

2004-08-28

Chemical Microetching of Three-dimensional Gear-like Pattern on Nickel Surface

Zhu-fang LIU

Recommended Citation

Zhu-fang LIU. Chemical Microetching of Three-dimensional Gear-like Pattern on Nickel Surface[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(3): 249-253.

DOI: 10.61558/2993-074X.1571

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)03-0249-05

镍表面三维微图形的复制加工

刘柱方¹, 蒋利民¹, 汤 傲¹, 张 力¹,
田中群^{1*}, 田昭武¹, 刘品宽², 孙立宁²

(1. 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 哈尔滨工业大学机器人研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 运用约束刻蚀剂层技术 (CELT) 在金属镍 (Ni) 表面实现三维微图形加工, 以规整的三维齿状微结构作模板, 获得可有效 CELT 加工的化学刻蚀和捕捉体系, 在 Ni 表面得到了与齿状结构互补的三维微结构并应用扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 表征刻蚀图案, 证实 CELT 可用于金属表面 Ni 的三维微图形刻蚀加工。

关键词: 约束刻蚀剂层技术; 镍; 三维微加工; 化学刻蚀; 电化学

中图分类号: O 646

文献标识码: A

微系统技术是近 20 年来发展起来的新兴技术领域, 它的出现和应用将对传统机械概念和现代科学技术产生影响深远的变革^[1]。微加工技术是微系统中的核心技术^[2], 也是目前微系统技术研究中最为活跃的领域。金属 Ni 具有良好的机械强度、延展性及导热导电性能, 在微系统中应用广泛, 其相关研究对微系统的发展具有非常重要的意义。目前, Ni 的表面微加工主要是通过掩膜光刻和沉积的方法实现^[3,4], 即由电化学沉积 Ni 或化学镀 Ni 的方法制作结构层, 以聚酰亚胺、光刻胶、铬、钛和二氧化硅作牺牲层, 最后通过释放牺牲层加工出具有各种形状的微结构。这种加工方法采用了二维掩模模板并且受到入射光方向的限制而具有选择性, 仅适用于加工二维或简单三维的微结构。若要进行复杂三维微结构 (如微锥体、微半球体) 加工, 还需采用多次套刻技术, 但因受到多次操作掩膜精确定位和对准的限制, 目前尚无法进行尺度为亚微米的复杂三维微结构加工。

本研究组于 1992 年提出约束刻蚀剂层技术 (Confined Etchant Layer Technique, 简称 CELT)^[5], 该技术将传统的各向同性的湿法化学刻蚀变为具有距离敏感性的化学刻蚀, 能在不同的材料 (半导体、金属和绝缘材料) 上实现复杂三维微图形的复制加工, 比具有方向选择性的现有刻蚀技术更适用于三维立体图形的复制。CELT 的基本原理是: 通过电化学或光电化学反应在具有高分辨率的复杂三维微图形的模板表面产生刻蚀剂, 利用预先在溶液中加入的捕

收稿日期: 2004-02-21, 修订日期: 2004-06-21

通讯联系人: (86-592) 2185797, E-mail: zqtian@xmu.edu.cn

科技部 863 计划项目 (2002AA404170) 资助

捉剂,因它能够迅速地与刚产生的刻蚀剂发生匀相反应,使刻蚀剂无法从模板表面往溶液深处扩散,从而被紧紧地约束在模板表面轮廓附近的很小区域。当模板逐步靠近待加工材料的表面时,被约束的刻蚀剂就能和待加工基底的表面发生化学反应,从而加工出与模板互补的三维微图形。该技术具有以下突出优点:1)能够复制加工出复杂三维结构;2)加工精度能达到亚微米至纳米级;3)可以实现批量复制;4)不必使用掩膜模板,省去了掩膜的精确定位和对准等工序。迄今为止,该技术已经成功应用于半导体和铜表面的三维微图形复制加工^[68]。本文主要介绍以规整的微齿状结构图形为模板,探索 CELT 技术应用于金属 Ni 表面的三维微图形复制加工。

1 实 验

微型齿状模板由体硅工艺技术加工而成,为了能在硅质模板上通过电化学反应产生刻蚀剂,需要在模板表面溅射 Pt 薄层使其具有导电性和抗腐蚀性。Ni 片(纯度 99%,上海化学试剂公司)厚度为 0.2 mm。刻蚀加工前先用 46# 金相砂纸逐级抛光,然后用 Al₂O₃粉抛光,最后用丙酮和三次水超声清洗。刻蚀时采用二电极体系,其中模板为工作电极,Pt 丝为对电极,以恒电流极化的方式使模板表面产生刻蚀剂。电化学极化电流由 XHD-II 恒电位仪(厦门大学)控制,模板表面的电流密度为 7.5 mA/cm²,Ni 片在刻蚀过程中始终处于开路状态。

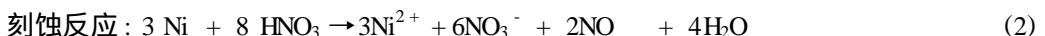
超精密微细电化学加工系统可分别对模板进行 x、y、z 3 个方向的精确定位,其 z 轴的微动进给是通过压电陶瓷 PZT 微定位系统实现,故可达到纳米级(50 nm)位移分辨率,以便精确控制模板与 Ni 片的距离。用扫描电镜(XL-30, Philips 公司)和原子力显微镜(Nano III A,美国 Digital Instruments 公司)对刻蚀后的 Ni 片表面作形貌表征。

实验前期的循环伏安实验使用多晶 Pt 电极作工作电极,电极的表观直径为 2 mm,每次实验前用 Al₂O₃抛光,而后用三次水清洗。参比电极为饱和甘汞电极。

2 结果和讨论

2.1 Ni 的化学刻蚀

Ni 的标准电极电位为 $E_0 = -0.25$ V。根据热力学,它应能在稀的非氧化性酸中发生析氢腐蚀,但在常温下因表面 Ni 能形成致密的 NiO 保护层,从而阻止了腐蚀的继续进行,可见该化学刻蚀体系对刻蚀剂要求也比较苛刻。根据 Ni 的腐蚀行为,硝酸可能是一种较为理想的氧化性刻蚀剂,但要使用这一刻蚀剂却必须寻找一种能够通过电氧化(或还原)反应在模板电极表面产生硝酸的物种。已知亚硝酸根离子(NO₂⁻)能在一定的电化学条件下产生硝酸^[9],并经作者由 NaNO₂溶液的循环伏安测试得到再证实。按 CELT 原理,若于溶液中同时加入一定量的 [OH⁻]作为捕捉剂,就可抑制电极表面产生的刻蚀剂向四周扩散,使其紧紧地约束在模板电极表面一层极薄的液层内。此处刻蚀剂的产生和刻蚀反应可表示如下:



实验时还于电解液中添加一定量的酒石酸,利用酒石酸根离子对 Ni²⁺的络合作用,可避

免 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀的产生。

该刻蚀体系具有刻蚀剂容易产生且容易捕捉的优点。根据 $\mu = (D_0/K_s)^{1/2}$ [10] (其中 μ 为约束刻蚀剂层的厚度, D_0 为刻蚀剂的扩散系数, K_s 为捕捉反应的速率常数), 在其它条件不变的条件下, 只要通过控制溶液中 $[\text{OH}^-]$ 浓度, 就可以控制刻蚀剂层的相应厚度。

2.2 Ni 的三维微图形复制加工

图 1 是规整齿状模板的 SEM 照片, 其中图 1b 是图 1a 中间部分的放大图, 整个模板底座的尺寸为 2 mm, 共有 9 根齿和 8 个凹槽。其齿状微结构的底部长度、顶部长度和相邻的两个齿状微结构距离分别为 $46.5 \mu\text{m}$ 、 $22.5 \mu\text{m}$ 和 $12.5 \mu\text{m}$ (见图 1b)。

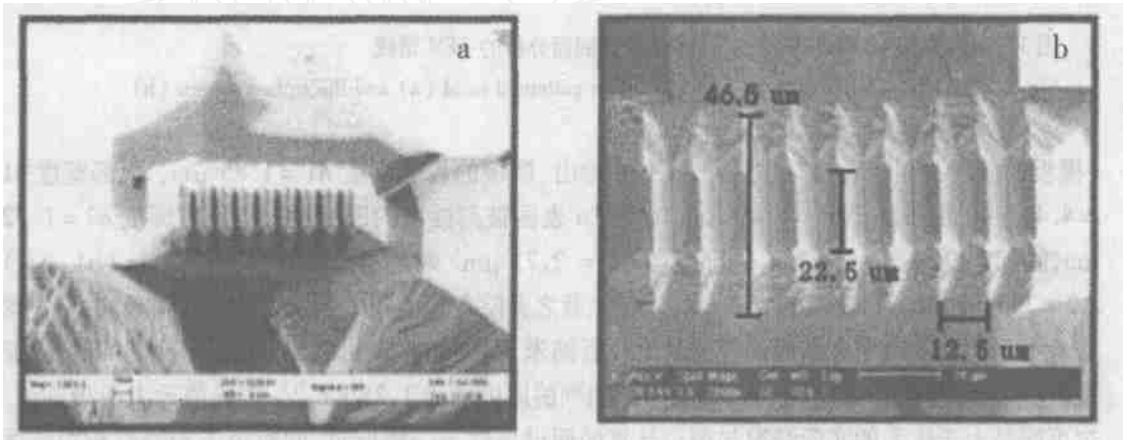


图 1 齿状模板整体形貌(a)和中间齿状微结构放大(b)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the overlook of gear-like patterned mold (a) and the microstructure in the mold center (b)

图 2 是以微齿状结构为模板, 在 Ni 片上加工出的微结构的 SEM 照片。刻蚀溶液为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH} + 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2$, 刻蚀时采用恒电流极化的方式, 控制电流密度 $i = 7.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 刻蚀时间为 15 min。对照图 1 和图 2 可以看出, 两者的形貌基本互补, Ni 表面上有 9 个凹槽, 与模板上的 9 根齿互补, 刻蚀后的 Ni 表面光滑平整, 不存在粗糙的孔洞。但图中两侧的齿状凹槽的底部及其周围结构都比较粗糙, 这可能是微齿状模板经多次使用后表面部分 Pt 镀层脱落引起的。

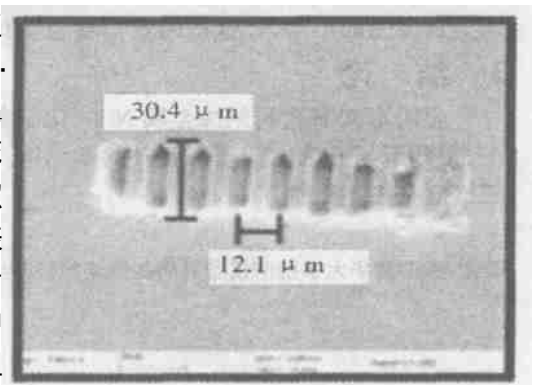


图 2 利用齿状模板在抛光的 Ni 片上加工出的微结构 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of microstructure fabricated on polished nickel surface

图 3 示出齿状模板和 Ni 表面刻蚀微结构剖面分析的 AFM 谱线。由于 AFM 的扫描范围有限, 且模板在 z 轴方向的起伏超过了 AFM 竖直方向

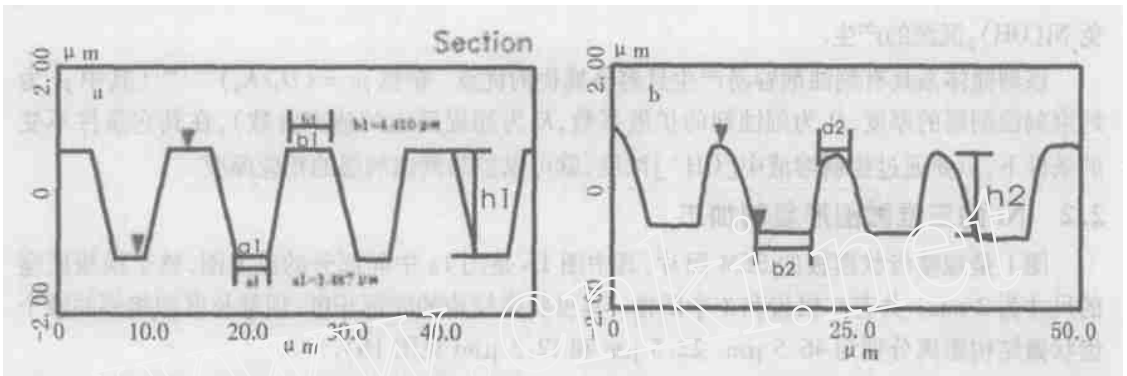


图 3 齿状模板(a)和Ni表面刻蚀微结构(b)剖面分析的AFM谱线

Fig.3 The cross section analysis of the gear-like patterned mold (a) and the etched pattern (b)

上的测量范围,因此很难表征模板的全貌,但仍可通过局部图像的截面分析获取所需要的信息(模板的深度、齿状结构的尺寸等).图3a给出,模板的齿状高度 $h_1 = 1.85 \mu\text{m}$,顶部宽度 $b_1 = 4.41 \mu\text{m}$,底部宽度 $a_1 = 3.49 \mu\text{m}$.而在Ni表面被刻蚀出的凹槽(图3b),其深度 $h_2 = 1.82 \mu\text{m}$,底部宽度 $b_2 = 4.54 \mu\text{m}$,顶部宽度 $a_2 = 2.73 \mu\text{m}$.对比两组实验数据得: $a = (a_1 - a_2) / 2 = 380 \text{ nm}$, $b = (b_2 - b_1) / 2 = 65 \text{ nm}$ (二者之差除2是因每个齿状结构都有两条边).根据实验可以估计约束刻蚀剂层的厚度约为几百纳米,即该刻蚀体系对Ni的加工分辨率可达到亚微米.如由 $\mu = (D_0 / K_0)^{1/2}$ 公式计算,则刻蚀剂的厚度约为 $1.25 \text{ nm}^{[11]}$,实验值远大于理论值.这可能是由于体系的实际情况与理论计算的假设条件不一样所致,同时由于刻蚀过程中气体(NO)的生成加速了刻蚀剂的扩散,从而使实际的加工分辨率与理论刻蚀剂厚度存在一定的偏差.

应当指出,用于加工的Ni片为多晶材料,腐蚀往往优先在能量较高的晶粒边界上发生,并沿着晶界向纵深发展.另外,Ni片局部存在的化学成分、组织结构和物理状态的不均匀性也可能导致腐蚀的不均匀.这些因素都给金属材料的CELT加工带来了一定的困难.

3 结 论

应用本文筛选的刻蚀金属Ni的化学刻蚀和捕捉体系,可在Ni表面上有效进行CELT加工,得到了与三维齿状模板互补的微结构.此结果初步证明,CELT也可应用于金属Ni表面的三维复杂图案微加工.

致谢:感谢清华大学精密仪器系周兆英老师研究组提供硅质齿状模板.

Chemical Microetching of Three-dimensional Gear-like Pattern on Nickel Surface

LIU Zhu-fang¹, JIANG Li-ming¹, TANG Jing¹, ZHANG Li¹,
TIAN Zhong-qun^{*1}, TIAN Zhao-wu¹, LIU Pin-kuan², SUN Li-ning²

(1. State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf., Depart. of Chem.,
Xiamen Univ., Xiamen 361005, China,

2. The Institute of Robots, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The chemical micromachining on nickel surface with three-dimensional (3D) gear-like mold was realized by confined etchant layer technique (CELT). By using effective chemical etching and scavenging system ($\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$) and optimizing experimental parameters, such as the etching time, etching current density, concentration of the etchant or and scavenger, we obtained the etched pattern, which is close to negative copy of the mold. The etched micro-pattern characterized by SEM and AFM, demonstrates that CELT can be applied to the 3-D microstructure replication on nickel surface.

Key words: Confined etchant layer technique (CELT), Nickel, 3D-microfabrication, Chemical etching, Electrochemistry

References:

- [1] Judy J W. Microelectromechanical systems (MEMS): fabrication, design and applications [J]. Smart Materials and Structures, 2001, 10: 1115.
- [2] Bustillo J M, Howe R T, Muller R S. Surface micromachining for microelectromechanical systems[J] proceedings of the IEEE, 1998, 86 (8): 1552.
- [3] Shi J C. Microelectrical System[M]. Beijing: National Defence Industry Publishing Company, 2002.
- [4] Zhou L J. Surface Micromachining of Nickel[J]. Semiconductor Intelligence, 1997, 4:55.
- [5] Tian Z W, Feng Z D, Tian Z Q, et al. Confined etching layer technique for two dimensional lithography at high resolution using electrochemical scanning tunneling microscopy[J]. Faraday Discuss., 1992, 94: 37.
- [6] Zu Y B, Xie L, Mao B W, et al. Studies on silicon etching using the confined etchant layer technique[J]. Electrochim. Acta, 1998, 43: 1683.
- [7] Sun J J, Huang H G, Tian Z Q, et al. Three dimensional micromachining for microsystems by confined etchant layer technique[J]. Electrochim. Acta, 2001, 47: 95.
- [8] Liu Z F, Jiang L M, Tang J, et al. Chemical microetching of three dimensional gear-like patterns on copper surface [J]. Chin. J. Appl. Chem., 2004, 21(3): 227.
- [9] Lahoutifard N, Lagrange P, Lagrange J. Kinetics and mechanism of nitrite oxidation by hypochlorous acid in the aqueous phase[J]. Chemosphere, 2003, 50: 1349.
- [10] Zu Y B. Study of confined etchant layer technique [D]. Xiamen: Research report of Postdoc., Xiamen Univ., 1998.
- [11] Liu Z F. Study on three dimensional microstructure replication on Ni, Cu and Si surface by confined etchant layer technique [D]. Xiamen: Thesis for degree of master of Science, Xiamen Univ., 2003.