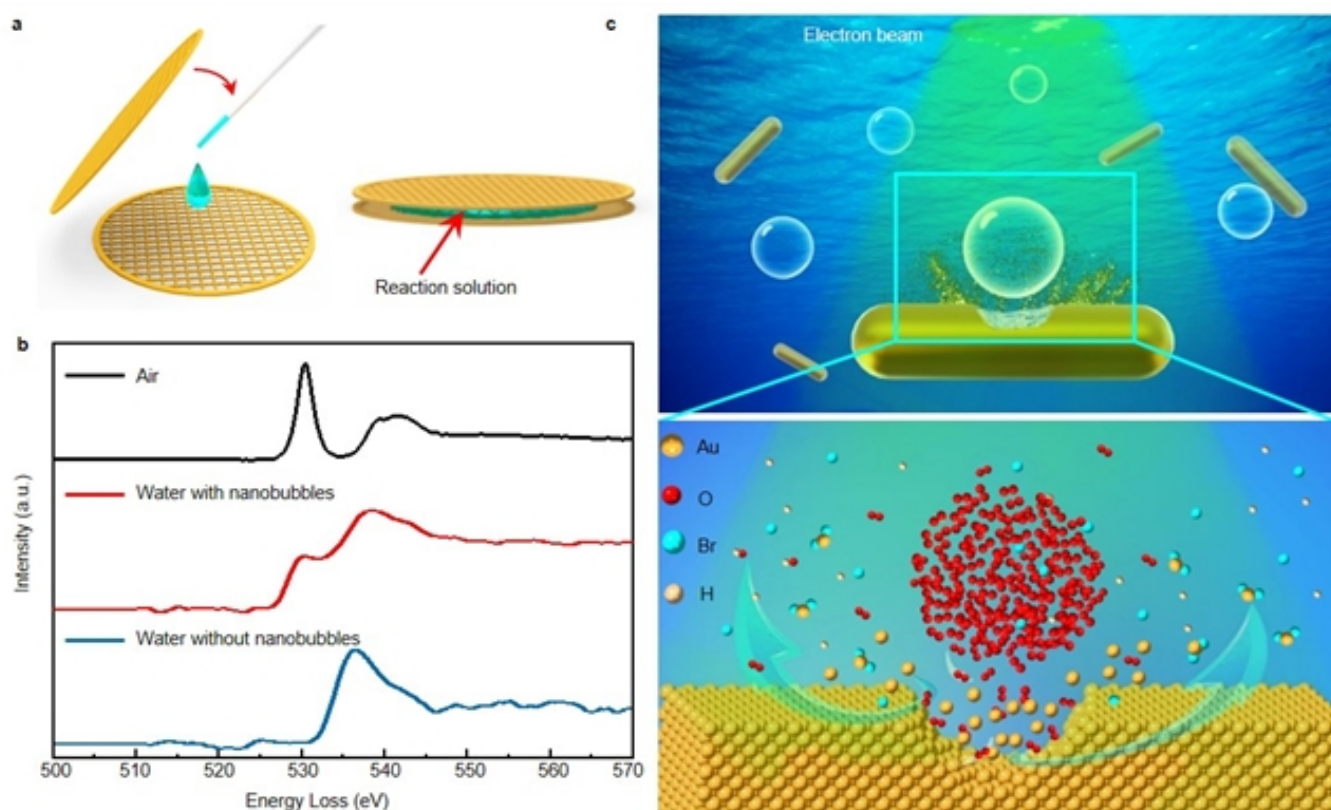


图1：液体池内建立的固-液-气反应示意图。

观察发现，当金纳米棒周围没有纳米气泡时，该纳米棒逐渐被氧化刻蚀演变成表面光滑的椭球形并最终消失；但当金纳米棒周围存在纳米气泡时，靠近纳米气泡的位置的纳米棒会被加速刻蚀，并演变成局部凹陷的结构。值得指出的是，当发生局部凹陷时，纳米棒和纳米气泡并非是直接接触的，二者之间存在超薄液膜（如图2所示）。大量实验结果定量分析可知，仅当纳米气泡与固体之间的距离小于临界尺寸（ $\sim 1\text{ nm}$ ）时，刻蚀速率才显著提升（一个量级以上）；否则，刻蚀速率几乎不变。纳米气泡参与刻蚀反应存在临界距离的这一发现，颠覆了一般认为气泡越靠近固体反应物反应越快的传统认知。

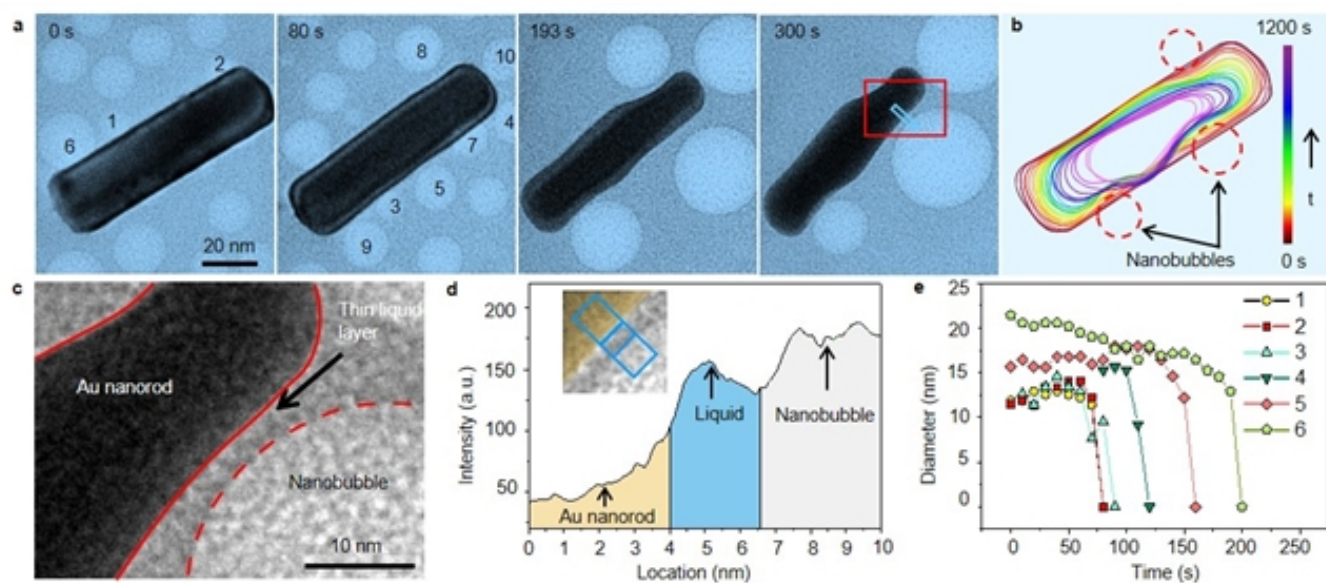


图2：存在氧气纳米气泡时金纳米棒的刻蚀过程。

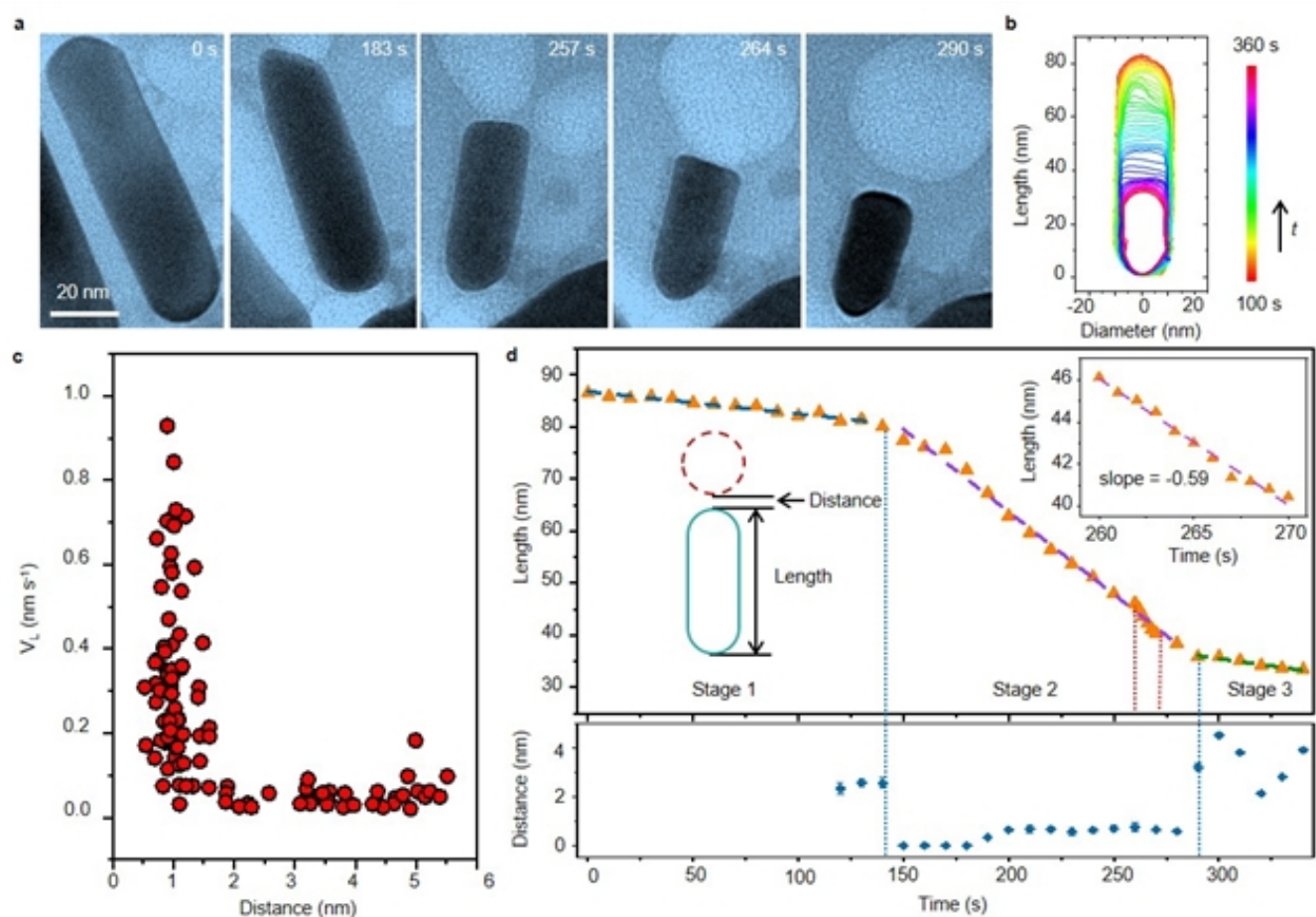


图3：纳米棒顶部有氧气纳米气泡时的刻蚀过程。

华东理工大学方海平教授团队和中国科学院上海高等研究院陈济舸副研究员等，利用经典分子动力学和第一性原理分子动力学模拟指出，纳米气泡的存在并未影响溴离子在金纳米棒的表面的吸附位置，而纳米气泡中释放的氧气分子在金纳米棒表面吸附是加速反应的关键。当纳米气泡与金纳米棒表面之间液层的厚度大于~1 nm时，纳米气泡所释放的氧气分子通过浓度梯度主导的扩散穿过液层到达金纳米棒表面，此过程速度较慢。但当纳米气泡与金纳米棒表面之间液层的厚度减小到~1 nm以内时，氧气分子的运输过程具有类隧穿效应，氧气分子以极高速度穿过液层吸附到金纳米棒表面，从而极大地加速了刻蚀反应。

该研究首次从原子尺度揭示了完整的固-液-气反应路径：（1）当液层厚度大于临界值时，氧气分子在液层中经历浓度梯度主导的扩散；（2）当液层厚度小于临界值时，氧气分子在范德华力作用下迅速吸附在固体表面上；（3）氧气分子在固体表面参与化学反应（如图4所示）。该成果使得湿法刻蚀技术在刻蚀方向、尺寸的可控性大幅提升成为可能，也极有可能发展为未来微纳加工领域的新技术。此外，研究人员提出了几种适用于不同场景提升三相反应的方法，对未来调控涉及固-液-气三相的微纳加工、多相催化等过程具有重要意义。

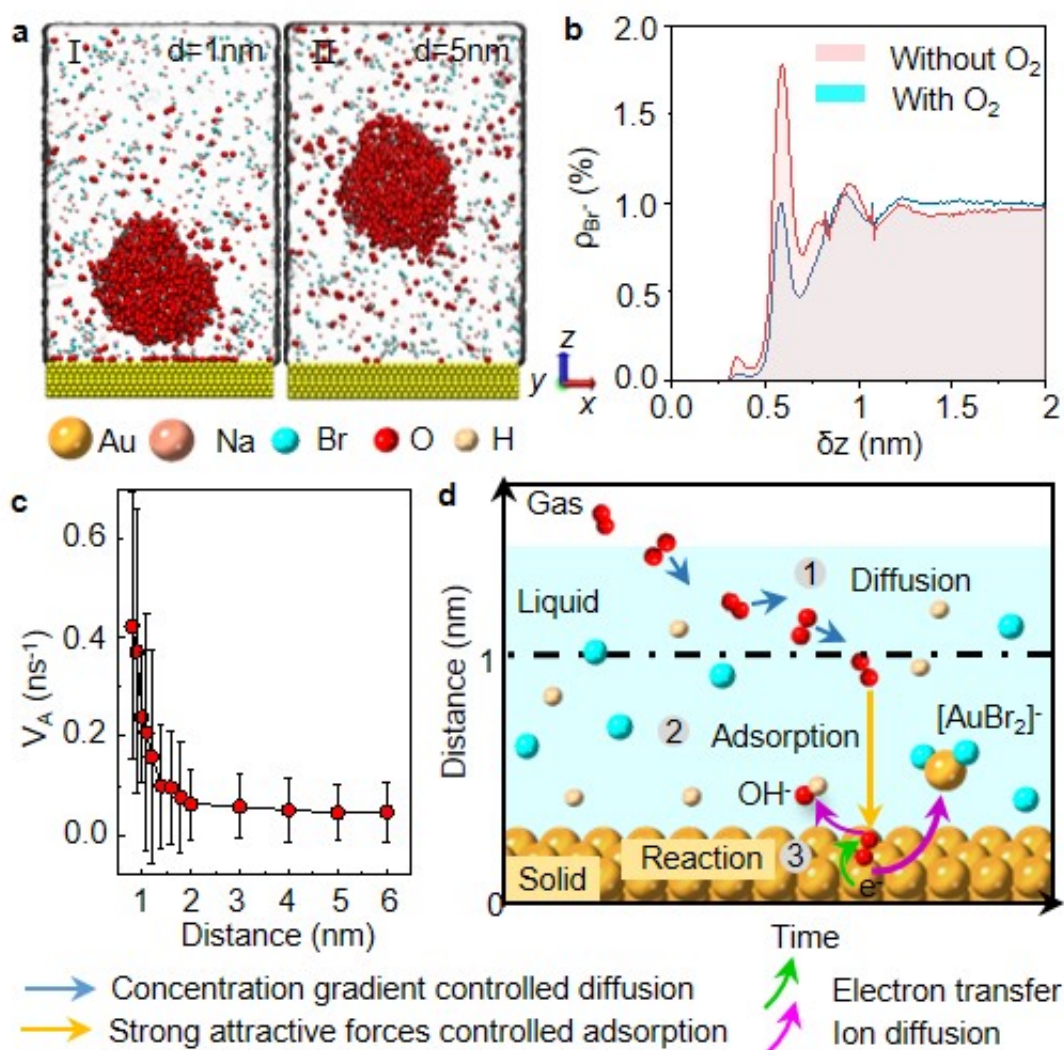


图4：金纳米棒的固-液-气刻蚀机理。

为了验证该机制的普适性，孙立涛教授团队还在溴化氢水溶液中研究了氧气气泡对钯纳米立方块的刻蚀，并得到了一致的结论。

该工作得到了国家杰出青年基金项目、国家重大科研仪器设备研制专项项目、国家自然科学基金国际合作项目、国家自然科学基金面上项目、上海市自然科学基金等项目的支持。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41563-022-01261-x>

作者：孙立涛等 来源：《自然-材料》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发