

## การสร้างลวดลายระดับนาโนเมตรด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม Atomic Force Microscope (AFM) Nanolithography

ราชศักดิ์ สักดานุภาพ

Rachsak Sakdanuphab

วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

บทความวิชาการนี้เกี่ยวข้องกับกระบวนการใหม่ในการสร้างสิ่งประดิษฐ์ระดับนาโนเมตร จากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM นาโนลิโทกราฟี) ซึ่งเป็นวิธีการที่โดดเด่นสำหรับการสร้างโครงสร้างและลวดลายในระดับนาโนเมตร ได้อย่างถูกต้องแม่นยำ สามารถทำซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ และไม่จำเป็นต้องทำในระบบสุญญากาศ โดยสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มตามหลักการทำงาน ได้แก่ (1) Force-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี ประกอบไปด้วย mechanical indentation และ plowing, thermomechanical writing, และ dip-pen nanolithography ใช้การให้แรงค่าสูงเข้าไปที่ปลายหัวเพื่อสร้างลวดลายบนพื้นผิวที่ต้องการ โดยปฏิกิริยาส่วนใหญ่ระหว่างปลายหัวและพื้นผิวจะเป็นแบบเชิงกล และ (2) Bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี ใช้การจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างปลายหัวและแผ่นรองรับภายใต้สนามไฟฟ้าที่สูงมากจึงทำให้เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงเชิงกายภาพและกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี นำไปสู่การเกิดโครงสร้างในระดับนาโนเมตรผ่านทางปฏิกิริยานาโนออกซิเดชัน บทความนี้ได้อธิบายในรายละเอียดของหลักการทำงานของแต่ละวิธี และการนำไปประยุกต์ใช้ด้านการวิจัยเพื่อเป็นประโยชน์ให้กับผู้สนใจและนักวิจัยเพื่อใช้เป็นแนวทางในการเลือกใช้งานต่อไป

คำสำคัญ : กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม, นาโนลิโทกราฟี, สิ่งประดิษฐ์ระดับนาโนเมตร

### Abstract

This review is related to a nano-fabrication process known as atomic force microscope nanolithography for the next generation of nanoelectronic devices. It has been shown to offer the advantages of high precision, good reliability, and non-vacuum process. The process can be classified into 2 methods. (1) Force-assisted AFM nanolithography includes mechanical indentation and plowing, thermomechanical writing and dip-pen nanolithography. The large force is applied to the AFM tip to

E-mail address : ksrachsa@kmitl.ac.th โทรศัพท์ : 02-329-8271 โทรสาร : 02-3298263

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

create the pattern on substrate surface. The main interaction between the tip and the substrates is mechanical. (2) Bias-assisted AFM nanolithography, a bias voltage is applied between the AFM tip and substrates. Under an extremely high electric field, the physical and electrochemical processes are initiated on the substrates and then create the anodic oxidation. The principles and applications of AFM nanolithography are reviewed.

**Keywords:** AFM, Nanolithography, Nanoelectronic devices

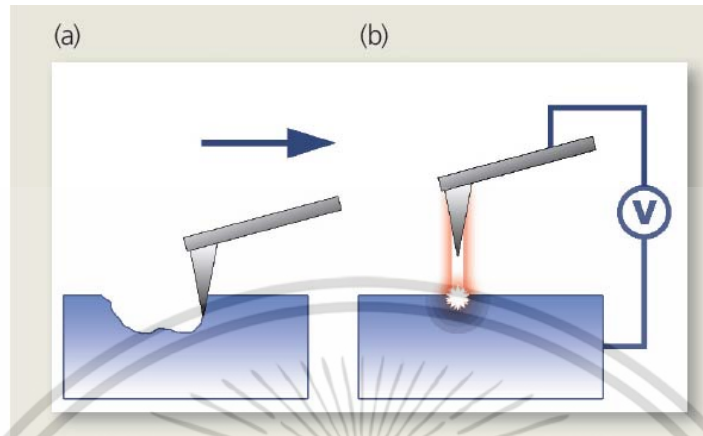
## 1. บทนำ

เทคโนโลยีนาโนนั้นมีความสำคัญและจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับการก้าวต่อไปของวงจรรีเลย์ทรอนิกส์ (electronic circuits) อุปกรณ์หน่วยความจำ (memory devices) หน่วยแสดงผล (display units), ไบโอดีพ (biochips) และ ตัวรับรู้ชีวภาพ (biosensors) ความก้าวหน้าของเทคโนโลยีนาโนขึ้นอยู่กับการพัฒนาความสามารถในการสร้างและการควบคุมโครงสร้างในระดับนาโนเมตรให้มีประสิทธิภาพและแม่นยำ กระบวนการในการสร้างสิ่งประดิษฐ์ระดับนาโนเมตร คือ การสร้างหน่วยย่อยในขนาดที่เล็กกว่า 100 nm ซึ่งมีวิธีการสร้างสิ่งประดิษฐ์ระดับนาโนเมตรอยู่ด้วยกันสองวิธี ได้แก่ วิธี top-down และวิธี bottom-up เทคนิคที่นิยมและเป็นที่ยอมรับกันดีสำหรับการสร้างสิ่งประดิษฐ์ระดับนาโนเมตรโดยวิธีการพิมพ์ (lithography) แบบ top-down มีหลายวิธี ได้แก่ โฟโตลิโทกราฟี (photolithography), electron beam lithography และ focused ion beam lithography [1] อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านี้ถูกจำกัดด้วยต้นทุนเครื่องมือที่สูง ค่าดำเนินการที่แพง มีกระบวนการหลายขั้นตอนและยากที่จะเข้าถึง โมทีฟที่ผ่านมาได้มีวิธีการใหม่เกิดขึ้นในการประดิษฐ์โครงสร้างระดับนาโนเมตรมาแทนที่ ได้แก่ วิธี nano-imprint lithography (NIL), soft lithography, และ atomic force microscopy (AFM) nanolithography [1-6] ซึ่งเป็นวิธีที่มีศักยภาพและน่าสนใจในการสร้างโครงสร้างระดับนาโนเมตรและการทำซ้ำ เทคนิคที่มีราคาถูกในหมู่เทคนิคใหม่นี้ เทคนิค AFM นาโนลิโทกราฟี ถือว่าเป็นเทคนิคที่โดดเด่นสำหรับการสร้างโครงสร้างและลวดลายในระดับนาโนเมตรได้อย่างถูกต้องแม่นยำ สามารถทำซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพและไม่จำเป็นต้องทำในระบบสุญญากาศ โดยทั่วไปเราทราบกันดีอยู่แล้วว่า AFM เป็นเครื่องมือที่สำคัญสำหรับการใช้ในการวิเคราะห์พื้นผิวในระดับนาโนเมตรได้อย่างแม่นยำโดยอาศัยปลายเข็มวัด (tip) ซึ่งเล็กมาก อยู่บนปลายของคาน (cantilever) เลื่อนกราดลงบนพื้นผิวที่ต้องการตรวจสอบ โดยแบ่งออกเป็น 2 โหมดการทำงาน ได้แก่ แบบสัมผัส (contact mode) และ แบบไม่สัมผัส (non-contact mode หรือ tapping mode) โดยมีความละเอียดในการวัดระดับ 0.01 - 0.1 nm ดังนั้นหากเราสามารถนำปลายเข็มวัดจากเครื่อง AFM

ในการสร้างลวดลายก็จะอนุมานถึงความละเอียดของลวดลายที่สร้างขึ้นได้ บทความนี้จึงได้นำเสนอหลักการและวิธีการสร้างลวดลายจากเครื่อง AFM ด้วยเทคนิคต่างๆ เพื่อให้ความรู้กับผู้อ่านและเป็นแนวทางในการเลือกใช้งานต่อไปในอนาคต

## 2. เทคนิค AFM นาโนลิโทกราฟี

เทคนิค AFM นาโนลิโทกราฟีเป็นเทคนิคที่ประยุกต์ใช้ปลายเข็มวัดในการสร้างรูปแบบและโครงสร้างในระดับนาโนเมตร โดยอาศัยหลักการทางฟิสิกส์และเคมีในการสร้างลวดลาย เช่น การขูดเขียนเชิงกลบนพื้นผิวเพื่อให้เกิดรูปแบบตามที่ต้องการหรือจัดการกับโมเลกุลขนาดเล็กบนพื้นผิวโดยการผลัก การดัน และการหมุนของเข็มวัด นอกจากนี้ยังนำส่งวัสดุลงไปยังพื้นผิว สามารถป้องกันความต่างศักย์ที่หัววัดเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่พื้นผิวตัวอย่างเพื่อทำให้เกิดโครงสร้างออกไซด์บนพื้นผิวตัวอย่างได้อีกด้วย [7] โดยสามารถที่จะสร้างรูปแบบการพิมพ์บนวัสดุรองรับที่หลากหลาย เช่น สารกึ่งตัวนำ โลหะ โพลีเมอร์ และ ซิวโมเลกุล เทคนิค AFM นาโนลิโทกราฟีได้มีการพัฒนาขึ้นในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมา โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มตามหลักการทำงาน ได้แก่ (1) Force-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี และ (2) Bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี [7] สำหรับเทคนิค Force-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี จะใช้แรงค่าสูงให้แก่ปลายเข็มวัดซึ่งมากกว่าแรงที่ใช้ในการวัดพื้นผิวของตัวอย่างจาก AFM โดยปฏิกิริยาส่วนใหญ่ระหว่างปลายเข็มวัดและพื้นผิวจะเป็นแบบเชิงกล ซึ่งสามารถแยกออกเป็นหมวดหมู่ได้ดังนี้ คือ mechanical indentation และ plowing, thermomechanical writing และ dip-pen nanolithography (DPN) สำหรับเทคนิค Bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี เป็นเทคนิคที่นิยมสำหรับการสร้างวัสดุนาโนออกไซด์ ปลายวัดของ AFM จะถูกไบแอสด้วยสนามไฟฟ้าที่สร้างขึ้นแบบวงจำกัดในช่วง  $10^8$  V/m ถึง  $10^{10}$  V/m โดยปลายเข็มวัดทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับรับส่งกระแสไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้าที่สูงจึงทำให้เกิดกระบวนการไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic) ไฟฟ้าเคมี (electrochemical) การปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากสนามไฟฟ้า (electron field emission) การพังทลายด้านไฟฟ้าของไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown) และการแตกตัวของก๊าซ (explosive gas discharge) นำไปสู่การเกิดโครงสร้างในระดับนาโนเมตรผ่านทางปฏิกิริยานาโนออกซิเดชัน (nanooxidation) รูปที่ 1 แสดงแผนภาพหลักการการทำงานของวิธี (1) Force-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี และ (2) Bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี



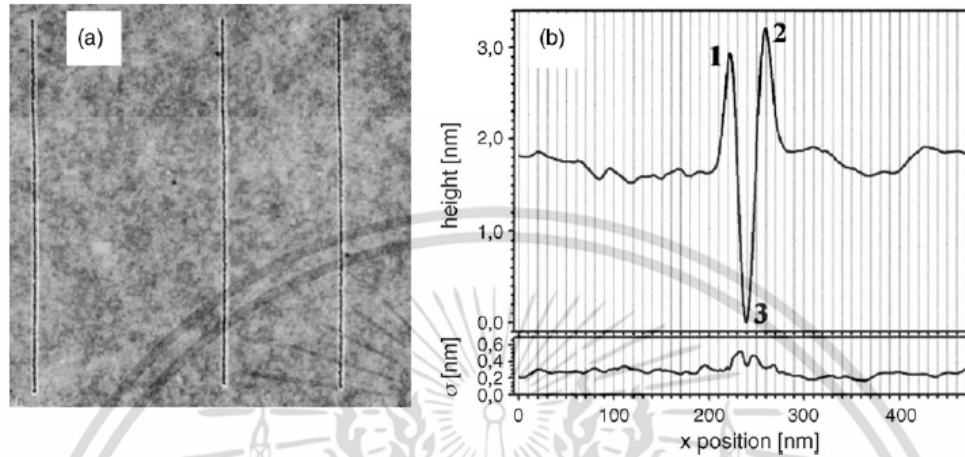
รูปที่ 1. หลักการของวิธี (a) Force-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี และ (b) bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี [8]

## 2.1 วิธี Force-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี

### 2.1.1 Mechanical indentation and plowing

- วิธี Mechanical indentation เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการสร้างลวดลายในระดับนาโนเมตร โดยการให้แรงกดไปที่ปลายเข็มวัด แล้วลากปลายเข็มวัดไปตามพื้นผิวที่ต้องการ ซึ่งขนาดของแรงที่ให้จะมีผลต่อขนาดและความลึกของลวดลายที่สร้างขึ้น นอกจากนี้ในการใช้งานควรจะเลือกปลายเข็มวัดให้เหมาะสมกับชนิดของพื้นผิวที่ต้องการสร้างลวดลาย

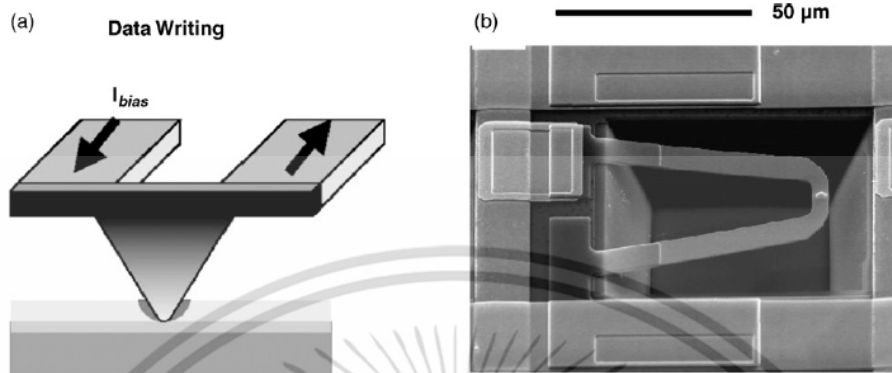
- วิธี Plowing สามารถแบ่งย่อยได้อีก 2 แบบ ได้แก่ แบบแรกคือ Static plowing ใช้ AFM แบบสัมผัสในการเลื่อนกราดปลายเข็มวัดลงบนพื้นผิวที่ต้องการ โดยสามารถสร้างลวดลายทั้งแบบเส้น สี่เหลี่ยมผืนผ้าและสี่เหลี่ยมจัตุรัส แบบที่สองคือ Dynamic plowing ใช้หลักการสั่นของปลายเข็มวัด ในแบบไม่สัมผัสการปรับขนาดแรงที่ใส่ให้กับปลายเข็มวัดได้จากการปรับแอมพลิจูดของการสั่นของคาน ซึ่งทำจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) และใช้ความถี่ในการสั่นเท่ากับความถี่สั่นพ้อง (resonance frequency) โดยแอมพลิจูดของการสั่นขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างปลายเข็มวัดและพื้นผิวของแผ่นรองรับ เมื่อปลายวัดอยู่ใกล้กับพื้นผิวของแผ่นรองรับจะทำให้เกิดการบิดรูปแบบยืดหยุ่นและแบบถาวร (elastic and plastic deformation) แต่เนื่องจากแรงมีขนาดน้อยจึงมีความเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้กับแผ่นรองรับที่เป็นพอลิเมอร์ นอกจากนี้ลวดลายที่สร้างขึ้นด้วยวิธีนี้อาจจะไม่สม่ำเสมอเนื่องจากคานของปลายเข็มวัดเกิดการบิดงอ (cantilever torsion) รูปที่ 2 แสดงภาพพื้นผิวของร่องจากกระบวนการสร้างลวดลายด้วยวิธี mechanical indentation ลงบนแผ่นรองรับ polymethyl methacrylate (PMMA) และแสดงภาพโปรไฟล์ของร่องที่สร้างขึ้น



รูปที่ 2. (a) ภาพพื้นผิวของร่อง (groove) จากกระบวนการสร้างลวดลายโดยวิธี mechanical indentation ลงบนแผ่นรองรับ PMMA และ (b) ความสูง Z profile ของร่องที่สร้างขึ้น [9]

### 2.1.2 Thermomechanical writing

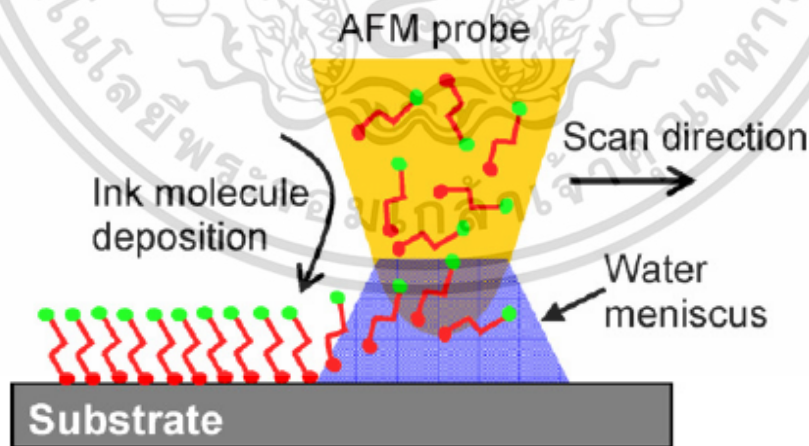
เป็นเทคนิคที่อาศัยการให้ความร้อนและแรงเชิงกลกับปลายวัดของ AFM เพื่อเขียนข้อมูล (data bit) บนพื้นผิวพอลิเมอร์ ผลของความร้อนและแรงเชิงกลที่ปลายวัดจะส่งผลให้พอลิเมอร์อ่อนตัวและยุบตัวลงไป เป็นเทคนิคที่ใช้เขียนข้อมูลลงบนแผ่นบันทึกข้อมูลที่เป็นพอลิเมอร์ ความพิเศษของเทคนิคนี้คือคานซึ่งทำจาก Si ประกอบไปด้วยขาสองข้างซึ่งนำไฟฟ้าได้ดี ในส่วนของตัวให้ความร้อนและปลายเข็มวัดมีความต้านทานสูงเนื่องจากการเจือสารต่ำ (low-doping) ดังรูปที่ 3 กระแสไฟฟ้าจะถูกส่งผ่านไปยังคาน (cantilever) เพื่อทำให้เกิดความร้อนที่ปลายวัด จากนั้นจึงใส่แรงกดลงไปที่ปลายเข็มวัดที่ร้อน เพื่อทำให้เกิดรอยกด (indentation) บนแผ่นพอลิเมอร์ จากรายงานวิจัยของ Vettiger [10] อุณหภูมิของปลายวัดจะสูงถึง 400 °C



รูปที่ 3. (a) หลักการจ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดความร้อนสำหรับกระบวนการเขียนสลายด้วยวิธี thermomechanical writing และ (b) ภาพ SEM ของ cantilever ที่ใช้ในการเขียน [10]

### 2.1.3 Dip-pen nanolithography (DPN)

วิธี DPN ค้นพบโดย Mirkin ในปีค.ศ. 1999 [11] โดยใช้ปลายเข็มวัดทำหน้าที่เสมือนปากกาในการนำส่งวัสดุหมึก (ink) ลงบนพื้นผิวของแผ่นรองรับ ในกรณีทั่ว ๆ ไปโมเลกุลของวัสดุจากปลายเข็มวัดจะเคลื่อนที่ผ่านผิวน้ำที่มีรูปร่างคล้ายเสี้ยวพระจันทร์ (water meniscus) ซึ่งควมแน่นอยู่บนพื้นผิวของแผ่นรองรับดังรูปที่ 4 โดยสามารถใช้โมเลกุลของวัสดุได้หลายชนิด เช่น โลหะ สารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) โมเลกุลอินทรีย์ (organic molecules) และ biological species

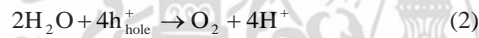
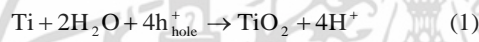


รูปที่ 4. หลักการทำงานของกรนำส่งวัสดุจากกระบวนการ Dip-pen นาโนลิโทกราฟี [7]

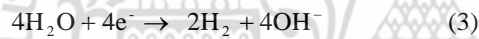
## 2.2 วิธี Bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี

เทคนิคนี้ใช้หลักการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างปลายเข็มวัดและแผ่นรองรับเพื่อทำให้เกิดกระบวนการนาโนออกซิเดชัน ปลายเข็มวัดจะถูกไบแอสด้วยความต่างศักย์ลบ น้ำซึ่งควบแน่นอยู่ที่ผิวของแผ่นรองรับ ทำหน้าที่เป็นสะพานไฟฟ้าเชื่อมต่อระหว่างปลายวัดและพื้นผิวของแผ่นรองรับ สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเหนี่ยวนำให้โมเลกุลของน้ำเกิดการแตกตัวให้อิออน O<sup>-</sup> และ OH<sup>-</sup> จากนั้นจะทำให้ปฏิกิริยากับแผ่นรองรับทำให้เกิดกระบวนการออกซิเดชัน ณ ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาจะเกิดเป็นโครงสร้างออกไซด์ในระดับนาโนเมตรขึ้น ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดนาโนออกซิเดชัน ได้แก่ สนามไฟฟ้า ความเค้นระหว่างปลายวัดและพื้นผิวแผ่นรองรับ ปริมาณของน้ำที่ควบแน่นบนพื้นผิว (ขึ้นอยู่กับความชื้นสัมพัทธ์) และการแพร่ของอิออน OH<sup>-</sup> ระหว่างหัววัดกับพื้นผิว ดังรูปที่ 5 ตัวอย่างของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นกับกระบวนการเกิด TiO<sub>2</sub> จากโลหะ Ti สามารถอธิบายได้ด้วยสมการดังนี้

ปฏิกิริยาที่พื้นผิวของไททานเนียม:



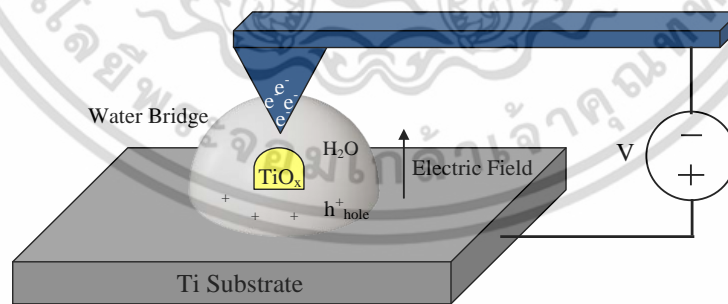
ปฏิกิริยาที่ปลายเข็มวัด AFM:



ปฏิกิริยาของน้ำ:

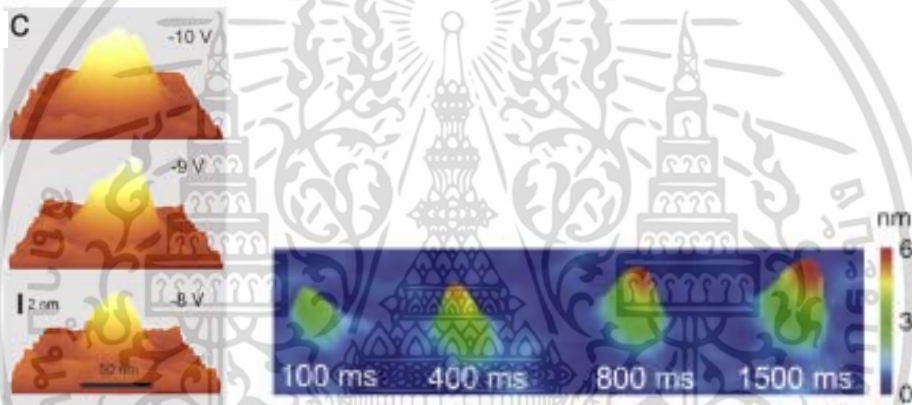


โดยที่  $\text{h}_{\text{hole}}^+$  คือ positive charged hole มีการเกิดก๊าซ H<sub>2</sub> และ O<sub>2</sub> จากปฏิกิริยาซึ่งออกสู่สิ่งแวดล้อม

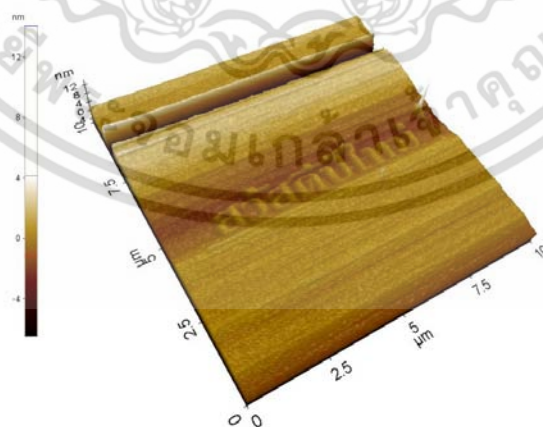


รูปที่ 5. การเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจากวิธี Bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี

เทคนิค AFM นาโนออกซิเดชันมีการประยุกต์ใช้ในการสร้างโครงสร้างออกไซด์ระดับนาโนบนแผ่นรองรับหลากหลายชนิด ได้แก่ สารกึ่งตัวนำ โลหะ สารอินทรีย์และโพลิเมอร์ จากงานวิจัยที่ผ่านมามีการใช้วิธี bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี กับวัสดุที่เป็นโลหะหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น การสร้างนาโนออกไซด์ของ Ti เพื่อใช้ในอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ โดยวิธีการไบแอสหัววัดและเลื่อนกราดลงบนฟิล์มบาง Ti ความหนาประมาณ 7 nm ที่ออกแบบไว้สำหรับเป็นอุปกรณ์จำพวกจุดนาโน (nano dot) [12] ดังรูปที่ 6 โดยมีตัวแปรที่สำคัญได้แก่ ค่าความต่างศักย์และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา อีกตัวอย่างหนึ่งของการเขียนลวดลายโดยวิธี bias-assisted นาโนลิโทกราฟีจากเครื่อง AFM ลงบนแผ่นรองรับที่เป็นสารกึ่งตัวนำ (Si wafer) จากคำว่า “สวัสดีปีใหม่” ซึ่งเขียนโดยผู้แต่ง ดังรูปที่ 7 ใช้เงื่อนไขการสร้างลวดลายที่ความต่างศักย์ -8 V อัตราในการสแกนเท่ากับ 0.5  $\mu\text{m}/\text{sec}$



รูปที่ 6. ภาพ AFM จากกระบวนการสร้าง nano dot  $\text{TiO}_2$  ลงบนฟิล์มบาง Ti โดยการเปลี่ยนค่าไบแอสความต่างศักย์ที่ -10V, -9V และ -8V และเวลา 100ms, 400ms, 800ms และ 1500 ms ตามลำดับ [12]



รูปที่ 7. ภาพ AFM จากกระบวนการเขียนลวดลายโดยวิธี bias-assisted AFM nanolithography จากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Parks Systems XE100)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. สรุปผลการวิจัย

จากที่ได้กล่าวมาจะเห็นได้ว่าการสร้างลวดลายระดับนาโนเมตรด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ไม่ว่าจะเป็นวิธี Forced-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี หรือ Bias-assisted AFM นาโนลิโทกราฟี ล้วนแล้วแต่มีความน่าสนใจและมีศักยภาพมากพอในการนำมาใช้แทนวิธีสร้างลวดลายแบบเก่าที่มีราคาแพงและอาจเข้าถึงได้ยาก ความเข้าใจในกลไกกระบวนการทำงาน ความสามารถในการควบคุมอันตรกิริยาระหว่างปลายวัดและพื้นผิวแผ่นรองรับ และการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของกระบวนการสร้างลวดลายด้วยวิธี AFM นาโนลิโทกราฟี ถือเป็นสิ่งที่สำคัญและเป็นรากฐานที่จะนำไปสู่การประยุกต์สร้างอุปกรณ์ระดับนาโนเมตรที่มีประสิทธิภาพ ในปัจจุบันการสร้างลวดลายระดับนาโนเมตรด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมจะมุ่งเน้นในการออกแบบสร้างลวดลายสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์, อุปกรณ์เชิงควอนตัม, อุปกรณ์บันทึกข้อมูลและเซนเซอร์เชิงชีวภาพ

### เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Bucknall, D., 2005. *Nanolithography and Patterning Techniques in Microelectronic*. Woodhead Publishing Ltd.
- [2] Saifullah, M.S.M., Subramanian, K.R.V., Tapley, E., Kang, D.J., Welland, M.E. and Butler, M., 2003. Sub-10 nm electron beam nanolithography using spin-coatable TiO<sub>2</sub> resists. *Nano Letters*, 3(11), 1587-1591.
- [3] Hudek, P. and Beyer, D., 2006. Exposure optimization in high-resolution e-beam lithography. *Microelectronic Engineering*, 83, 780-783.
- [4] Enkrich, C., Pérez-Willard, F., Gerthsen, D., Zhou, J., Koschny, T., Sotkoulis, C.M., Wegener, M. and Linden, S., 2005. Focused-ion-beam nanofabrication of near-infrared magnetic metamaterials. *Advance Material*, 17, 2547-2549.
- [5] Taniguchi, J., Koga, K., Kogo, Y. and Miyamoto, I., 2006. Rapid and three-dimensional nanoimprint template fabrication technology using focused ion beam lithography. *Microelectronic Engineering*, 83(4-9), 940-943.
- [6] Snow, E.S. and Campbell, P.M., 1994. Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 64, 1932-1934.

- [7] Xie, X.N., Chung, H.J., Sow, C.H. and Wee, A.T.S., 2006. Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography. *Material Science Engineering R*, 54, 1-48.
- [8] AFM Nanolithography, 2014. *Park Systems*. [online] Available at: <<http://www.parkafm.com/index.php/park-spm-modes/mechanical-properties/251-nanolithography>> [Accessed 20 January 2013].
- [9] Heyde, M., Rademann, K., Cappella, B., Geuss, M., Sturm, H., Spangenberg, T. and Niehus, H., 2001. Dynamic plowing nanolithography on polymethylmethacrylate using an atomic force microscope. *Review of Scientific Instruments*, 72, 136-142.
- [10] King, W. P., Kenny, T.W., Goodson, K.E., Cross, G., Despont, M., Dürig, U., Rothuizen, H., Binnig, G.K., and Vettiger, P., 2001. Atomic force microscope cantilevers for combined thermomechanical data writing and reading. *Applied Physics Letters* 78, 1300-1302.
- [11] Piner, R.D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S. and Mirkin, C.A., 1999. "Dip-Pen" Nanolithography. *Science*, 283, 661-663.
- [12] Kima, T. Y., Zittia, E. D., and Riccia, D., 2008. Atomic force microscope nanolithography on titanium: Influence of the anodic voltage waveform on the formation of oxide nanodots. *Superlattices and Microstructures*, 44, 670-676.