

氧化介导物理溅射用于 PtSe₂ 原子级 洁净纳米图案化*

柏卉^{1)2)#} 赵晓彤^{2)#†} 刘宁宁³⁾ 付思博²⁾⁴⁾ 耿祥顺²⁾ 卢汉潇²⁾
侯元朗²⁾ 张捷敏²⁾ 杨轶²⁾ 雷鸣^{1)‡} 任天令^{2)††}

1) (北京邮电大学集成电路学院, 北京 100876)

2) (清华大学集成电路学院, 北京信息科学与技术国家研究中心, 北京 100084)

3) (复旦大学未来信息创新学院, 上海 200433)

4) (北京邮电大学物理科学与技术学院, 北京 100876)

(2026 年 1 月 23 日收到; 2026 年 2 月 6 日收到修改稿)

二硒化铂 (PtSe₂) 因带隙可调、高载流子迁移率与环境稳定性, 被视为后摩尔时代高性能微电子器件的核心候选材料. 然而, PtSe₂ 表面动力学过程复杂, 且 Pt 基氧化/卤化反应产物呈非挥发性, 使得高分辨图案化难以同时实现无残留与低界面损伤, 成为制约器件高密度集成的关键瓶颈. 本文结合实验表征与密度泛函理论 (DFT) 计算, 提出一种创新的“氧化介导物理溅射”(oxidation-mediated physical sputtering, OMPS) 方法. 该方法从物理机制上突破了传统原子层刻蚀 (ALE) 对产物挥发性的依赖, 通过解耦“晶格氧化重构”与“物理溅射去除”两个过程, 有效克服了非挥发性残留难以去除的难题. 首先通过氧化处理调控表面键合特性以诱导晶格软化, 将原本化学惰性的 PtSe₂ 晶格结构原位重构为结构亚稳定的“牺牲氧化层”, 进而利用低能 Ar 离子溅射实现低损伤、高选择性的物理去除. 基于 OMPS, 实现了 PtSe₂ 的纳米图案化, 最小线宽约 20 nm, 且兼具原子级洁净界面以及优异的光刻胶兼容性. 该创新方法为处理“非挥发性刻蚀产物”这一难题提供了一种有效的解决思路, 也为 PtSe₂ 等二维半导体器件的高密度集成奠定了坚实的工艺基础.

关键词: 二硒化铂, 氧化介导物理溅射, 非挥发性残留, 密度泛函理论

DOI: 10.7498/aps.75.20260126

CSTR: 32037.14.aps.75.20260126

1 引言

随着摩尔定律逐步逼近物理与功耗极限, 发展面向后摩尔时代的低维新材料与新器件架构已成为微电子领域的重要方向之一^[1-9]. 以二硒化铂

(PtSe₂) 为代表的过渡金属二硫属化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 因其可调谐能带、高迁移率及与硅基 CMOS (complementary metal oxide semiconductor) 工艺的高度兼容性^[10-13], 被视为下一代高性能光电子与纳电子器件的关键候选材料^[14-18]. 特别是在近两年的报道中, PtSe₂ 在

* 国家自然科学基金重大研究计划 (批准号: 92580209)、国家自然科学基金联合基金 (批准号: U25A600003)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 62404120)、国家资助博士后研究人员计划 (批准号: GZB20240335)、中国博士后科学基金 (批准号: 2025T180151)、北京“高创计划”-青年人才托举工程项目 (批准号: 20250887) 和清华大学集成电路学院自主科研计划资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: taiguzxt@163.com

‡ 通信作者. E-mail: mlel@bupt.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: RenTL@tsinghua.edu.cn

高集成度逻辑电路、超灵敏环境传感、长波红外探测及高效电催化等前沿领域展现出极具竞争力的应用前景^[19-26]. 然而, 要充分释放 PtSe₂ 的器件潜力^[27,28], 实现原子级精度的纳米图案化并构建高质量界面, 是其走向高性能器件集成的先决条件^[29]. 其中, 如何在实现高精度图案化的同时, 兼顾基底表面洁净度与晶格/界面完整性, 彻底消除化学残留与潜在损伤, 仍是目前面临的核心挑战.

对原子级薄 PtSe₂ 而言, 传统的等离子体刻蚀技术虽具备各向异性和速率可控的优势, 但往往面临“基底晶格损伤”与“界面物理吸附”的双重困境. 与 MoS₂, WSe₂ 等形成挥发性氧/卤化物(如 MoO₃, WF₆/WCl₆) 的材料体系截然不同, PtSe₂ 的纳米图案化洁净刻蚀更具挑战性^[21-24,30-34]. Pt 基氧化/卤化产物通常低挥发、强吸附且热稳定, 使得 O₂ 或含卤/含氟等离子体难以沿“生成挥发产物-脱附”路径实现洁净去除, 反而倾向形成难挥发性钝化/残留并造成界面污染; 其在高集成度器件隔离区的累积会形成寄生漏电通路, 引发严重的串扰与功耗问题. 而纯 Ar 物理溅射虽能实现图形化, 但往往依赖高能/高剂量轰击, 难以同时兼顾亚 20 nm 特征尺寸光刻胶图形转移与洁净界面质量. 此外, 尽管原子层刻蚀 (atomic layer etching, ALE) 策略在多种硅基及 TMDs 材料中取得了成功, 但其经典机理通常依赖于改性层的自限制生成及其后续的易挥发/易脱附特性; 面对 Pt 基产物的非挥发性本质, 传统以“挥发性驱动”为核心逻辑的 ALE 策略往往失效或窗口极窄^[35-37].

本文结合实验表征与密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算, 提出一种创新的“氧化介导物理溅射”(oxidation-mediated physical sputtering, OMPS) 方法. 该方法从物理机制上突破了传统 ALE 对产物挥发性的依赖, 通过解耦“晶格氧化重构”与“物理溅射去除”两个过程, 从根本上克服了非挥发性产物的去除难题. 首先通过氧化处理调控表面键合特性以诱导晶格软化, 将原本化学惰性的 PtSe₂ 晶格结构原位重构为结构亚稳定的“牺牲氧化层”; 随后采用低能 Ar 离子溅射实现对牺牲层的高选择性去除, 从而获得原子级洁净界面并抑制基底损伤. DFT 计算进一步从吸附结合能与成键特征角度揭示了氧化诱导的晶格软化机制, 阐明了从强共价键 Pt—Se 到亚稳态 Pt—O 键转变对降低后续物理溅射热力学能垒的关键作用.

基于 OMPS, 实现了 PtSe₂ 的高分辨图案化, 最小线宽约 20 nm, 且兼具原子级洁净的界面及优异的光刻胶兼容性. 该创新方法为处理“非挥发性刻蚀产物”这一难题提供了一种有效的解决思路, 也为 PtSe₂ 等二维材料器件的规模化与高密度集成奠定了坚实的工艺基础.

2 结果与讨论

2.1 单步刻蚀过程中 PtSe₂ 的表面形貌与电子态演化

实验样品为转移到 100 nm SiO₂/Si 衬底上的双层 PtSe₂ 连续薄膜 (SixCarbon Technology Shenzhen). 由于转移过程中可能引入局部起皱或界面贴合不完全等因素, 转移后基于原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 的台阶高度测量可能会引入一定的系统误差. 为此, 我们对转移前的 PtSe₂ 薄膜进行了 AFM 与拉曼 (Raman) 光谱联合表征以证明其为真实的双层 PtSe₂ 薄膜 (见补充材料图 S1 ([online](#))). 转移后的 PtSe₂ 连续薄膜如图 1(a) 所示, 在光学显微镜 (optical microscope, OM) 下观察到 PtSe₂ 薄膜呈均一对比度, 未见明显孔洞或破碎区域, 表明其具有良好的宏观连续性与均匀性. AFM 表征显示薄膜表面形貌均匀、起伏较小, 证明了双层 PtSe₂ 薄膜的连续覆盖特征, 为后续纳米图案刻蚀转移与界面洁净性分析提供了可靠初始状态. 在此基础上, 为了深入研究其刻蚀动力学/刻蚀特性, 在双层 PtSe₂ 薄膜表面制备了条带状掩膜.

为阐明双层 PtSe₂ 薄膜在不同单步等离子体刻蚀条件下的表面反应行为、表面形貌及电子态的演化规律, 对刻蚀前后样品进行了 AFM 与 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征. 图 1(b)—(e) 为 PtSe₂ 薄膜刻蚀前的 AFM 形貌及对应高度剖面, 表明了不同刻蚀条件下 PtSe₂ 薄膜初始厚度和层数的一致性, 从而为后续对比不同等离子体条件引起的差异提供了可靠基准. 为排除等离子体处理对基底引入粗化或污染的影响, 进一步对刻蚀前后 SiO₂/Si 基底以及刻蚀后 PtSe₂ 薄膜形貌进行了 AFM 表征 (图 S2 和图 S3 ([online](#))), 结果显示基底和薄膜表面粗糙度均极低, 未观察到明显污染残留或刻蚀坑, 说明在本文工艺窗口内基底损伤可以忽略, 因此后续 XPS

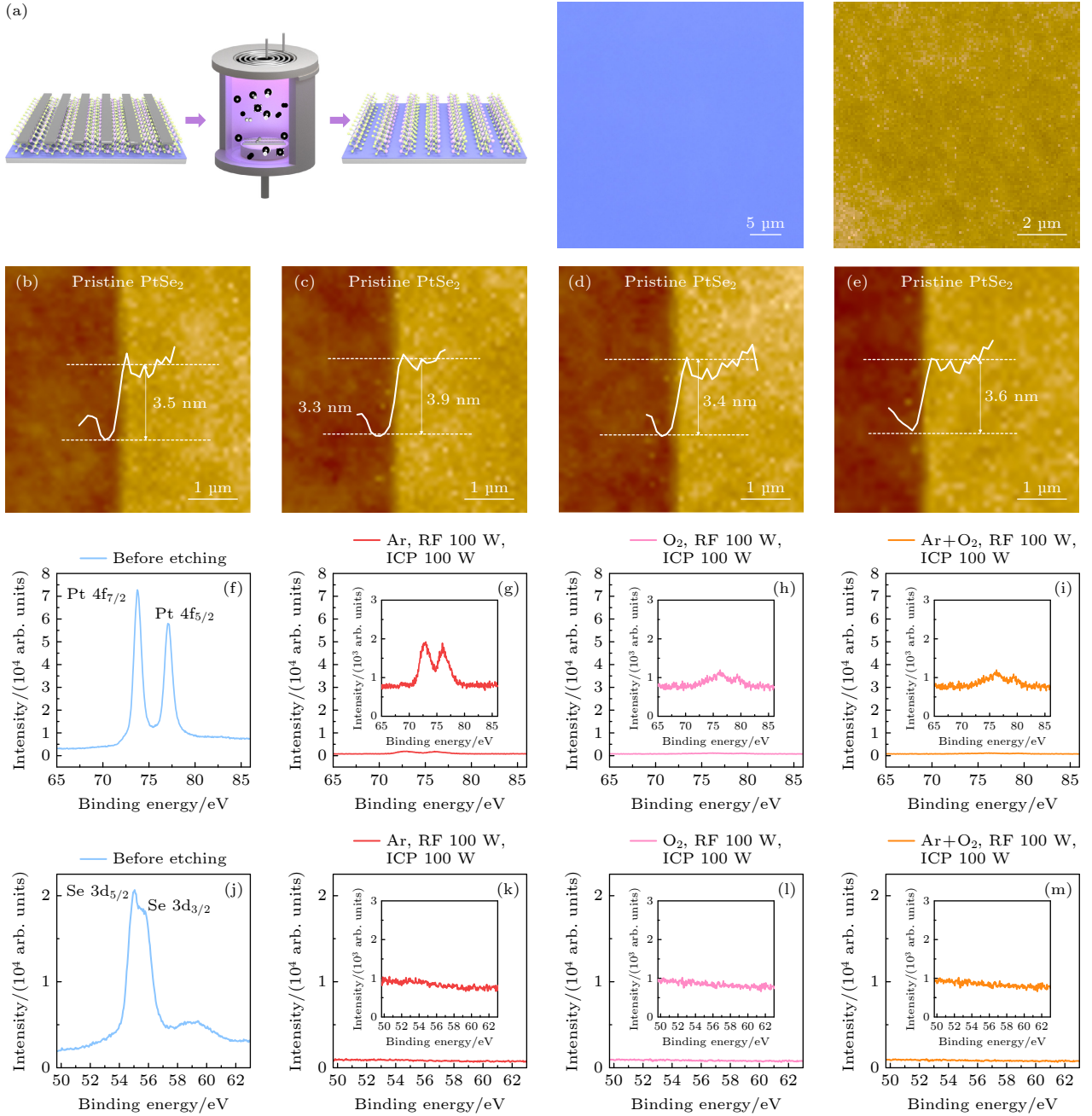


图1 不同单步等离子体刻蚀处理后 PtSe₂ 薄膜的表面形貌与电子态演化 (a) PtSe₂ 刻蚀工艺示意图及代表性双层 PtSe₂ 薄膜的初始 OM 和 AFM 图像; (b)–(e) 初始高度为 3.4–3.9 nm 的 PtSe₂ 薄膜 AFM 形貌及对应高度剖面; (f), (j) 初始 PtSe₂ 薄膜的高分辨 Pt 4f 与 Se 3d XPS 谱; (g)–(i), (k)–(m) 分别经 Ar, O₂ 及 Ar+O₂ 混合气氛等离子体处理 (RF/ICP 100 W, 120 s) 后的对应 XPS 谱

Fig. 1. Surface morphology and electronic states of PtSe₂ films after various single-step plasma etching treatments: (a) The schematic of the PtSe₂ etching process and pristine OM/AFM images of a representative two-layer PtSe₂ film, showing its continuous and uniform surface morphology; (b)–(e) AFM images and corresponding height profiles of pristine PtSe₂ films with initial thicknesses of 3.4–3.9 nm; (f), (j) high-resolution Pt 4f and Se 3d XPS spectra of a pristine film; (g)–(i), (k)–(m) corresponding XPS spectra after 120 s etching (RF/ICP 100 W) with Ar, O₂, and Ar+O₂ mixed-gas etching treatments, respectively.

信号变化可主要归因于薄膜表面电子结构的重构与组分演变。

然后对 PtSe₂ 薄膜刻蚀前后进行 XPS 分析 (图 1(f)–(m)), 比较 Ar, O₂ 与 Ar+O₂ 三种单步等离子体刻蚀条件 (RF/ICP 功率分别为 100 W,

刻蚀时间为 120 s) 下的 Pt 4f 与 Se 3d 的高分辨能谱, 以揭示表面电子结构的演变规律. 样品刻蚀前 Pt 4f 谱呈现清晰的自旋-轨道双峰 (图 1(f)), 其中主峰 4f_{7/2} 位置在 73.5 eV 附近, 伴峰 4f_{5/2} 在 76.85 eV 附近, 峰间距为 3.3 eV, 符合 Pt 4f 的轨

道劈裂特征. 该结合能明显高于金属 Pt(Pt^0) 的特征范围, 归属于 PtSe_2 中 Pt—Se 成键态. Se 3d 同样表现为双峰包络 (图 1(j)), 主峰 $3d_{5/2}$ 的位置在 54.8—55.15 eV 附近, 结合能为 55.01 eV, 位于典型硒化物 Se^{2-} 结合能区间, 对应 Se^{2-} 与 Pt 成键, 且 Pt 与 Se 的原子百分比接近 2, 表明刻蚀前薄膜中 Pt 与 Se 以稳定的 PtSe_2 形态存在.

然而, 在引入不同种类的等离子体进行处理后, PtSe_2 表面的电子态发生了剧烈变化, 且 Pt 4f 与 Se 3d 能谱对 Ar, O_2 及 Ar+ O_2 条件的响应截然不同. Ar 等离子体处理后, 图 1(g) 中的 Pt 4f 谱峰强度显著衰减但仍保留双峰轮廓, 峰位仅轻微变化, 说明 Pt 的主要能级状态未发生显著转变, 刻蚀过程以物理溅射去除为主. 相比之下, Se 3d 信号在刻蚀后已接近检测下限 (图 1(k)), 表明表层 Se 发生显著耗损、Pt—Se 键合环境在表面区域被明显削弱. 基于多组分材料溅射产额差异的物理机制, 可推断 Ar 离子刻蚀过程中存在 Se 的择优溅射趋势, 留下大量 Se 空位. 与之相比, O_2 等离子体处理后, Pt 4f 的信号强度更低, 峰形发生明显变化并向高结合能方向移动 (图 1(h), 放大谱可见高结合能成分增强), 其峰位结合能整体高于初始的 Pt—Se 成键态, 表明表 Pt 与 O_2 等离子体发生强相互作用, 诱导了键合组态重构并形成 Pt—O 键合态^[38]. 同时, Se 3d 在特征能区内无可辨识峰 (图 1(l) 和图 S4 (online)), 说明 Se 在 O_2 气氛中更易生成挥发性 SeO_x (如 SeO_2) 并被持续抽离. 因此, O_2 气氛下不仅发生材料去除过程, 还伴随显著的表面晶格重构, 使刻蚀后表层电子态呈现以氧化态组分主导的特征.

而在引入物理溅射与晶格氧化重构共存的 Ar+ O_2 混合气氛后, 表面电子态展现出了竞争与协同行为. Ar+ O_2 条件下 Pt 4f 谱形与 O_2 处理样品相近 (图 1(i)), 同样表现为以高结合能氧化态成分为主的特征, 说明混合气氛中氧化过程在表面电子态重构中占主导地位; Se 3d 也已接近检测下限 (图 1(m)), 表明 Se 的表面残留极低. 这一结果表明 Ar+ O_2 混合气氛处理表现为“晶格氧化重构”与“物理溅射去除”耦合, 但最终表面电子态由氧化过程强烈影响.

尽管上述单步刻蚀实验揭示了基本的表面动力学演变规律, 但在 RF/ICP 功率均为 100 W 及长时间 (120 s) 刻蚀条件下, 强烈的离子物理轰击

导致该工艺与高分辨光刻胶的兼容性较差, 导致光刻胶在图形转移完成前发生严重降解或过早耗尽. 为了突破这一瓶颈, 需要转向一个更为温和且可控的能量窗口, 通过解耦高密度等离子体的多重复杂效应, 阐明离子能量在低损伤氧化辅助刻蚀中的关键驱动机制.

在此基础上, 本文采用了无 ICP 源参与的纯 RF 偏压模式, 在固定的 Ar+ O_2 混合气氛下 (刻蚀时间为 120 s), 深入探究 RF 偏压功率对表面反应动力学的影响 (图 2). 当 RF 较低 (15 W) 时, Pt 4f 峰位变化较小, Se 3d 在对应的特征结合能处仍可见微弱残余信号, 且 AFM 图像显示表面仍存在较多颗粒状残留 (图 2(a)—(c)); 当 RF 提高至 50 W 时, Pt 4f 的峰位向更高结合能处偏移, 并出现可归因于 Pt—O 相关键合的肩峰特征; 这种电子态的变化伴随着表面形貌的显著改善, 残留物减少且粗糙度由 0.30 nm 降至 0.25 nm (图 2(d)—(f)). 上述功率依赖性为后续选择低损伤刻蚀窗口与控制表面电子态提供了实验依据.

基于前述单步刻蚀结果可知, 含氧等离子体易诱导 Pt 表面晶格氧化重构并形成难挥发的 PtO_x 相关残留, 而纯 Ar 离子溅射虽以物理去除为主、对电子态扰动相对较小, 但刻蚀效率偏低, 且高能粒子长时间轰击易导致光刻胶在图形转移完成前发生严重降解或过早耗尽, 从而不利于后续高分辨图形转移. 由此可见, 传统“单步耦合刻蚀”难以同时满足“去除非挥发性产物/残留”与“光刻胶纳米图形稳定转移”的双重要求, 亟需在机制层面引入可控的分步策略.

2.2 氧化介导物理溅射 (OMPS) 方法机理

综合前述对表面电子态演变规律及对高分辨光刻胶工艺兼容性瓶颈的综合分析, 为实现对非挥发性刻蚀产物/残留的可控转化与高效去除, 本文提出一种将“晶格氧化重构”与“物理溅射去除”在时序上解耦的创新方法. 图 3(a) 展示了氧化介导物理溅射 (OMPS) 清洁机理示意图, 形象地揭示了该方法通过在时序上解耦“晶格氧化重构”与“物理溅射去除”过程, 有效解决了非挥发性产物残留难题. 在晶格氧化重构阶段, O_2 等离子体处理优先将 Se 氧化为挥发性 SeO_2 脱除, 并将表面 Pt 转化为非挥发性的 PtO_x ; 氧化作用显著削弱了 PtSe_2 晶格结构的键合稳定性, 将其重构为易于去除的

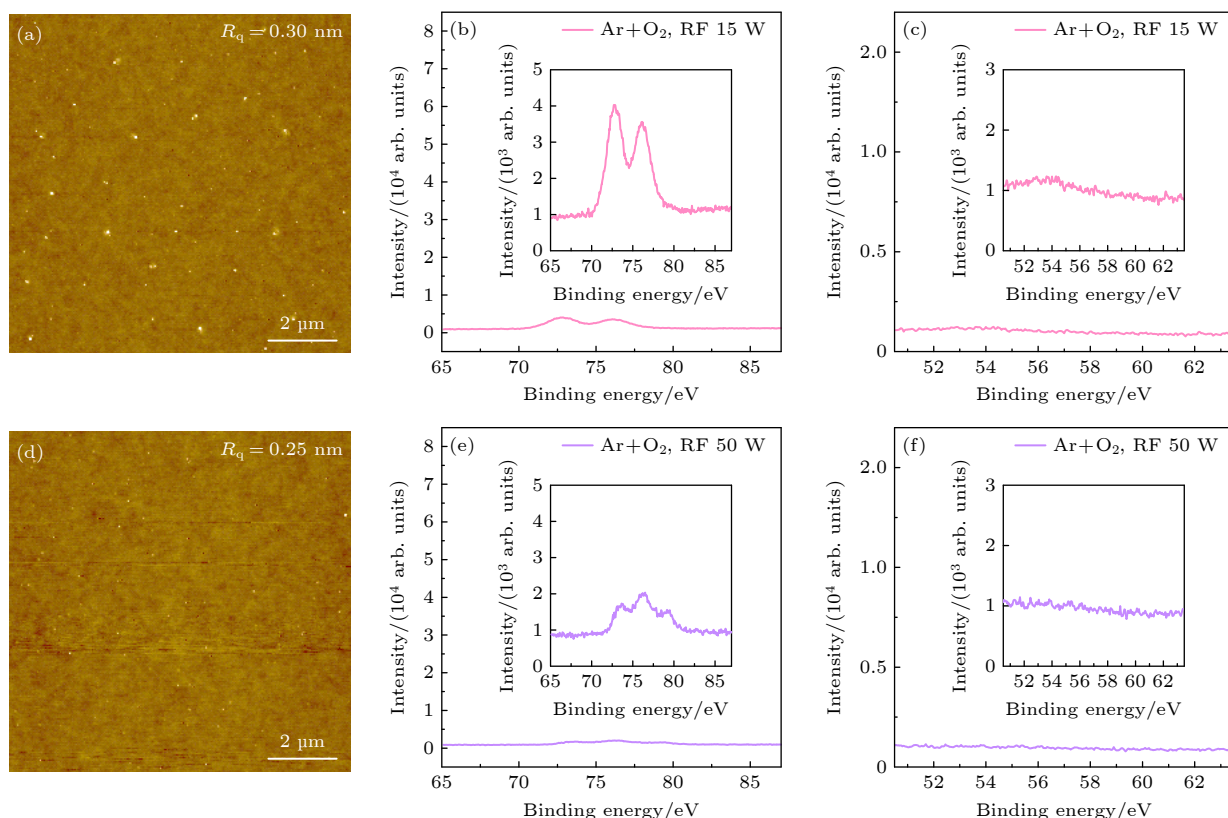


图2 单步 Ar+O₂ 混合气氛等离子体刻蚀中 RF 功率对表面残留与粗糙度的影响 (a), (d) RF 功率分别为 (a) 15 W 与 (d) 50 W 时, 经 Ar+O₂ 等离子体处理后 PtSe₂ 薄膜的 AFM 形貌; (b), (e) 对应样品的 Pt 4f 高分辨 XPS 谱; (c), (f) 对应样品的 Se 3d 高分辨 XPS 谱

Fig. 2. Effect of RF power on surface residue and roughness during single-step Ar+O₂ mixed-gas plasma etching treatments: (a), (d) AFM images of PtSe₂ samples etched by Ar+O₂ plasma at an RF power of (a) 15 W and (d) 50 W; (b), (e) high-resolution XPS spectra of Pt 4f for the samples etched at (b) 15 W and (e) 50 W; (c), (f) corresponding high-resolution XPS spectra of Se 3d for the (c) 15 W and (f) 50 W samples, showing negligible Se signals in both cases.

“牺牲氧化层”。随后, 利用该牺牲层结构稳定性显著降低的特性, Ar 离子能够通过物理轰击实现对难挥发 PtO_x 残留的高选择性、高效率溅射清除, 从而获得低损伤且原子级洁净的基底/界面。

为了阐明 O₂ 等离子体处理的作用机制, 本研究计算模拟了 O₂ 与 PtSe₂ 的表面相互作用 (图 3 和表 S1 (online)). 吸附能 E_{ads} 结果表明 (图 3(b)), O₂ 在 Pt 与 Se 位点均具有显著负吸附能, 表明其为强化学吸附过程, 这为表面氧化反应提供了充足的热力学驱动力。此外, 差分电荷密度图 (图 3(c)) 与 Bader 电荷分析进一步揭示了吸附过程中电荷的显著重排现象。差分电荷显示 O₂ 周围出现电子富集, 基底相应区域出现电子缺失, 表明电子从 PtSe₂ 转移到了 O₂ 上, 这与 Bader 电荷的分析吻合, 且 Pt 位点对 O₂ 的电荷转移更强, 表明 Pt 位点具有更强的氧分子活化能力, 并有助于稳定氧化物 (PtO_x) 的生成。然而, 单独采用 O₂ 等离子体处理难以实现洁净刻蚀, 界面结合能 E_{bind} 的计算结

果揭示了其内在的热力学机制 (图 3(d)). Se 的氧化产物 (SeO_x) 与基底结合相对较弱, 因而更倾向于脱附或挥发; 相反, PtO_x 与 PtSe₂ 的界面结合显著更强 (例如 PtO₂/PtSe₂ 结合能约为 -0.96 eV), 这意味着, 单纯的晶格氧化虽然去除了 Se 元素, 却在表面留下了难挥发性 PtO_x 钝化残留层, 这正是单步 O₂ 处理失败的根本原因。

图 3(e) 中的晶体轨道哈密顿布居 (crystal orbital Hamilton population, COHP) 分析为后续 Ar 等离子体处理的合理性提供了键合层面的机理支持。通过积分 COHP (ICOHP) 量化成键强度发现, PtSe₂ 中的 Pt—Se 键在费米能级以下呈现连续且显著的成键占据特征, 其 ICOHP 值为 -1.046 eV/bond, 表明其对晶格骨架稳定性的强力支撑作用。然而, 氧化处理诱导了剧烈的键合重构: 生成的 Se—O 键表现出极强的成键相互作用 (ICOHP: -4.662 eV/bond), 表明 Se 原子倾向于与氧结合形成高稳定性的氧化物单元 (有利于后续挥发或脱附); 但作为晶格节点的

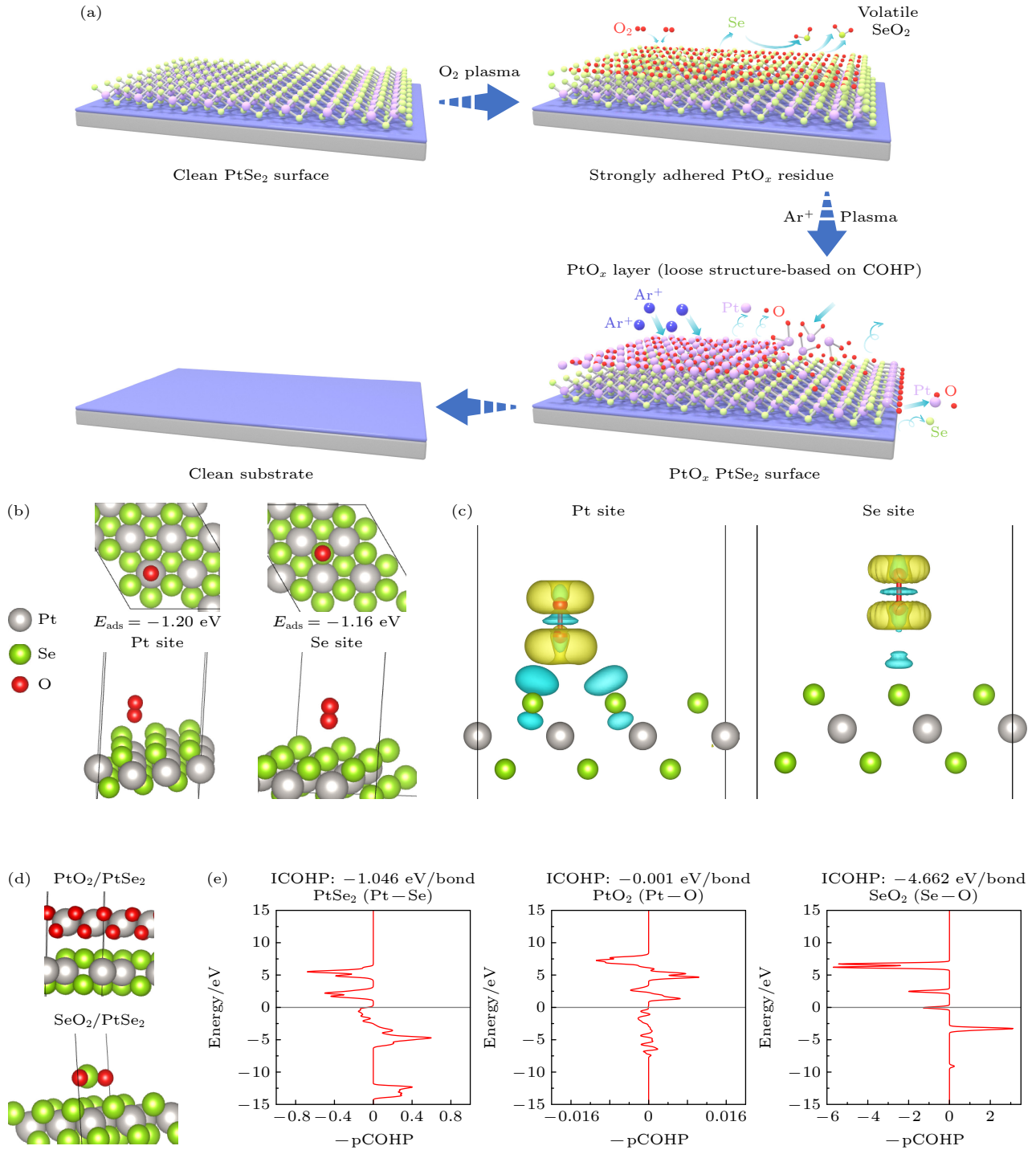


图3 氧化介导物理溅射(OMPS)清洁机理与PtSe₂界面电子结构 (a) OMPS清洁机理示意图; (b) O₂在PtSe₂表面Pt与Se位点的吸附能计算; (c) 差分电荷密度图与Bader电荷分析(黄色与蓝色区域分别代表电子富集与电子缺失区); (d) SeO_x/PtSe₂与PtO_x/PtSe₂界面结合能对比; (e) Pt—Se与Pt—O键的晶体轨道哈密顿布居(COHP)分析对比

Fig. 3. OMPS cleaning mechanism and interfacial electronic structure of PtSe₂: (a) Schematic diagram of oxidation-mediated physical sputtering cleaning mechanism; (b) calculated adsorption energies of O₂ at Pt and Se sites on the PtSe₂ surface; (c) differential charge density maps and Bader charge analysis, yellow regions indicate electron-rich areas, while blue regions represent electron-deficient areas; (d) comparison of interfacial binding energies for SeO_x/PtSe₂ and PtO_x/PtSe₂; (e) COHP analysis comparing Pt—Se and Pt—O bonding.

Pt—O键却发生了质的衰减,其ICOHP值急剧衰减至 -0.001 eV/bond(趋近于零),且 $-p\text{COHP}$ 曲线幅值极低并局限在窄能带窗口内.这一定量的键能差异

(相差3个数量级)直接证明了O₂处理诱导了显著的“晶格软化”效应:即表面形成的Pt—O键极不稳定,无法像Pt—Se那样维持坚固的晶格结构.因此,

这一键合极弱的氧化层天然成为了后续去除过程中的“牺牲层”。基于此悬殊的键合强度差异可推断,该氧化层极易在低能 Ar 离子溅射的物理轰击下被优先去除,从而实现“先氧化造层、后物理除层”的氧化介导物理溅射 (OMPS) 策略,以获得更洁净的 PtSe_2 刻蚀表面。

2.3 OMPS 洁净表面刻蚀处理

为兼顾去除效率并抑制非挥发性副产物 (如 PtO_x) 在连续等离子体作用下的持续生成与累积,

本文基于提出的氧化介导物理溅射 (OMPS) 方法开展了实验验证,并重点研究其对刻蚀后本征表面形貌的影响。AFM 测试结果 (图 4(a)–(c)) 显示,在固定 O_2 等离子体预处理 40 s 后,随着 Ar 离子处理时间由 30 s 增至 90 s,表面均方根粗糙度 R_q 由 0.21 nm 略降至 0.18 nm,始终保持在极低水平;同时未观察到颗粒污染、突起或凹坑等损伤特征,其形貌与洁净硅片/基底表面高度一致 (图 S2 和图 S5 (online)). 这表明 OMPS 的 Ar 离子溅射去除步骤能够在不引入可分辨粗化的前提下完成高

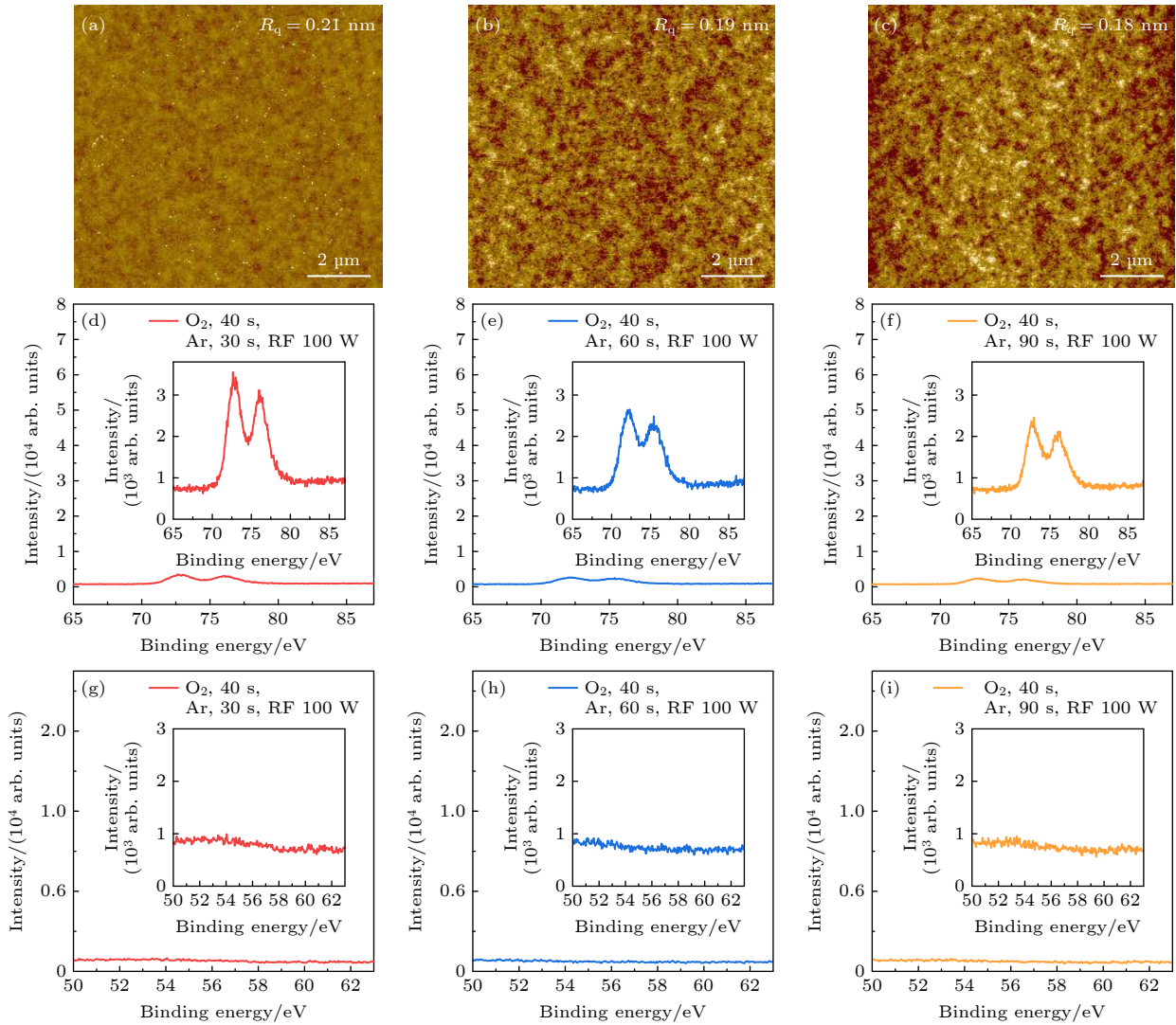


图 4 OMPS 工艺 Ar 等离子体处理阶段的表面形貌与电子态演化 (a)–(c) 经固定 O_2 等离子体预处理 (40 s) 后,分别进行 (a) 30 s, (b) 60 s 与 (c) 90 s Ar 离子溅射的 PtSe_2 薄膜 AFM 形貌; (d)–(f) 与 (a)–(c) 对应样品的 Pt 4f 高分辨 XPS 谱; (g)–(i) 对应样品的 Se 3d 高分辨 XPS 谱

Fig. 4. Evolution of surface morphology and electronic states during the Ar plasma removal step of the OMPS process: (a)–(c) AFM images of PtSe_2 films after a fixed O_2 plasma pretreatment (40 s) followed by Ar plasma sputtering for (a) 30 s, (b) 60 s, and (c) 90 s; (d)–(f) high-resolution XPS spectra of the Pt 4f core level corresponding to the samples in (a)–(c); the insets provide magnified views, clearly showing the progressive reduction of residual Pt signals as the Ar sputtering time increases; (g)–(i) corresponding high-resolution XPS spectra of the Se 3d core level, the negligible Se 3d signals confirm the effective removal of Se components during the initial oxidation and subsequent sputtering steps.

效去除, 为获得原子级洁净表面提供了形貌学证据.

在形貌保持“原子级平整”的基础上, 仍需进一步从电子结构组成维度验证是否存在微量氧化残留. 因此, 采用高分辨 XPS 追踪 OMPS 去除过程中的表面价态演化. 图 4(d)—(f) 给出了与图 4(a)—(c) 对应的 Pt 4f 高分辨谱. 可以看到, 3 组样品的 Pt 4f_{7/2} 与 Pt 4f_{5/2} 峰位均未出现显著偏移, 且未出现与典型氧化态相关的高结合能肩峰, 说明 Ar 离子溅射去除后表面 Pt 的电子态仍维持在本征 Pt—Se 成键特征范围内, O₂ 预处理步骤中可能引入的 PtO_x 残留被有效清除. 与此同时, Pt 4f 信号强度随 Ar 溅射时间延长呈单调衰减; 尤其在 90 s 条件下, Pt 4f 双峰在主图与插图放大区域中均显著减弱并接近检测下限, 表明 Pt 相关残留随溅射时间持续减少并趋于最小化. 此外, 当 Ar 离子溅射时间进一步延长至 120 s 时, Pt 4f 双峰信号不再有明显的下降趋势 (图 S6 和图 S7 (online)), 说明对 PtSe₂ 薄膜的刻蚀已达到饱和平台期; 此时残留的极弱 Pt 信号主要归因于检测极限附近的非本征痕量残留. 图 4(g)—(i) 展示了相应的 Se 3d 高分辨谱. 3 组样品的 Se 3d 信号均接近检测下限, 且在本征结合能处未出现可辨识峰形, 表明 Se 相关组分在 O₂ 预处理及后续 Ar 离子溅射过程中已被彻底去除, 体系中未残留可检测的 Se 元素. 尽管如此, 未来仍可通过更精细的工艺窗口调控, 进一步逼近“零残留”的理论极限.

综合 AFM 与 XPS 结果表明, OMPS 通过“先晶格氧化重构-后物理溅射去除”的分步路径, 实现了对潜在非挥发性残留的高效去除, 同时保持与洁净硅片相当的极低表面粗糙度与低损伤表面, 为后续高分辨、低损伤的图案转移提供了关键工艺基础. 此外, 为验证该方法的拓展性与普适性, 进一步将 OMPS 策略推广至二硒化钼 (PdSe₂) 薄膜体系, 并同样实现了薄膜的原子级洁净去除, 表明该方法对具有类似非挥发性刻蚀特征的二维半导体材料具有良好的通用适用性 (图 S8 (online)).

2.4 双层 PtSe₂ 的高分辨图案转移与表征

为评估 OMPS 方法在后摩尔时代高密度器件集成中的应用潜力, 本研究将电子束光刻 (electron beam lithography, EBL) 与 OMPS 方法协同结合, 实现了双层 PtSe₂ 薄膜的高保真纳米图案化. 简要工艺流程如图 5(a) 所示: 首先在 PtSe₂ 薄膜表

面旋涂 PMMA 光刻胶, 利用 EBL 曝光/显影得到线宽分别为 20, 50, 100 nm 的名义线宽梯度纳米图案阵列掩膜; 随后采用前述优化的 OMPS 工艺进行精确的图案转移 (刻蚀), 最后去胶以获得 PtSe₂ 纳米带结构. 为了进一步评估微纳加工精度与表面质量, 图 5(b)—(g) 展示了刻蚀后样品的 AFM 形貌与 SEM 微观结构表征结果. 从 AFM 图像 (图 5(b)—(d)) 和对应的 SEM 图像 (图 5(e)—(g)) 可见, 不同线宽设计的 PtSe₂ 纳米带均展现出良好的阵列周期性与尺寸一致性, 同时保持了优异的表面洁净度.

尤为重要的是, 本文研究了该方法在 20 nm 极限特征尺寸下的图案化效果 (图 5(b), (e)). 即便在该最小特征尺寸条件下, 刻蚀后的纳米图案依然保持了极高的结构完整性, 线条连续且平直, 未观测到物理刻蚀常见的断裂、剥离或粘连现象. 这一结果表明 OMPS 方法在有效去除化学惰性产物的同时, 能够很好抑制侧向刻蚀与边缘损伤, 从而具备 20 nm 量级的高分辨加工能力. 与近年来报道的 PtSe₂ 图案化尺寸相比, OMPS 方法不仅在加工分辨率上实现了显著提升, 同时保持了原子级洁净的界面质量 (表 S2 (online))^[21–24,30–34]. 随着特征尺寸增加至 50 nm (图 5(c), (f)) 与 100 nm (图 5(d) 和 (g)), 纳米带的边缘轮廓更加锐利清晰, 线形保真度与对比度进一步增强, 进一步证实了该方法在不同尺度下均具有优异的图形保真度与光刻胶兼容性, 为 PtSe₂ 基等纳电子器件的高密度集成奠定了坚实基础.

3 结 论

本文针对二硒化铂 (PtSe₂) 在纳米图案化过程中面临的“基底晶格损伤”与“界面物理吸附”协同制约难题, 提出了一种创新的“氧化介导物理溅射”方法, 并结合密度泛函理论计算与实验表征系统揭示其物理机制. 研究表明, OMPS 通过在时序上解耦“晶格氧化重构”与“物理溅射去除”过程, 有效解决了非挥发性产物残留难题. 具体而言, 首先利用氧等离子体处理将 PtSe₂ 晶格结构原位重构为结构亚稳定的牺牲氧化层, 有效调控了界面键合特征并显著降低了后续物理溅射的移除能垒; 随后采用 Ar 离子溅射快速、彻底去除该氧化层. 最终获得均方根粗糙度仅为 0.18 nm 的原子级洁净表面,

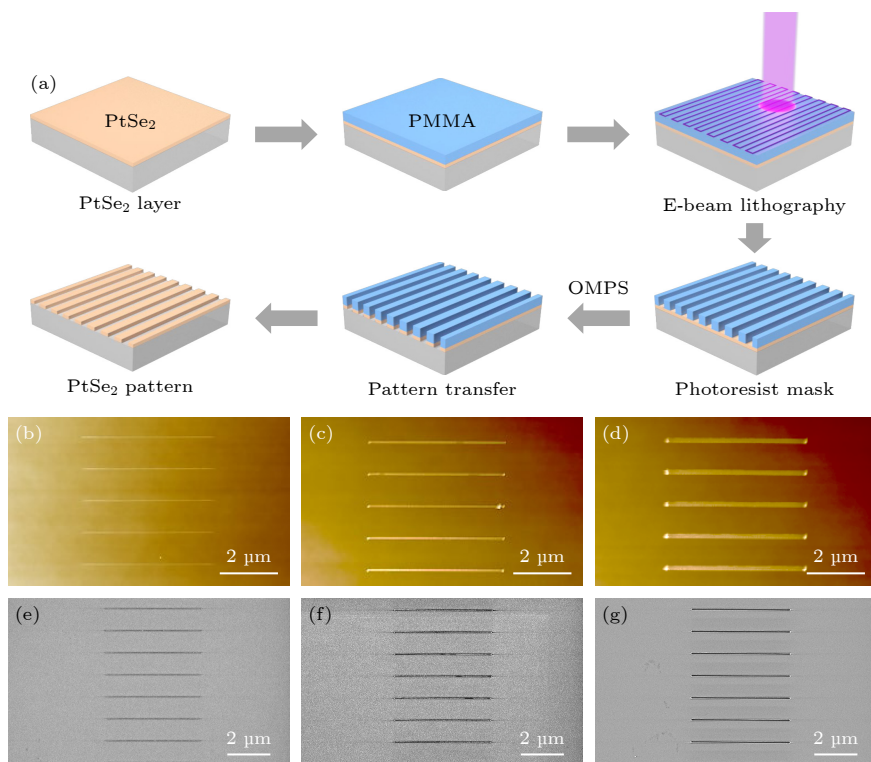


图5 PtSe_2 纳米带的高分辨图案化与形貌表征 (a) PtSe_2 纳米加工工艺流程示意图; (b)–(d) 名义线宽分别为 20, 50, 100 nm 的 PtSe_2 纳米带 AFM 形貌; (e)–(g) 图 (b)–(d) 对应纳米带的 SEM 图像

Fig. 5. High-resolution patterning and morphology characterization of PtSe_2 nanoribbons: (a) Schematic illustration of the nanofabrication workflow starting from a PtSe_2 thin film, including spin-coated PMMA resist, EBL to define a resist mask, OMPS for pattern transfer, and resist removal; (b)–(d) AFM images of PtSe_2 nanoribbons with nominal line widths of 20, 50, and 100 nm, respectively; (e)–(g) corresponding SEM images of the same nanoribbons.

从而有效抑制传统单步刻蚀中难挥发性产物残留所导致的污染与缺陷累积问题. 此外, 本工作将 OMPS 策略推广至 PdSe_2 薄膜体系并同样实现原子级洁净去除, 验证了该方法在非挥发性二维半导体刻蚀中的普适适用性.

基于该方法, 本工作进一步实现了双层 PtSe_2 薄膜的高保真纳米图案化验证. 在 20 nm 极限特征尺寸下, 刻蚀结构仍保持线条连续、边缘陡直且形貌完整, 同时展现出优异的阵列一致性与良好的光刻胶兼容性, 充分表明了 OMPS 方法在高分辨微纳加工中的可行性与稳定性. 总之, 本研究通过“晶格氧化重构”-“物理溅射去除”的协同耦合, 为摆脱传统原子层刻蚀对产物挥发性的强依赖性以及含非挥发性刻蚀产物的去除提供了一种有效的解决方法, 对推动后摩尔时代高性能二维纳电子器件的规模化集成具有重要的科学价值与应用前景.

感谢清华大学生物医学分析中心李倩老师在扫描电子显微镜表征方面的技术支持.

参考文献

- [1] Zhu M G, Xiao H S, Yan G P, Sun P K, Jiang J H, Cui Z, Zhao J W, Zhang Z Y, Peng L M 2020 *Nat. Electron.* **3** 622
- [2] Liu Y, Duan X D, Shin H J, Park S J, Huang Y, Duan X F 2021 *Nature* **591** 43
- [3] Shnaiderman R, Wissmeyer G, Ülgen O, Mustafa Q, Chmyrov A, Ntziachristos V 2020 *Nature* **585** 268
- [4] Waldrop M M 2016 *Nature* **530** 144
- [5] Cui X Y, Shan J J, Sun X Y, Pan C, Sun J M, Yu W T, Liang S J, Miao F 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 178501 (in Chinese) [崔欣宇, 单俊杰, 孙晓宇, 潘晨, 孙佳梦, 于文涛, 梁世骏, 缪峰 2025 物理学报 **74** 178501]
- [6] Chen C S, Zhou Y Q, Tong L, Pang Y, Xu J B 2025 *Adv. Mater.* **37** 2400332
- [7] Ding T, Jiang X P, Quan J X, Wang R, Li M, Lan C T, Ma W J, Zhu M F 2025 *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **8** 324
- [8] Wu F, Tian H, Shen Y, Hou Z, Ren J, Gou G Y, Sun Y B, Yang Y, Ren T L 2022 *Nature* **603** 259
- [9] Zhao X T, Hou Y L, Lu H X, Chen S S, Bai H, Miao H Z, Guan Y Y, Fu S B, Su M, Geng X S, Lei M, Yang Y, Song Y L, Ren T L 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 110801
- [10] Pi L J, Li L, Liu K L, Zhang Q F, Li H J, Zhai T Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1904932
- [11] Liang S J, Cheng B, Cui X Y, Miao F 2020 *Adv. Mater.* **32** 1903800
- [12] Cao B L, Ye Z M, Yang L, Gou L, Wang Z G 2021 *Nanotechnology* **32** 412001
- [13] Zhao X T, Du Y X, Li W, Zhao Z B, Lei M 2023 *Adv.*

- Compos. Hybrid Mater.* **6** 176
- [14] Lembke D, Kis A **2012** *ACS Nano* **6** 10070
- [15] Li N, Wang Q Q, Shen C, Wei Z, Yu H, Zhao J, Lu X B, Wang G L, He C L, Xie L, Zhu J Q, Du L J, Yang R, Shi D X, Zhang G Y **2020** *Nat. Electron.* **3** 711
- [16] Ji Y F, Pan C B, Zhang M Y, Long S B, Lian X J, Miao F, Hui F, Shi Y Y, Larcher L, Wu E N, Lanza M **2016** *Appl. Phys. Lett.* **108** 012905
- [17] Grande M, Bianco G V, Laneve D, Capezzuto P, Petruzzelli V, Scalora M, Prudenzeno F, Bruno G, D'Orazio A **2018** *Appl. Phys. Lett.* **112** 251103
- [18] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, Cui Y, Gupta J A, Gutiérrez H R, Heinz T F, Hong S S, Huang J X, Ismach A F, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa V V, Robinson R D, Ruoff R S, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer M G, Terrones M, Windl W, Goldberger J E **2013** *ACS Nano* **7** 2898
- [19] Han G, Choi H, Kim J H, Kim D, Han S S, Park H, Lee S W, Kim K J, Kim J, Kim M G, Jung Y, Kim H Y, Park J Y **2025** *Nat. Commun.* **16** 6139
- [20] Niu W H, Pakhira S, Cheng G M, Zhao F, Yao N, Mendoza-Cortes J L, Koel B E **2024** *Nat. Mater.* **23** 1704
- [21] Heiserer S, Galfé N, Loibl M, Wagner M, Hartwig O, Schlosser S, Boche S, Thornley W, Clark N, Lee K, Stimpel-Lindner T, Ó Coileáin C, Kiendl J, Haigh S J, de Coster G J, Duesberg G S, Seifert P **2025** *Adv. Mater.* **37** e12564
- [22] Wang L Z, Qi J L, Zhang Y F, Dai Y P, Bao K, Wang W B, Wu J K, Ma C, Yin Z Z, Ma C, Chen Y, Bao J H, Ye R Q, Liu Y X, Lin Z Y, Wang Z B, He Q Y **2025** *Adv. Mater.* **37** 2502047
- [23] Qi Z B, Hu X Y, Hua C Q, Huang Y Q, Lu Y H, Lu H Z, Cao X, Zhang M J, Watanabe K, Taniguchi T, Qi D C, Liu J W, Zheng Y **2025** *Adv. Mater.* **37** e04964
- [24] Wang Z H, Wu Y L, Zhao C D, Jing X, Zhang X Y, Du M Y, Xiong G K, Hu J Y, Ji Y X, Xu T, Jia Y H, Li W S, Lu W B, Sun L T, Liu Y C, Tao L **2026** *Adv. Funct. Mater.* **36** e21476
- [25] Lv Z Y, Zhao G J, Wei W T, Lv X R, Liu G P **2025** *Chin. Phys. B* **34** 047304
- [26] Qu Z H, Zhang Y H, Zhao X W, Wang Y N, Yang F, Zhao W W, Liu H W **2025** *Chin. Phys. Lett.* **42** 058101
- [27] Daws S, Kotak P, Kuo C N, Lue C S, Politano A, Lamuta C **2022** *Mater. Sci. Eng. B* **283** 115824
- [28] Xu H, Zhang H M, Liu Y W, Zhang S M, Sun Y Y, Guo Z X, Sheng Y C, Wang X D, Luo C, Wu X, Wang J L, Hu W D, Xu Z H, Sun Q Q, Zhou P, Shi J, Sun Z Z, Zhang D W, Bao W Z **2019** *Adv. Funct. Mater.* **29** 1805614
- [29] Zhao X T, Lu H X, Fu S B, Zhang J M, Du P, Hou Y L, Geng X S, Dun G H, Chen S S, Huang K, Lei M, Ren T L **2024** *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **7** 243
- [30] Enrico A, Hartwig O, Dominik N, Quellmalz A, Gylfason K B, Duesberg G S, Niklaus F, Stemme G **2023** *ACS Nano* **17** 8041
- [31] Koczorowski W, Raczynski J, El-Ahmar S, Nowak E, Nowicki M, Szybowicz M, Czajka R **2023** *Mater. Sci. Semicond. Process.* **167** 107814
- [32] Parhizkar S, Prechtel M, Giesecke A L, Suckow S, Wahl S, Lukas S, Hartwig O, Negm N, Quellmalz A, Gylfason K B, Schall D, Wuttig M, Duesberg G S, Lemme M C **2022** *ACS Photonics* **9** 859
- [33] Prechtel M, Parhizkar S, Hartwig O, Lee K, Biba J, Stimpel-Lindner T, Gity F, Schels A, Bolten J, Suckow S, Giesecke A L, Lemme M C, Duesberg G S **2021** *Adv. Funct. Mater.* **31** 2103936
- [34] Hou L L, Xu W S, Zhang Q Y, Shautsova V, Chen J, Shu Y, Li X, Bhaskaran H, Warner J H **2022** *ACS Appl. Electron. Mater.* **4** 1029
- [35] George S M **2020** *Acc. Chem. Res.* **53** 1151
- [36] Nguyen T T N, Akagi D, Okato T, Ishikawa K, Hori M **2025** *Appl. Surf. Sci.* **687** 162325
- [37] Shibano T, Nakamura K, Takenaga T, Ono K **1999** *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 799
- [38] Feng J, Grimaldi E, Avci C O, Baumgartner M, Cossu G, Rossi A, Gambardella P **2020** *Phys. Rev. Appl.* **13** 044029

Oxidation-mediated physical sputtering for atomically clean nanopatterning of PtSe₂*

BAI Hui^{1)2)#} ZHAO Xiaotong^{2)#†} LIU Ningning³⁾ FU Sibao²⁾⁴⁾
 GENG Xiangshun²⁾ LU Hanxiao²⁾ HOU Yuanlang²⁾ ZHANG Jiemin²⁾
 YANG Yi²⁾ LEI Ming^{1)‡} REN Tianling^{2)††}

1) (School of Integrated Circuits, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

2) (School of Integrated Circuits, Beijing National Research Center for Information Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

3) (College of Future Information Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China)

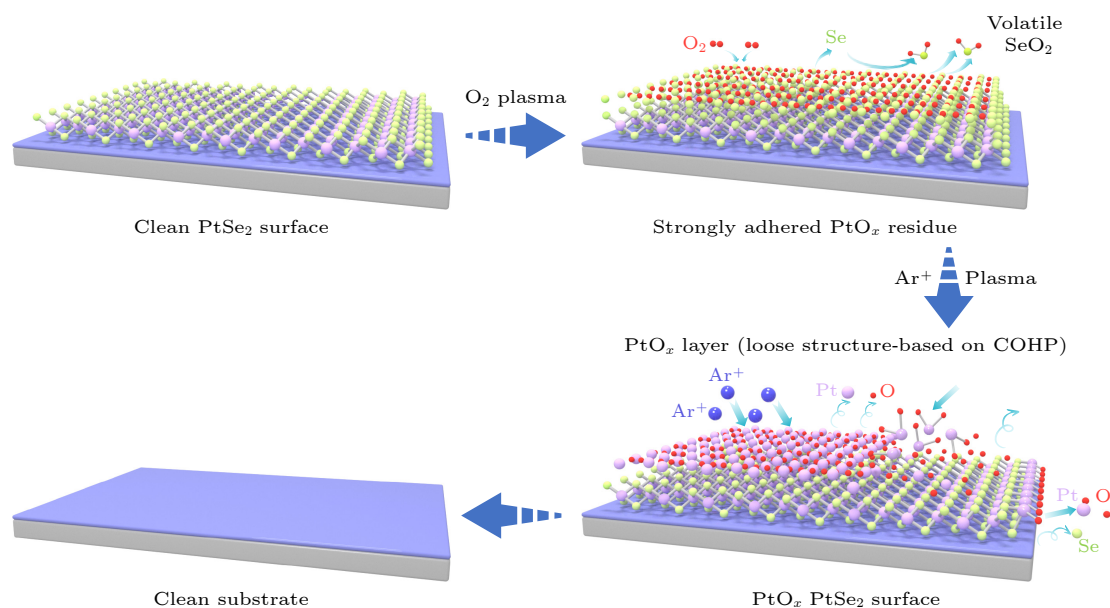
4) (School of Physical Science and Technology, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

(Received 23 January 2026; revised manuscript received 6 February 2026)

Abstract

Platinum diselenide (PtSe₂) is regarded as a core candidate material for high-performance microelectronic devices in the post-Moore era due to its tunable bandgap, high carrier mobility, and environmental stability. However, the complex surface dynamic processes of PtSe₂, particularly the non-volatility of Pt-based oxidation/halogenation products, pose a significant challenge. Achieving high-resolution patterning that is

simultaneously residue-free and induces low interface damage remains a critical bottleneck restricting high-density integration. In this study, combining experimental characterization with density functional theory (DFT) calculations, we report an innovative oxidation-mediated physical sputtering (OMPS) strategy. This strategy overcomes the dependence of traditional atomic layer etching (ALE) on product volatility by decoupling the processes of lattice oxidation reconstruction and physical sputtering removal. Specifically, we modulate surface bonding characteristics via oxidation to induce lattice softening, thereby *in-situ* reconstructing the chemically inert PtSe_2 lattice structure into a structurally metastable sacrificial oxide layer. Subsequently, low-energy Ar ion sputtering is applied to achieve low-damage, highly selective physical removal. Based on OMPS, we achieve high-resolution nanopatterning of PtSe_2 with a minimum linewidth of approximately 20 nm, featuring atomically clean interfaces and excellent compatibility with photoresists. The proposed innovative strategy offers a viable solution to the long-standing hurdle of non-volatile etching byproducts and lays a solid process foundation for the scalable and high-density integration of PtSe_2 and other two-dimensional materials.



Keywords: platinum diselenide, oxidation-mediated physical sputtering, non-volatile residue, density functional theory

DOI: [10.7498/aps.75.20260126](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260126)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260126](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260126)

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 92580209), the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U25A600003), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62404120), the Postdoctoral Fellowship Program of CPSF (Grant No. GZB20240335), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2025T180151), the Young Elite Scientists Sponsorship Program of the Beijing High Innovation Plan (Grant No. 20250887), and the Initiative Scientific Research Program of the School of Integrated Circuits, Tsinghua University, China.

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: taiguzxt@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: mlei@bupt.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: RenTL@tsinghua.edu.cn

氧化介导物理溅射用于PtSe₂原子级洁净纳米图案化

柏卉 赵晓彤 刘宁宁 付思博 耿祥顺 卢汉潇 侯元朗 张捷敏 杨轶 雷鸣 任天令

Oxidation-mediated physical sputtering for atomically clean nanopatterning of PtSe₂

BAI Hui ZHAO Xiaotong LIU Ningning FU Sibao GENG Xiangshun LU Hanxiao HOU Yuanlang
ZHANG Jiemin YANG Yi LEI Ming REN Tianling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 120805 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260126

CSTR: 32037.14.aps.75.20260126

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260126>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

P掺杂LiNH₂团簇与LiH反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped LiNH₂ clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism

物理学报. 2023, 72(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230374>

镁-铝合金高压结构与电子性质的密度泛函理论研究

Density functional theory study on high-pressure structures and electronic properties of Mg-Al alloys

物理学报. 2025, 74(21): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250761>

非对称氧掺杂对石墨烯/二硒化钼异质结肖特基势垒的调控

Regulation and control of Schottky barrier in graphene/MoSe₂ heterojunction by asymmetric oxygen doping

物理学报. 2022, 71(1): 017104 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210238>

Na原子修饰的B_n (n = 3—10)团簇的储氢性能

Hydrogen storage properties of Na-decorated B_n (n = 3-10) clusters

物理学报. 2025, 74(14): 148801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250194>

稀土掺杂硼团簇 (RE = La, Sc; n = 6, 8) 的几何及电子结构

Geometry and electronic structures of rare earth-doped boron-based clusters (RE = La, Sc; n = 6, 8)

物理学报. 2024, 73(19): 193601 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240962>

NH₃在TaC(0001)表面吸附和解离的第一性原理研究

First principle study of adsorption and desorption behaviors of NH₃ molecule on the TaC (0001) surface

物理学报. 2022, 71(1): 017103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210400>