

特色专题

冰刻技术研究进展与展望

赵康¹, 赵鼎^{1*}, 仇旻^{1,2,3*}

摘要 冰刻技术(ice lithography)是一种基于电子束与低温材料相互作用的新型微纳加工方法,通过将特定气体在低温衬底表面凝结成固态冰胶,利用电子束辐照实现纳米精度的图案直写与转移。冰刻技术自提出以来凭借其独特优势快速发展:一是冰胶对电子束的低敏感性支持加工过程原位观察,可实现高精度套刻;二是冰胶可均匀覆盖非平面衬底,突破传统加工工艺对衬底平整度的依赖;三是冰胶经过升温即可去除,可实现全程无须溶剂的绿色加工,为敏感易损材料的加工提供了解决方案。回顾了冰刻技术的发展历程,从技术特点、加工精度、设备演进、工艺应用等方面总结了冰刻技术的重要成果和进展,并对未来的发展方向进行了展望。希望能激发跨学科的前沿研究,挖掘冰刻这一新兴技术在三维光电器件、生物传感、柔性电子等领域的应用潜力。

关键词 冰刻; 纳米制造; 电子束光刻; 3D 纳米打印; 光电子器件

微纳加工技术作为现代信息技术、生物医学、能源器件等领域的基石,其发展水平直接决定了先进功能器件与集成系统的性能上限^[1-3]。在众多微纳加工技术中,电子束光刻(electron beam lithography, EBL)凭借纳米级分辨率成为高精度图案化的核心手段。然而,常规 EBL 工艺流程较为复杂、材料兼容性有限,难以满足非平面衬底加工、敏感易损材料加工、生物相容性制造等新兴需求^[4-5]。在此背景下,冰刻技术(ice lithography, IL)作为一种 EBL 衍生的低温微纳加工方法,通过将特定气体在低温衬底表面凝结为固态冰胶,并利用电子束与冰层的相互作用实现图案化,为解决上述挑战提供了全新思路^[6]。

冰刻技术的雏形可追溯至 2005 年哈佛大学 Daniel Branton 团队的开创性研究^[7],经过近 20 年的发展,冰刻技术已在工艺原理、仪器系统、材料体系和应用场景等方面取得显著进展。其创新之处在于对冰胶独特性质的利用:一方面,低温固态冰层既能作为电子束敏感的掩模材料,又可通过精准控制升华或交联反应实现图形转移;另一方面,冰胶的低温沉积具有分子扩散自平整效应,使其能够均匀覆盖复杂形貌表面,为自由曲面纳米制造提供了思路^[6-9]。

技术突破的背后是冰胶材料体系与仪器系统的协同发展。类比于常规 EBL 中的电子束光刻胶,目前冰胶材料也可分为正性(水冰、干冰)与负性(烷烃等有机冰)2 大类,其中水冰和有机冰胶的最小特征尺寸均能达到 10 nm 以下^[8,10]。与此同时,冰刻微纳加工系统的研发显著提升了工艺可控性:从早期基于生物应用改造的简易装置^[7],到集成低温样品台、气体注入系统(gas injection system, GIS)、金属沉积腔室的模

1. 西湖大学光电研究院,浙江省 3D 微纳加工和表征研究重点实验室,杭州 311421

2. 西湖大学工学院电子信息工程系,杭州 310030

3. 浙江西湖高等研究院,前沿技术研究所,杭州 310024

收稿日期: 2025-05-01; 修回日期: 2025-06-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(U21A20494, 52203305, 61927820)

作者简介: 赵康,助理研究员,研究方向为冰刻微纳加工技术,电子信箱: zhaokang@wioe.westlake.edu.cn; 赵鼎(共同通信作者),研究员,研究方向为冰刻微纳加工技术,电子信箱: zhaoding@wioe.westlake.edu.cn; 仇旻(通信作者),教授,欧洲科学院院士,研究方向为微纳光电子学,电子信箱: qiu_lab@westlake.edu.cn

引用格式: 赵康, 赵鼎, 仇旻. 冰刻技术研究进展与展望[J]. 科技导报, 2025, 43(12): 80-92; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2025.05.00088

块化设备^[11-13],再到配备吉福德-麦克马洪(Gifford-Mcmahon, GM)制冷机的最新冰刻系统,制冷温度最低可达 20 K,降温效率提升 10 倍以上^[14]。这些技术进步不仅支撑了冰刻加工从二维平面向三维堆叠结构的跨越,更催生了活体生物体表加工等颠覆性应用。例如,在缓步动物水熊虫的体表实现 72 nm 线宽的图案直写^[15],展现了冰刻技术在生物与电子交叉领域的独特潜力。

1 冰刻加工的原理与特点

电子束对水冰的刻蚀作用早在 20 世纪 70 年代就有初步的发现和报道^[16]。2005 年,哈佛大学的 Daniel Branton 研究团队发现电子束辐照可去除局部的冰层,从而形成纳米级图案,揭开了冰刻技术研究的序幕^[7]。截至目前,冰刻研究已经在仪器系统、加工工艺、应用场景等方面取得了许多进展,但整体而言仍处于发展初期。

1.1 冰刻的基本原理和工艺流程

冰刻技术的基本原理并不难理解,即气态前驱体在低温下形成冰膜,被电子束辐照之后会发生升华、

分解或交联等反应^[7,12]。具体而言,无定型水冰在电子束辐照下会产生局部加热、电离、溅射等效应,冰刻过程中水冰层的去除也是基于类似的原理,但目前为止尚缺少定量的实验证实。而有机冰小分子在电子束的作用下会发生交联,形成具有一定链长的有机大分子。在恢复到室温后,未发生反应的冰胶会发生升华,交联形成的大分子因难以升华而以固态形式得以保留^[12,17]。图 1 展示了冰刻加工的 3 种基本工艺流程。根据冰胶种类及曝光后的图形转移方式,冰刻基本工艺流程大致可以分为 2 类,如图 1 所示。其中图 1(a)~(d)展示的是对于水冰等正性冰胶的加工流程,曝光区域的冰层消失,未曝光的区域冰层得以保留,再辅以材料生长和去冰剥离等流程,可以实现图案从水冰到材料层的转移^[9];对于有机冰等负性冰胶,冰层在与电子束的相互作用期间发生交联,仅曝光区域内高度交联的分子在样品升温后保持固态,实现微纳结构的直写,表现为增材工艺,如图 1(e)~(g)^[17]所示。此外,部分负性冰胶曝光后形成的碳基产物在常温下较为稳定,可以在接下来的刻蚀环节中充当掩模,实现图案从冰胶到衬底材料的转移,该流程对应图 1(e)~(i)^[6]。

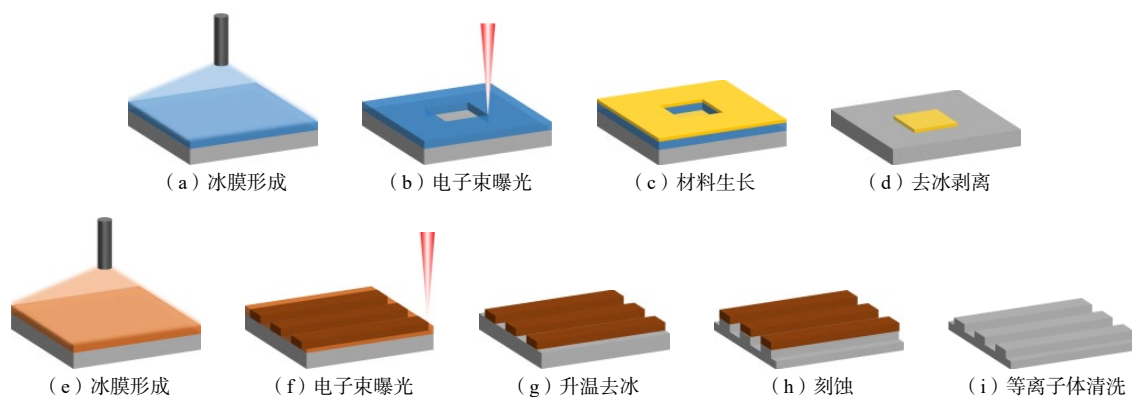


图 1 冰刻加工的流程示意

1.2 冰刻加工的特点和优势

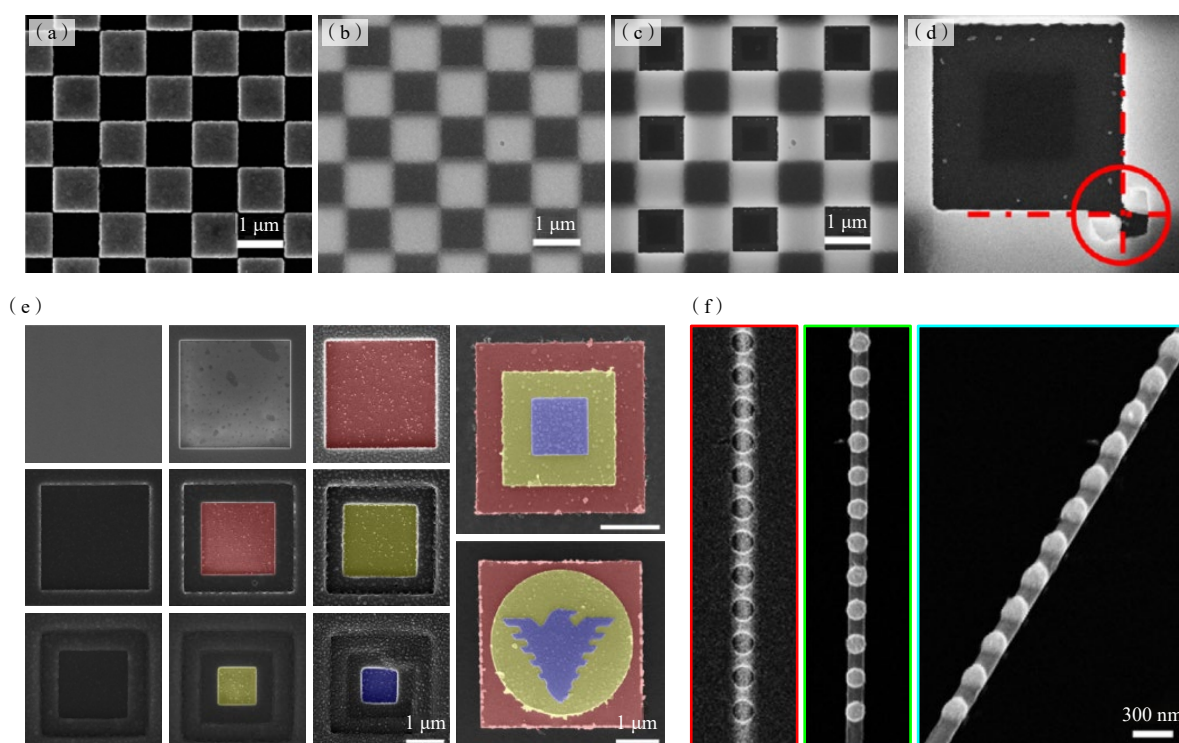
冰刻的基本原理和加工流程与常规 EBL 非常相似。此外,冰刻与聚焦电子束诱导沉积技术(focused electron beam induced deposition, FEBID)也很类似,区别在于冰刻是电子与固体作用,而 FEBID 是电子与气体作用。需要承认的是,对于某些场景而言,常规 EBL 和 FEBID 比冰刻更适用。例如,FEED 非常容易制备出冰刻难以实现的极其细小的三维纳米结构;

针对大面积平面加工,常规 EBL 的加工速度比冰刻快得多。另外,在 EBL 中,可在光刻胶层顶部施加导电层以缓解电荷累积效应,并在显影前去除导电层。然而,该策略不适用于冰刻,因为覆盖在水冰上的金属薄膜会影响后续图案化过程^[6-9]。但同 EBL 和 FEBID 技术相比,冰刻也具有自身独特的技术特点和优势。

冰刻的第 1 项优势是可以实现原位的观察和对准。得益于水冰在电子束加工中的低灵敏度,在加工

过程中可以利用冰刻系统本身的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 直接观察冰胶下方的纳米结构, 相比之下, 对于常规 EBL 所用的高灵敏度电子束光刻胶, SEM 成像会意外曝光胶层并导致加工失败^[6]。图 2(a)~(d) 展示了冰刻加工过程中每个步骤的 SEM 原位成像结果, 可以看到衬底上的棋盘格结构在被水冰覆盖之后仍然清晰可见并用于曝光对准。冰刻技术的这一特点使多层结构加工中利用原位 SEM 观察来实现高精度对准套刻成为可能, 而无需借助额外的对准标记和复杂的套刻流程^[9]。图 2(e)

和(f)的结果体现了这一优势, 图 2(e)是通过 2 次原位对准实现了 3 次“水冰覆盖—电子束曝光—金属沉积”的循环加工, 得到了金字塔形的三维金属结构^[9]; 图 2(f)是在直径为 160 nm 的银纳米线上通过原位对准加工金属纳米颗粒的结果, 展现了优于 50 nm 的对准精度^[9]。尽管水冰曝光效率要低于常规电子束光刻胶, 但原位套刻加工多层金属结构的所有流程可以在一套系统中完成, 避免像常规方法需要在显影、去胶、镀膜等多种真空设备中多次操作。因此, 理论上加工的结构层数越多, 冰刻效率优势越明显^[18]。



(a)~(d) 利用冰刻在棋盘格衬底上原位对准曝光; (e) 冰刻原位套刻制备 3 层金字塔金属结构;

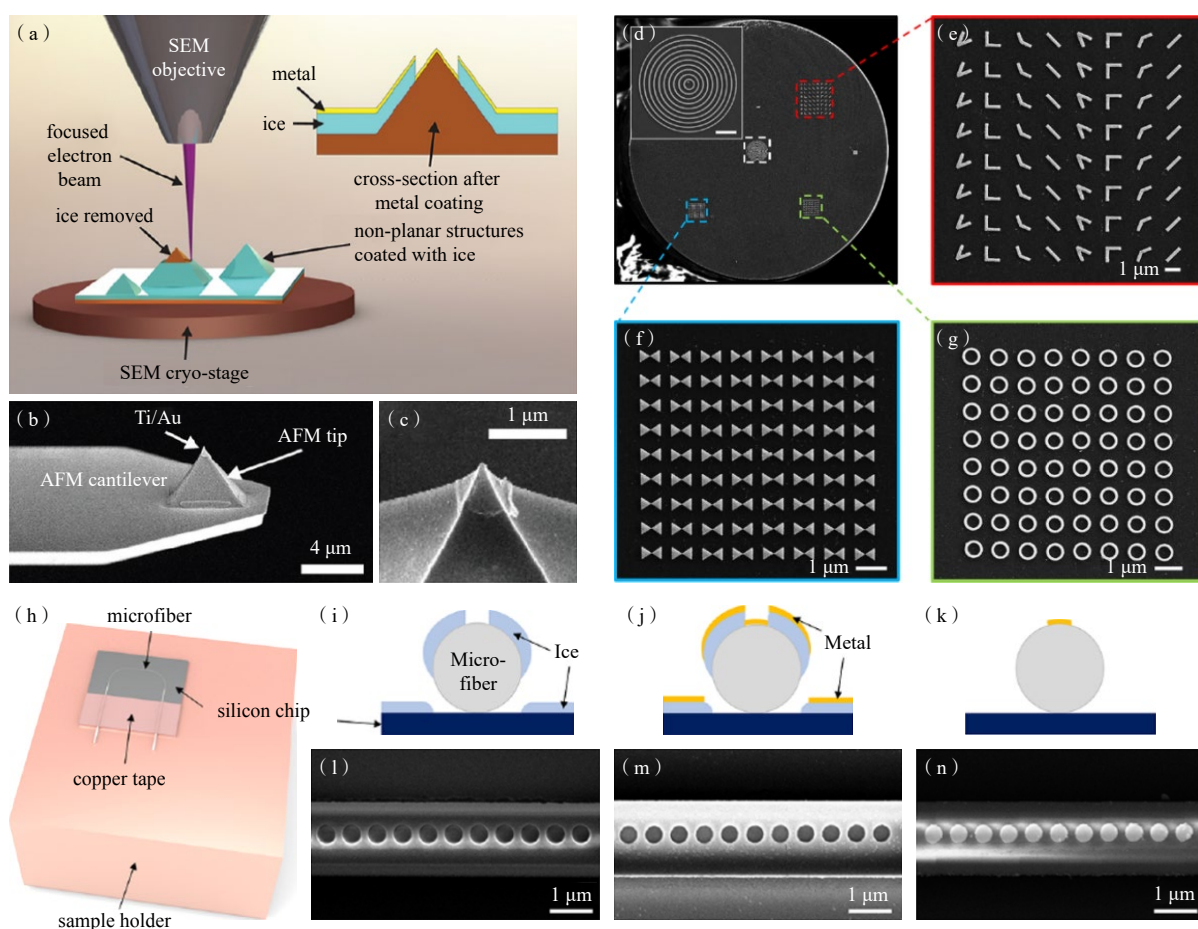
(f) 利用冰刻在银纳米线上金属纳米颗粒的 SEM 成像

图 2 利用冰刻技术进行原位对准曝光和套刻

冰刻的第 2 项优势是能够在非平面和不规则表面进行加工。相比于电子束光刻胶的旋涂严重依赖衬底表面的平整度, 冰胶能够在自由曲面衬底上均匀凝结覆盖, 进而实现非平面衬底上的电子束加工^[8]。这一特性在图 3 中得到了充分展示: 图 3(a)~(c) 展示了通过水冰覆盖、电子束选择性曝光、金属沉积、去冰剥离等流程, 在金字塔状的原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 探针尖端加工出 Ti/Au 双层金属微纳结构^[8]; 图 3(d)~(g) 和图 3(h)~(n) 是在单模

光纤的端面 and 侧壁上同样利用冰刻加工出的多种金属结构阵列^[19]。

冰刻的第 3 项优势是能够在敏感易损的材料或结构上进行图案化加工, 包括单壁碳纳米管、二维材料、钙钛矿材料等。例如, 对于悬空的单壁纳米管, 常规 EBL 工艺显然无法适用; 同时电子束光刻胶和配套使用的显影液等溶剂也会对材料带来不可避免的污染和损伤。基于水冰的冰刻加工全程避免了常规化学胶的引入, 金属化之后也无须通过有机溶剂浸泡



(a)~(c) AFM 探针尖端; (d)~(g) 光纤端面; (h)~(n) 光纤侧壁冰刻加工金属结构的示意和 SEM 图

图3 利用冰刻技术在多种非平面衬底上加工金属结构

去胶,在室温下通过氮气吹扫便可直接去除杂质,实现了真正绿色、无污染的微纳加工^[8,19];此外,合理控制冰层厚度还可以为金属沉积过程提供缓冲层,从而保护底层材料、提高金属与材料界面接触的质量,最终改善器件性能^[20-21]。

1.3 基于无定型水冰的电子束加工理论模型

冰刻技术不仅继承了电子束光刻的高精度特性,更凭借其独特的原位加工等特性实现了工艺流程的简化。该技术在有限临近效应控制、三维结构直写能力和加工效率提升等方面的优点,为复杂纳米结构的制备开辟了新路径。在理论建模方面,冰刻剖面形成机制的定量描述长期面临挑战。冰材料在电子束辐照下的相变动力学、能量沉积分布与结构演化规律具有显著特殊性,传统电子束光刻的建模方法难以直接适用。这种理论的滞后性制约了对冰刻工艺窗口的精确界定,也限制了对其极限加工能力的科学预测。

复旦大学团队基于点/线扩散函数的蒙特卡洛算法,建立了电子束诱导的冰刻模型,模拟计算了冰胶复制图形的轮廓。基于水冰和传统聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)光刻胶加工螺旋相位板的仿真结果对比显示,无定型水冰的分子量低、原子序数小,电子前向散射范围更窄,能量更集中,可以减少深层欠曝光现象。水冰曝光得到的螺旋相位板的表面粗糙度显著低于 PMMA,进而其光涡旋调制效率更高,拓扑荷纯度和轨道角动量控制更优^[22]。此外,利用相同的理论模型模拟加工多层 Aztec 台阶(可用于角分辨微光光谱仪)和高衍射效率的闪耀光栅(1550 nm 通信波长),冰刻都比常规 EBL 展现出了更少的缺陷、更平滑的表面^[23-24]。以上结果表明,冰刻技术在特征尺寸、高宽比、三维纳米制造等方面均优于传统电子束光刻技术,证明了其在高质量光学器件与纳米结构制造中的巨大潜力。

2 冰胶材料与冰刻加工精度

目前已证实的冰胶材料种类较少。其中,仅水冰和干冰(固态 CO₂)2 种材料能够作为正性冰胶^[7,8,14],而

由简单有机分子(如醇类、烷烃等)形成的有机冰往往表现出负性冰胶的性质^[10,12,17,25]。表 1 总结了目前报道的主要冰胶材料及其基本的冰刻加工参数。

表 1 已报道的主要冰胶材料的种类及其冰刻加工参数

材料成分	类型	电子束能量/keV	对比度	特征尺寸/nm	参考文献
H ₂ O	正胶	5, 20	1.84, 2.24	7	[9]
CO ₂	正胶	2	—	70	[14]
C ₇ H ₈ O	负胶	5, 20	0.91, 1.03	60	[21]
C ₉ H ₂₀	负胶	5, 20	1.8, 4.3	100	[17]
C ₈ H ₁₈	负胶	80	1.62	4.5	[10]
C ₁₁ H ₂₄	负胶	80	1.43	5.5	[10]
C ₁₄ H ₃₀	负胶	80	0.18	8.8	[10]
W(CO) ₆	负胶	5, 10, 20	—	100	[26]
Au(acac)Me ₂	负胶	1.5, 3, 5, 7, 10	—	—	[27]

基于电子束曝光的加工方式决定了冰刻和 EBL 具有相近的加工精度(特征尺寸)。除此之外,冰胶材料的选取(分子质量)、冰胶的厚度、电子束的加速电压、束流大小等参数也会对冰刻加工的最小线宽造成影响^[10,21]。

在冰刻正胶加工方面,基于水冰已经实现亚 10 nm 特征尺寸结构的制备^[8],而基于干冰的最小加工线宽约为 70 nm^[14],主要由于加工系统内部的振动所致。图 4(a)和(b)分别展示了冰刻在 Si₃N₄ 薄膜表面制作出 9 nm 金属线宽和 7 nm 结构间距,其沉积的水冰厚

度为 40 nm,电子束加速电压为 30 kV、束流为 200 pA,曝光剂量(施加到单位面积光刻胶上的电子数量)为 5 C/cm²⁸。如前文所述,冰胶厚度同特征尺寸直接相关,图 4(c)展示了不同水冰厚度下的冰刻特征尺寸,Wu 等^[28]基于 120、200、290 nm 这 3 个厚度的水冰分别曝光得到了 12、27、46 nm 的最小线宽。除线宽外,对比度和灵敏度也是光刻胶的重要参数。图 4(d)中的曲线显示了正性冰胶水冰的对比度曲线。电子剂量是施加到单位面积光刻胶上的电子数量,与图案化速度相关。

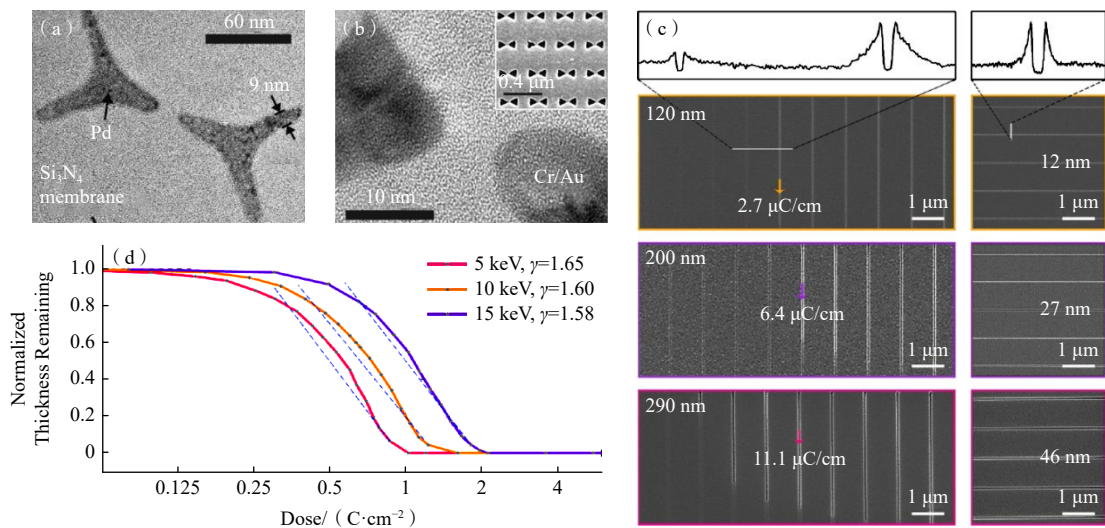


图 4 水冰(正性冰胶)曝光的特征尺寸和对比度曲线

对比度是该曲线的斜率, $\gamma = 1/\log_{10}(D_{100}/D_0)$ 。式中, D_0 是光刻胶未受到电子束曝光影响的最大剂量, D_{100} (临界剂量) 是完全曝光光刻胶所需的最小电子剂量。

对于由有机分子形成的负性冰胶, 特征尺寸与曝光参数之间也具有类似的关系。图 5(a)和(b)显示了在 50 nm 厚的苯甲醚冰(C_7H_8O)上用电子束进行加工的结果, 在 20 kV 加速电压下加工出了最小约 60 nm 宽的线条^[25]。图 5(c)为对应的苯甲醚冰胶的对比度曲线。进一步地, 利用透射电子显微镜(transmission

electron microscope, TEM)提供的电子束, 有机冰胶图案的线宽可显著减小至 5 nm 以下^[10]。如图 5(d)~(l)所示, 在 12~15 nm 厚的辛烷(C_8H_{18})、十一烷($C_{11}H_{24}$)、十四烷($C_{14}H_{30}$)冰层上分别曝光得到了 4.5、5.5、8.8 nm 的最小线宽, 曝光的电子束能量为 80 keV, 束流为 0.4 pA。图 5(m)和图 5(n)展示了曝光束流大小和冰胶分子长度对最小加工线宽的影响, 可以看到在其余加工条件相同的情况下, 更短的冰胶分子链、更小的束流都有利于获得更小的特征尺寸^[10]。

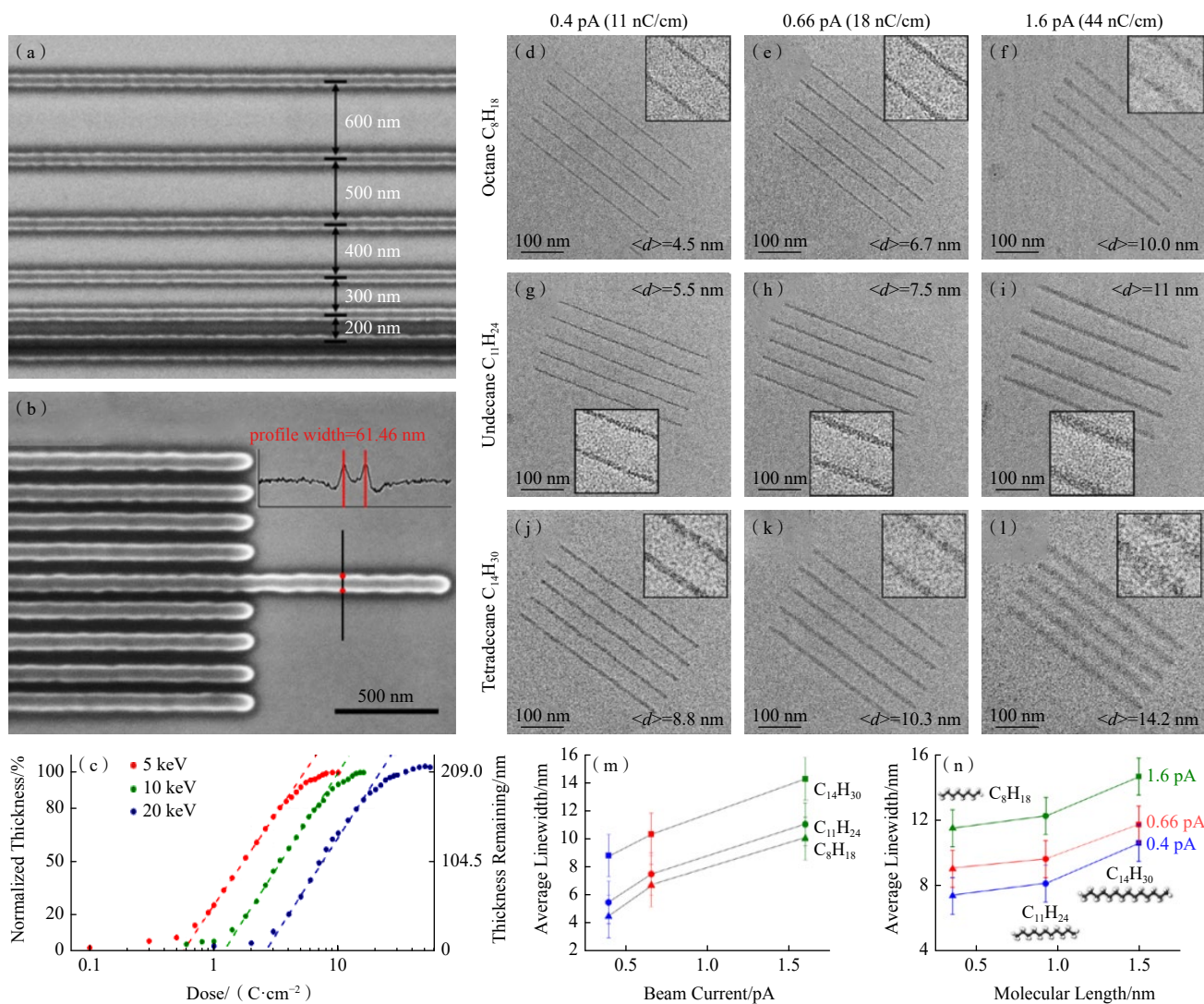


图5 有机冰(负性冰胶)曝光的特征尺寸和对比度曲线

结合上述分析可以看到, 冰刻加工的特征尺寸与 EBL 相当, 冰胶的对比度略低于常规电子束光刻胶(对比度通常在 5~10)。在曝光剂量和时间方面, 水冰的曝光剂量要远高于常规电子束光刻胶, 而有机冰的

曝光剂量比水冰低 2~3 个数量级。这意味着在相同条件下, 有机冰的加工速度更快, 更适合加工大面积图案。

在以上讨论中, 冰胶的厚度与 GIS 中的压降成正

比。对于水冰,可通过倾斜 SEM 成像原位测量并计算冰层厚度;对于有机冰,测量初始冰厚度比较困难,但可以通过 AFM 表征得到曝光后的胶厚^[16,27]。

3 冰刻加工系统的发展

仪器系统的开发是冰刻工艺和应用研究的基础。

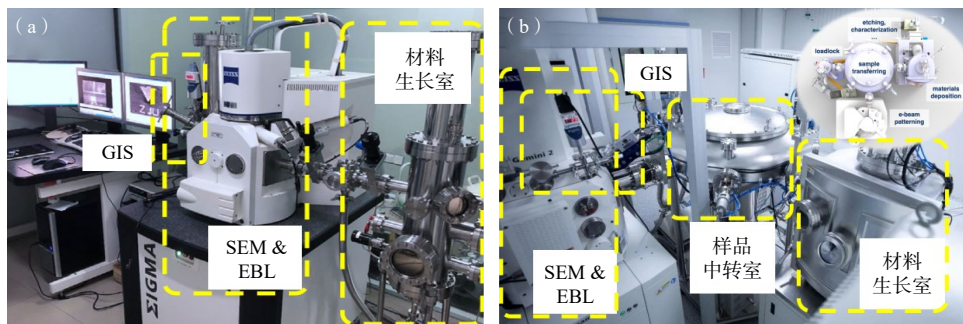


图6 浙江大学(a)和西湖大学(b)的冰刻设备实物图

1) 电子束模块:用于电子束成像和图案化曝光,通常由商用的 SEM 设备提供。

2) 低温模块:用于样品冷却,需要配备冷阱使样品免受杂质污染。

3) 气体注入系统:通过定制 GIS 向待加工的样品表面喷入气体,并控制冰胶沉积速率与厚度。

4) 快速进样系统(可选):用于在不破坏腔室真空与低温条件的前提下实现进出样或样品的快速更换。

5) 材料生长系统(可选):通过阀门或快速进样系统与其他模块相连,通常为定制化的热蒸发/电子束蒸发薄膜沉积系统,其内部需集成低温台以抑制冰胶在薄膜沉积过程中的升华。

在上述系统中,电子束模块(包含 EBL 功能)通常为商用设备,其余模块为高度定制化。其中,快速进样系统并非必要模块,但可以在不改变系统状态的情况下提高进出样的效率,同时提高冰刻系统的可扩展性;另外,材料生长系统也可根据选取的冰胶类型和相应的工艺流程来进行安装或断开。

受原始冰刻系统设计与挑战的启发,丹麦技术大学、浙江大学、西湖大学等相关研究团队各自研制了新型冰刻系统^[9,11-13,29]。丹麦技术大学设计的冰刻系统高度模块化,仅快速进样室被固定在 SEM 腔体上,其

余部件可快速拆卸,便于在冰刻与常规 SEM 工作模式间灵活切换。由于未集成额外的材料生长系统,丹麦技术大学的冰刻仪器专注于有机冰胶的纳米制造^[12]。相比之下,图 6(a)展示的浙江大学研制的冰刻仪器支持多种金属薄膜沉积^[9]。图 6(b)所示的西湖大学最新研发的冰刻系统,不仅配备了自动化的传样装置,实现高效率、多角度、多工位的样品传输,还集成了包含 4 个坩埚的电子束蒸发系统,可以进行金属、半导体、氧化物等多种材料的沉积^[29];此外,该系统还能兼容 2 英寸晶圆,是当前最先进的冰刻系统。

值得一提的是冰刻系统所需低温制冷模块也不断推陈出新。早期的冰刻系统通过导热铜带将外置杜瓦和内部的低温样品台相连,样品制冷效率较低(通常降温 and 升温时间都长达数小时),且最低温度通常只能达到 120 K。2022 年,丹麦技术大学团队研制了新型冰刻冷台,通过嵌入式的流道设计使液氮直接流经样品台周围,可以在 20 min 内使样品温度降至 78.8 K 并能在 15 min 内升至室温,如图 7(a)、(b)所示^[30]。2024 年,西湖大学团队将自研的 GM 循环制冷机集成到冰刻系统上,可以在 2.25 h 内将样品温度降至 21 K,其最低制冷温度达到了 19.14 K^[14]。同年,西湖大学团队报道了为冰刻系统开发的微机械焦耳-汤姆逊(micromachined Joule-Thomson, MJT)低温平台,

如图 7(c)、(d)所示,该平台不仅能够以极低的氮气损耗完成高效的降温(30 min 内降至 99.5 K, 10 min 内升至室温),同时其机械振动幅值仅有 5.6 nm^[31]。上

述进展不仅提高了冰刻加工的效率,同时扩展了冰刻系统的制冷范围,为探索更多的冰胶材料提供了设备基础。

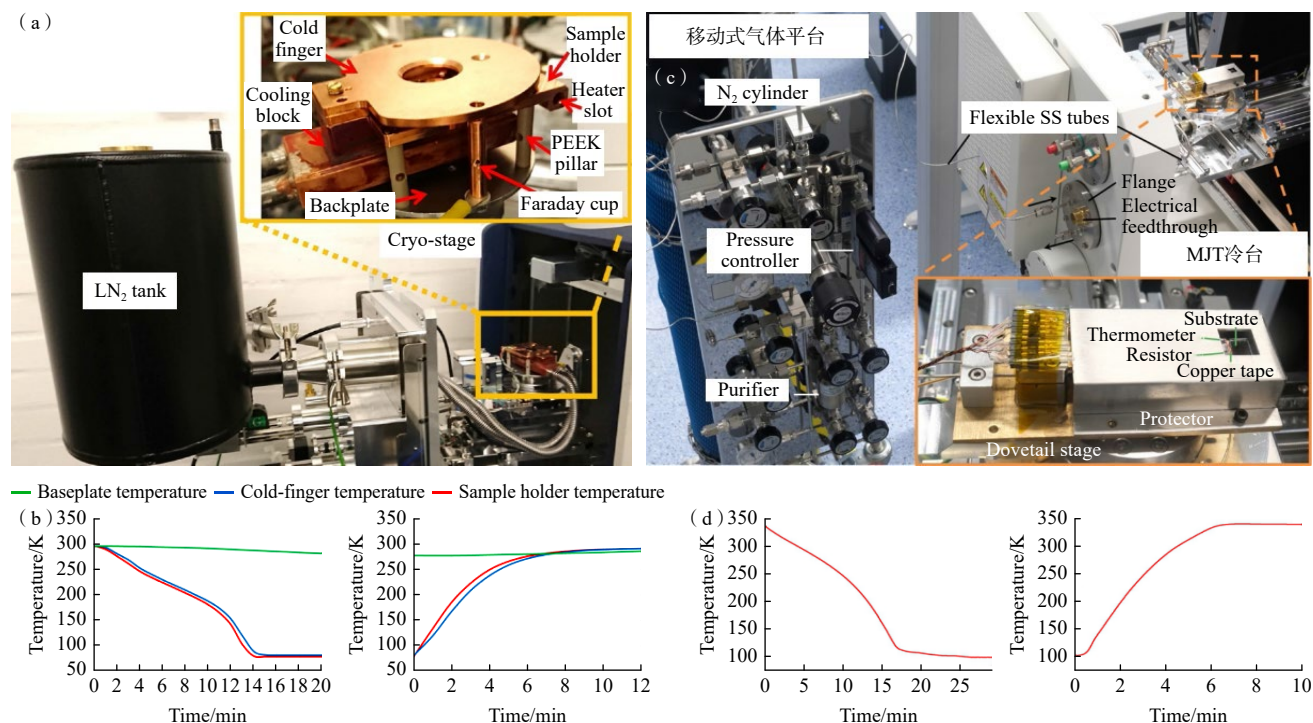


图 7 冰刻制冷系统的实物图及其升降温曲线

4 冰刻工艺和应用进展

4.1 冰刻原位加工三维微纳结构

目前,在微纳光学、微机电系统(micro-electro-mechanical system, MEMS)和生物光子学等领域,三维微纳结构和复杂结构器件的加工需求日益增长^[4-5]。双光子聚合(two-photon polymerization, TPP)3D 打印技术因其灵活的三维制造能力而得到了广泛关注,但受制于光学极限和聚合物材料的种类,该技术同样存在加工精度受限、可加工的材料种类单一、难以构造分立的金属结构等问题^[32]。而冰刻多层曝光工艺可以有效弥补上述不足。

前文介绍了冰刻技术具有原位观察和对准的优势,利用这一优势可以实现金字塔状、蘑菇状、桥状等多种三维金属结构的制备(图 2(e)和图 8(a)~(d))^[9]。类似地,基于有机冰胶苯甲醚同样可以进行多次冰胶覆盖和逐层曝光,无须金属沉积的步骤,即可加工出多种三维的碳质结构,如图 8(e)~(h)^[33]所示。图 8(i)

展示的是丹麦技术大学的研究人员利用低毒性(相比于双光子聚合 3D 纳米打印使用的聚合物前驱体)的有机冰胶壬烷,结合工业 3D 打印的建模和加工方式,实现了像素大小为 550 nm、层数多达 500 层的复杂结构的 3D 打印^[34]。随后该团队又利用金属有机前驱体金二甲基乙酰丙酮酸酯(Au(acac)Me₂),打印出包含金属纳米颗粒的三维结构^[27]。以上结果为 3D 纳米打印材料的无毒化、金属化提供了方向,同时在纳米光子学、生物检测、催化等领域展现出巨大应用潜力。

4.2 冰刻加工二维材料、钙钛矿等相关器件

2012 年,哈佛大学团队在研究中发现,低能量电子束可以对覆盖水冰的石墨烯进行图案化处理^[35]。2020 年,西湖大学团队将该工艺推广至单层二硫化钼(MoS₂),实现了最小线宽 28 nm 的单层 MoS₂ 图案化(图 9(a)、(b))^[36]。此外,对覆盖了冰层的单层 MoS₂,合理地控制曝光范围和剂量,可以在部分区域保留一部分冰层充当保护层,缓解电子对底层二维材料的影响,进而构造出具有良好欧姆接触的背栅场效应晶体

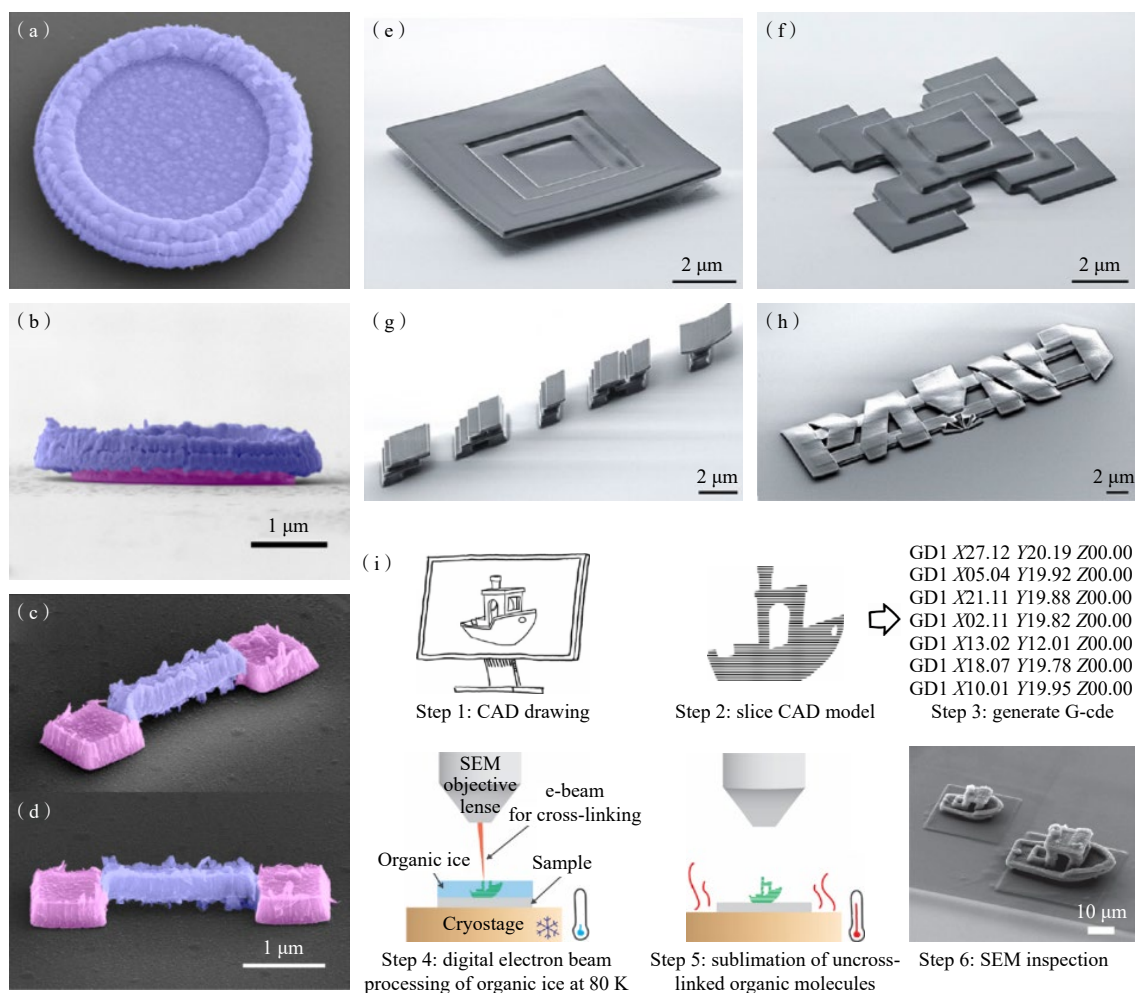


图8 基于水冰(a)~(d)、苯甲醚冰(e)~(h)和壬烷冰(i)的三维微纳结构加工

管(图9(c)~(i))^[20]。类似的思想也被应用于构建高效的范德华接触型器件和钙钛矿光电探测器^[21,37]。

此外,电子束在特定条件下对有机冰胶材料曝光,还可以直接获得具有特殊性质的类石墨材料。西湖大学研究团队利用苯甲醚有机冰,成功实现了石墨烯量子点的图案化制备,制备产物在473 nm激光激发下呈现出均匀的红色荧光发射,并且其光致发光强度可以通过电子束曝光剂量轻松调节,在高度集成的紧凑光电器件中具有潜在的应用价值^[38]。类似地,密苏里大学有关团队利用冰刻直接加工乙醇冰,得到了具有机械刚性和绝缘性的无序石墨结构,体现了冰刻用于增材制造,特别是生物膜精确功能化的潜力^[39]。

除基于冰胶的器件加工外,研究还表明,在不借助水冰的情况下,低温电子束辐照还可有效钝化化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)生长的金属卤化物钙钛矿的表面缺陷,显著提升其光电流和光

致发光强度,为高稳定性光电器件开发提供思路^[40]。

4.3 曲面上的信息记录和生物体上的结构加工

类似于光学曝光中的灰度光刻技术,利用冰刻技术同样可以精确控制冰层曝光的深度或高度。西湖大学研究团队通过精确控制曝光的参数来调节苯甲醚有机冰的高度分布,利用总厚度为180 nm的冰胶加工出单个像素尺寸为500 nm的三维灰度图案,这些像素可以精确设定成11级灰度,相邻灰度的高度差在10 nm以下。如图10(a)~(f)所示,利用冰胶曝光后不同厚度产生的干涉效应可以绘制纳米级的彩色图案。该技术同样可以用于高密度的信息存储,其信息存储密度可达10 Tbit/cm³。得益于冰刻在非平面衬底上的加工优势,还可以在曲面衬底(如卷曲的铝胶带、银线等)上实现图案绘制或信息记录^[41]。

冰刻工艺流程的生物友好性展现了其在生物材料中应用的潜力,同时低温环境也在一定程度上对生

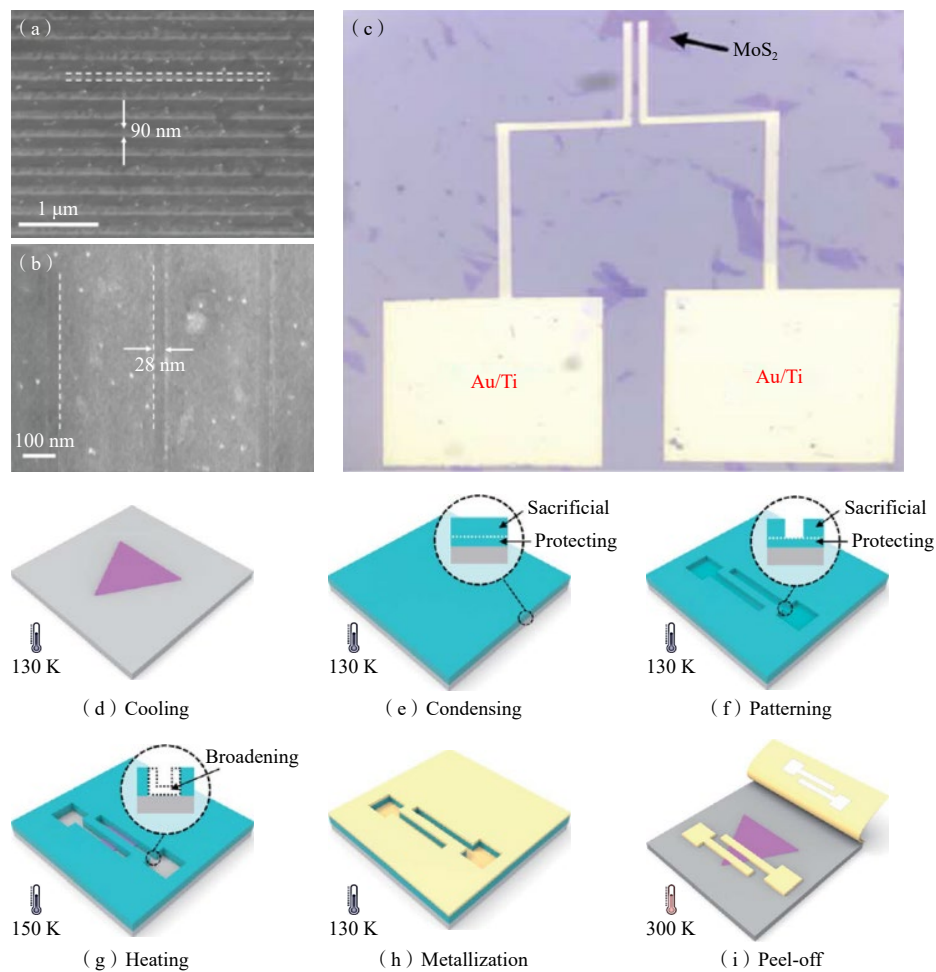


图9 利用冰刻进行二维材料图案化加工(a)~(b)和构建场效应管(c)~(i)

物蛋白具有保护作用。西湖大学团队选取了环境适应性极强的缓步动物水熊虫,通过冰刻技术在隐生状态的水熊虫表面直接制造微纳米尺度的图案。在加工完成恢复到室温并重新水化之后,水熊虫可以重新恢复活力,身上的图案也成功保留下来,如图 10(g)所示。通过精确控制冰厚、电子束能量等参数,可以加

工出低至 72 nm 的最小线宽(图 10(h))。即使经过拉伸、溶剂浸泡、冲洗和干燥,这些图案仍然保持稳定^[15]。除了加工有机冰的图案之外,该团队还成功实现了在水熊身体表面沉积多种金属薄膜。利用该技术,不仅可以在掩模板的辅助下在水熊身上加工出微米级的金属图案,还可以利用磁性金属薄膜对活体水熊进行

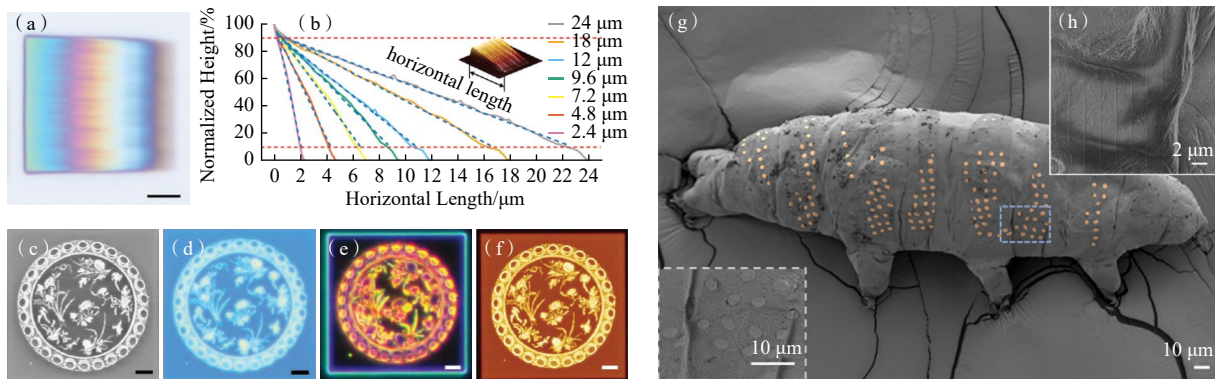


图10 利用苯甲醚有机冰灰度曝光技术在非平面衬底上实现无油墨彩色打印(a)~(f)及利用苯甲醚有机冰(g)~(h)在活体水熊身上加工图案

平移、翻转和旋转等操作^[42]。这项研究为缓步动物的恢复能力提供了新的见解,并在动物行为研究、生物电子、医学检测等领域具有潜在的应用前景。

5 总结与展望

综上所述,冰刻纳米加工技术在简化微纳加工工序、推动三维纳米制造,以及非平面衬底和脆弱材料表面加工等方面前景广阔。与此同时,冰刻也存在曝光效率低、可加工的材料种类有限等问题,限制了其推广应用。未来冰刻技术的进一步研究可以围绕以下方面开展。

1) 冰胶材料体系的拓展与优化。新型冰胶开发:探索更多具有高灵敏度、低临界剂量的冰胶材料(如新型有机金属前驱体、复合冰胶),以提升加工效率并扩展功能化应用。多功能冰胶设计:开发兼具正/负性双重响应、自修复特性或催化活性的智能冰胶,满足动态纳米制造需求。低温相变机理研究:通过分子动力学模拟与实验结合,揭示冰胶在电子束辐照下的相变动力学规律,指导冰胶材料的理性设计。

2) 三维纳米制造能力的深度开发。复杂三维结构建模与工艺控制:建立冰刻三维曝光的理论模型,研究冰层厚度梯度、电子束穿透深度与多层套刻精度的关联机制。冰胶辅助增材-减材混合制造:结合冰刻与 FEBID/聚焦离子束诱导沉积(focused ion beam induced deposition, FIBID)技术,实现金属/半导体/介电材料的异质三维集成。冰模板自组装技术:利用冰晶生长可控性,开发基于冰胶纳米孔道的自组装工艺,用于超材料或仿生结构制造。

3) 仪器系统创新与智能化升级。全自动化冰刻系统:集成人工智能(artificial intelligence, AI)驱动的原位监测与参数反馈系统,实现冰层厚度实时校准、曝光剂量动态补偿与缺陷自动修复。多模态联用平台:开发兼容冰刻、低温原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)与原位电学/光学表征的一体化设备,支持“加工-测试”闭环优化。

4) 前沿应用场景的突破性探索。生物相容性纳米制造:开发适用于活体细胞/组织表面原位加工的低温生物冰胶(如含生物分子的复合冰层),用于神经电极阵列或可降解植入器件制造。量子技术器件加工:

利用冰刻的无溶剂特性与原子级平整界面,制备超导量子比特、拓扑光子晶体等对表面污染敏感的结构。极端环境适应性研究:验证冰刻在极低温、强磁场或超高真空等极端条件下的加工稳定性,拓展其在空间探测与量子计算领域的应用。

5) 绿色制造与可持续发展。冰胶循环利用技术:探索冰胶升华产物的捕获与再凝结工艺,实现加工过程中前驱体的高效回收。生物降解冰胶开发:设计以天然分子(如二氧化碳、生物基醇类)为前驱体的环境友好型冰胶体系。

应当强调的是,冰刻技术发展方兴未艾,仍然有非常多问题值得探索。期望在未来几年内能看到上述核心问题逐一解决,能看到冰刻技术在生物传感、柔性电子器件、超构光纤器件等领域大放异彩。

参考文献(References)

- [1] Orji N G, Badaroglu M, Barnes B M, et al. Metrology for the next generation of semiconductor devices[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1: 532–547.
- [2] Sun Y M, Liu N, Cui Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(7): 16071.
- [3] Shi J J, Votruba A R, Farokhzad O C, et al. Nanotechnology in drug delivery and tissue engineering: From discovery to applications[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3223–3230.
- [4] Lin C H, Cheng B, Li T Y, et al. Orthogonal lithography for halide perovskite optoelectronic nanodevices[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1168–1176.
- [5] Kasani S, Curtin K, Wu N Q. A review of 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns: Fabrication, light management and sensing applications[J]. *Nanophotonics*, 2019, 8(12): 2065–2089.
- [6] Zhao D, Han A P, Qiu M. Ice lithography for 3D nanofabrication[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(12): 865–871.
- [7] King G M, Schürmann G, Branton D, et al. Nanometer patterning with ice[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(6): 1157–1160.
- [8] Han A P, Kuan A, Golovchenko J, et al. Nanopatterning on nonplanar and fragile substrates with ice resists[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 1018–1021.
- [9] Hong Y, Zhao D, Liu D L, et al. Three-dimensional *in situ* electron-beam lithography using water ice[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(8): 5036–5041.
- [10] Elsukova A, Han A P, Zhao D, et al. Effect of molecular weight on the feature size in organic ice resists[J]. *Nano*

- Letters, 2018, 18(12): 7576–7582.
- [11] Han A P, Chervinsky J, Branton D, et al. An ice lithography instrument[J]. Review of Scientific Instruments, 2011, 82(6): 065110.
- [12] Tiddi W, Elsukova A, Beleggia M, et al. Organic ice resists for 3D electron-beam processing: Instrumentation and operation[J]. Microelectronic Engineering, 2018, 192: 38–43.
- [13] Hong Y, Zhao D, Liu D L, et al. Development of an *in situ* nanofabrication instrument for ice lithography[J]. Microelectronic Engineering, 2020, 224: 111251.
- [14] Zheng R, Qi L M, Li S Z, et al. Liquid hydrogen temperature cryostage for ice-assisted electron-beam lithography[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2024, 73: 1504304.
- [15] Yang Z R, Wu S, Zhao K, et al. Patterning on living tardigrades[J]. Nano Letters, 2025, 25(15): 6168–6175.
- [16] Talmon Y, Davis H T, Scriven L E, et al. Mass loss and etching of frozen hydrated specimens[J]. Journal of Microscopy, 1979, 117(3): 321–332.
- [17] Tiddi W, Elsukova A, Le H T, et al. Organic ice resists[J]. Nano Letters, 2017, 17(12): 7886–7891.
- [18] 洪宇. 水基冰刻电子束曝光微纳加工技术及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [19] Hong Y, Zhao D, Wang J Y, et al. Solvent-free nanofabrication based on ice-assisted electron-beam lithography[J]. Nano Letters, 2020, 20(12): 8841–8846.
- [20] Yao G N, Zhao D, Hong Y, et al. Ice-assisted electron-beam lithography for MoS₂ transistors with extremely low-energy electrons[J]. Nanoscale Advances, 2022, 4(11): 2479–2483.
- [21] Qiu M, Sun X, Jin B, et al. Ice-assisted soft-landing deposition for van der Waals integration[J/OL]. Research Square, 2024, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3725639/v1>.
- [22] Liu K P, Guo J Y, Tian S Q, et al. A simulation study of grayscale ice lithography for spiral phase plates in near infrared wavelengths[J]. Microelectronic Engineering, 2025, 297: 112308.
- [23] Guo J Y, Liu K P, Tian S Q, et al. Multiple Aztec steps as an angle resolved micro-spectrometer by grayscale ice lithography[J]. Microelectronic Engineering, 2025, 297: 112309.
- [24] Guo J Y, Tian S Q, Yuan W T, et al. Simulation study of three-dimensional grayscale ice lithography on amorphous solid water for blazed gratings[J]. Microelectronic Engineering, 2024, 284: 112129.
- [25] Zhao D, Chang B D, Beleggia M. Electron-beam patterning of vapor-deposited solid anisole[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(5): 6436–6441.
- [26] Haque R I, Waafi A K, Chang B D, et al. Ice lithography using tungsten hexacarbonyl[J]. Micro and Nano Engineering, 2023, 18: 100171.
- [27] Chang B D, Anand G A E, Le H T, et al. 3D ice lithography and post-processing using gold organometallic precursor[J]. Additive Manufacturing, 2025, 98: 104645.
- [28] Wu S, Zhao D, Yao G N, et al. Lithographic properties of amorphous solid water upon exposure to electrons[J]. Applied Surface Science, 2021, 539: 148265.
- [29] 姚光南. 面向二维材料加工应用的冰胶电子束光刻[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [30] Haque R I, Waafi A K, Jaemin K, et al. 80 K cryogenic stage for ice lithography[J]. Micro and Nano Engineering, 2022, 14: 100101.
- [31] Qi L M, Zheng R, Liu D L, et al. A micromachined Joule-Thomson cryocooler for ice lithography[J]. Microelectronic Engineering, 2024, 289: 112180.
- [32] Wang H, Zhang W, Ladika D, et al. Two-photon polymerization lithography for optics and photonics: Fundamentals, materials, technologies, and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(39): 2214211.
- [33] Wu S, Zhao D, Qiu M. 3D nanoprinting by electron-beam with an ice resist[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(1): 1652–1658.
- [34] Waafi A K, Chang B D, Lyngholm-Kjærby J, et al. Electron beam processing of organic ice for low-toxicity submicrometer additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2024, 84: 104114.
- [35] Gardener J A, Golovchenko J A. Ice-assisted electron beam lithography of graphene[J]. Nanotechnology, 2012, 23(18): 185302.
- [36] Yao G N, Zhao D, Hong Y, et al. Direct electron-beam patterning of monolayer MoS₂ with ice[J]. Nanoscale, 2020, 12(44): 22473–22477.
- [37] Jin B B, Hong Y, Li Z Q, et al. Ice-assisted electron-beam lithography for halide perovskite optoelectronic nanodevices[J]. Nano Energy, 2022, 102: 107692.
- [38] Lu Y H, Jin B B, Zheng R, et al. Production and patterning of fluorescent quantum dots by cryogenic electron-beam writing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(9): 12154–12160.
- [39] Chiaro D A, Hager T J, Renshaw K T, et al. Precise fabrication of graphite-like material directly on a biological membrane enabled by ethanol ice resist[J]. Nano Letters, 2025, 25(17): 7107–7114.
- [40] Burns R, Chiaro D, Davison H, et al. Stabilizing metal halide perovskite films *via* chemical vapor deposition and cryogenic electron beam patterning[J]. Small, 2025, 21(2): 2406815.

- [41] Zheng R, Zhao D, Lu Y H, et al. Recording messages on nonplanar objects by cryogenic electron-beam writing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2112894.
- [42] Yang Z R, Wu S, Zhao K, et al. Tattooing water bears: Microfabrication on living organisms[J]. *Science Bulletin*, 2025, S2095–9273(25): 00361–5.

Ice lithography: Advances and prospects

ZHAO Kang¹, ZHAO Ding^{1*}, QIU Min^{1,2,3*}

1. Zhejiang Key Laboratory of 3D Micro/Nano Fabrication and Characterization, Westlake Institute for Optoelectronics, Hangzhou 311421, China
2. Department of Electronic and Information Engineering, School of Engineering, Westlake University, Hangzhou 310030, China
3. Institute of Advanced Technology, Westlake Institute for Advanced Study, Hangzhou 310024, China

Abstract Ice lithography (IL) is an emerging micro/nanofabrication technique based on electron beam interaction with cryogenic materials, which enables direct writing and transfer of nanoscale patterns through localized electron beam irradiation on solid ice resists formed by gas condensation on cryogenic substrates. Since its inception, this technology has rapidly evolved with distinctive advantages: Firstly, the low electron sensitivity of ice resists permits in situ observation during processing, facilitating high-precision overlay alignment. Secondly, ice films demonstrate exceptional conformal coverage on non-planar substrates, overcoming the planarization constraints inherent to conventional lithography. Thirdly, the solvent-free removal of ice resists via thermal desorption establishes an environmentally benign process, particularly advantageous for processing sensitive and fragile materials. This review systematically examines the historical development of IL, comprehensively summarizes key advancements in technical characteristics, fabrication accuracy, equipment evolution, and process applications, while providing prospects for future directions. It aims to stimulate interdisciplinary research and explore the application potential of this novel technology in emerging fields including three-dimensional optoelectronic devices, biosensing platforms, and flexible electronics.

Keywords ice lithography; nanofabrication; electron beam lithography; 3D nanoprinting; optoelectronic devices ●



(责任编辑 王微)