

# 金属铜表面的三维齿状图形的化学微加工

刘柱方<sup>a</sup> 蒋利民<sup>a</sup> 汤 傲<sup>a</sup> 刘品宽<sup>b</sup> 孙立宁<sup>b</sup> 田中群<sup>a</sup> 田昭武<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系 厦门 361005; <sup>b</sup>哈尔滨工业大学机器人研究所 哈尔滨)

**摘 要** 运用约束刻蚀剂层技术(CEL T)在金属铜(Cu)表面实现了三维微图形加工,取得成功的关键因素在于寻找到能对 Cu 进行有效 CEL T 加工的化学刻蚀和捕捉体系。采用规整的三维齿状结构为模板,在 Cu 表面得到了与齿状结构模板互补的三维微结构。采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对所刻蚀图案进行表征,证实 CEL T 可用于金属表面三维微图形的刻蚀加工。

**关键词** 约束刻蚀剂层技术(CEL T),金属铜,三维微加工,化学刻蚀

中图分类号:O646.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2004)03-0227-04

机电系统(MEMS)也称为微系统(Microsystem),泛指体积微小、可批量制作,集微型机构、微型传感器、微型执行器以及信号处理和电路、直至接口、通讯和电源等于一体,具有多种功能的系统<sup>[1,2]</sup>。微系统的目标不但在于通过微型化、集成化使数以百万计的微小型零部件能够批量制造而大大降低生产成本,并具有节材、节能、小惯性、易控制、高速度、高信息密度、高功能密度、高互联密度等特点,更重要的还在于制备各类具有不同新功能的微系统,可以完成大尺寸系统所不能完成的任务,从而发现和解决新的科学问题,开辟新的技术领域和产业。随着 MEMS 研究和应用的深入开展,对金属和合金进行三维微加工研究显得越来越重要。目前对金属材料微加工方法主要有湿法光刻技术、干法刻蚀、电解加工、超短电位脉冲加工以及 LIGA 技术和 EFAB 技术等<sup>[3,4]</sup>,但是它们都难以用于复杂三维微结构的复制加工。针对该难题,本研究组曾于 1992 年提出约束刻蚀剂层技术(Confined Etchant Layer Technique 简称 CEL T)<sup>[5,6]</sup>,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、金属甚至非导电材料)上实现复杂三维图形的复制加工,相比只有方向选择性的现有刻蚀加工技术更适合于三维立体图形的复制加工。CEL T 的基本原理是:利用电化学或光电化学反应在具有高分辨率的复杂三维图形的模板表面产生刻蚀剂,通过在溶液中加入捕捉剂,可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,因而可将刻蚀剂紧紧地约束在模板表面轮廓的很小区域,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的表面发生化学反应,从而加工出与模板互补的三维图形<sup>[5,6]</sup>。迄今为止,该技术已经成功应用于半导体表面的三维图形复制加工<sup>[7,8]</sup>,由于 Cu 具有优良的导热导电性能以及很好的延展性,在 MEMS 中应用广泛。因此,对 Cu 的刻蚀复制加工研究对 MEMS 技术的发展具有重要意义。本文以规整的齿状结构图形为模板,探索 CEL T 技术应用在金属表面上进行复杂三维微图形加工的实验结果。

## 1 实验部分

为了在微型齿状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。Cu(纯度 99.99%,上海化学试剂公司),Cu 片厚度为 0.2 mm。在刻蚀加工前先用 4<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>金相砂纸逐级抛光,然后用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。电化学极化电流由厦门大学产 XHD-II 恒电位仪控制,模板表面的电流密度为 12.5 × 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>,Cu 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(哈尔滨工业大学机器人研究所)可对模板进行 x、y、z 3 个

2003-06-13 收稿,2003-09-30 修回

科技部“八六三”计划资助项目(2002AA404170)

通讯联系人:田昭武,男,1927 年生,教授;E-mail:zqtian@xmu.edu.cn;研究方向:电化学

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,以便控制模板与 Cu 片的精确距离。用 XL-30 型扫描电镜(Philips 公司)和 Nano III A 型原子力显微镜(美国 Digital Instruments 公司)对刻蚀后的 Cu 片表面形貌进行表征。

实验前期所进行的电化学循环伏安实验中使用的工作电极为 Pt 多晶电极,电极的表观直径为 2 mm,每次实验前用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光,而后用 3 次水清洗。参比电极为饱和甘汞电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu 表面三维微图形复制加工过程中相关电化学研究

应用 CEL T 技术进行金属表面三维微加工的最关键问题是如何选择高效的刻蚀和捕捉体系。对于

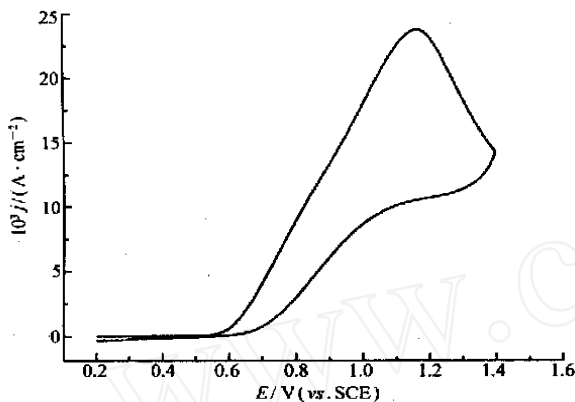
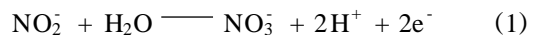


图 1 Pt 电极在 0.05 mol/L  $\text{NaNO}_2$  溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammogram of a Pt electrode in 0.05 mol/L  $\text{NaNO}_2$   
Scan rate: 50 mV/s

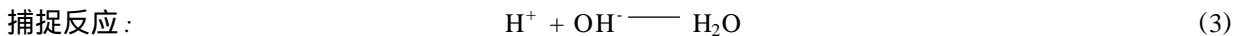
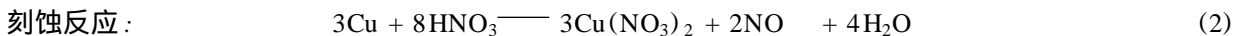
Cu 的化学刻蚀体系,  $\text{HNO}_3$  是一个有效的氧化性刻蚀剂。基于 CEL T 技术的原理,可以利用电化学氧化或还原反应在模板的表面产生刻蚀剂  $\text{HNO}_3$ ,同时采用捕捉剂有效地避免刻蚀剂  $\text{HNO}_3$  向溶液中的扩散,以形成极薄的约束刻蚀剂层。目前,已有文献报道溶液中的亚硝酸根离子( $\text{NO}_2^-$ )能通过电化学氧化反应在电极表面产生  $\text{HNO}_3$ <sup>[9]</sup>,这可从 Pt 电极的循环伏安实验中得到证实。图 1 为 Pt 电极在  $\text{NaNO}_2$  溶液中的循环伏安曲线。图中可见,当电极电位扫至 1.2 V (vs. SCE) 左右时,可观察到一个显著的氧化峰,对应于式(1)中的反应。

刻蚀剂产生:

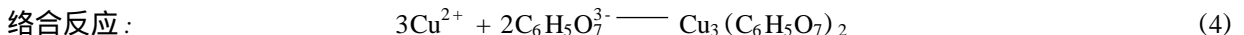


我们选择一定浓度的  $\text{NaOH}$  溶液或  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  缓冲溶液作捕捉剂,通过式(3)中的酸碱中和反应可以抑制电极表面产生的刻蚀剂向溶液本体

中扩散,从而将刻蚀剂紧紧约束在距离模板表面极薄(亚微米级)的液层内,使其加工分辨率得到提高。



应当指出,溶液中必须加入柠檬酸根离子( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ )来络合刻蚀过程中产生的大部分的  $\text{Cu}^{2+}$ ,从而抑制  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀的生成。



### 2.2 刻蚀结果及讨论

图 2 为实验中使用的 2 种齿状模板的 SEM 照片,它们形状虽相似,但齿状结构单元的长度和间距有所不同,图 2 a 中 9 个齿中每个齿的长度为 22.5  $\mu\text{m}$ ,相邻的 2 个齿之间的距离为 12.5  $\mu\text{m}$ ,而图 2 b 中 13 个齿中的

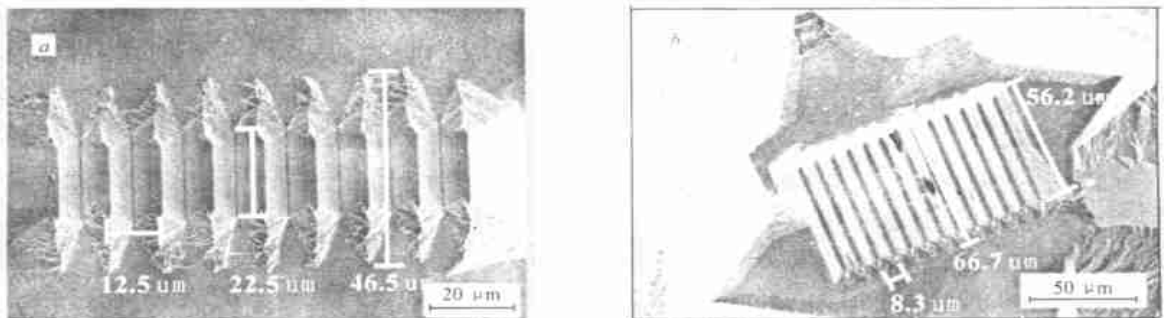


图 2 2 种不同齿状模板(a)和(b)的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of two kinds of gear-like mold (a) and (b)

每个齿长度为 56.2 μm,间距则为 8.3 μm,因此,图 2a 中齿状微结构的分布比图 2b 稀疏。

图 3a 和图 3b 分别为以图 2a 所示的模板在未加捕捉剂和加入捕捉剂时,在 Cu 表面上加工出的三维微图形。在 0.05 mol/L NaNO<sub>2</sub> + 0.1 mol/L KCl + 0.2 mol/L C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 溶液中,当齿状模板表面恒定极化的电流密度为 12.5 × 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>时,模板表面附近的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 通过电化学氧化产生刻蚀剂 HNO<sub>3</sub>。因为溶液中不存在捕捉剂的作用,HNO<sub>3</sub> 会从模板表面向溶液中扩散,此时刻蚀剂层的厚度可以达到几十甚至上百个微米而完全遮蔽了模板本身具有的微结构,使得刻蚀加工的分辨率大大降低而无法复制加工出其精细的结构。

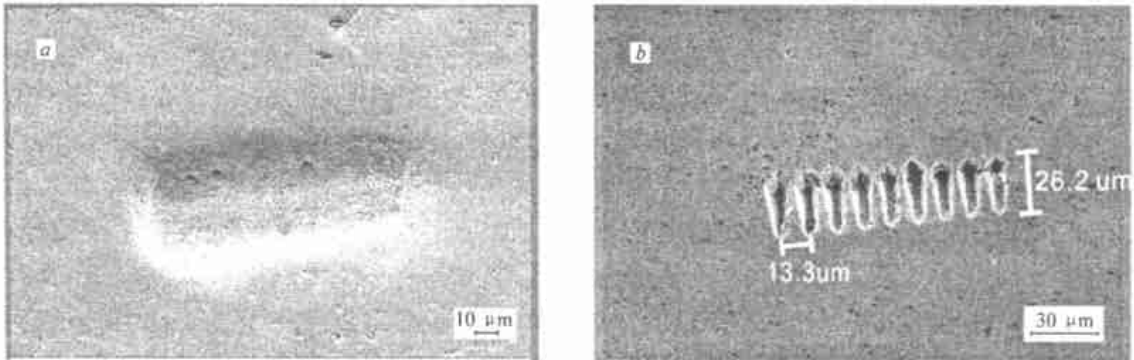


图 3 利用 CEL T 技术以图 2a 为模板在 Cu 表面上刻蚀的微图形

Fig. 3 SEM microimages of negative gear-like microstructures fabricated by CEL T using 2a mold(see Fig. 2) in 0.05 mol/L NaNO<sub>2</sub> + 0.1 mol/L KCl + 0.2 mol/L C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O The etching time :15 min; a. without scavenger; b. with 0.01 mol/L NaOH as scavenger

当在溶液中加入捕捉剂后,根据 CEL T 理论:  $u = (D_0 / K_s)^{1/2}$  [10] (式中,  $u$  为约束刻蚀剂层的厚度,  $D_0$  为刻蚀剂扩散系数,  $K_s$  为反应速率常数)。如果捕捉反应有足够大的反应速率常数,就可利用此反应将刻蚀剂约束在亚微米甚至纳米级范围内,从而可实现亚微米至纳米级的 CEL T 加工。图 3b 则是在上述刻蚀溶液中加入 0.01 mol/L NaOH 后,在 Cu 表面复制加工的结果。由于溶液中加入捕捉剂 NaOH,模板表面产生的刻蚀剂 HNO<sub>3</sub> 便被捕捉剂有效地约束在模板表面,因而当模板逐渐逼近 Cu 表面时,最先与刻蚀剂层接触的 Cu 部分首先被化学刻蚀,最终模板上的齿状图形可很好地复制到 Cu 的表

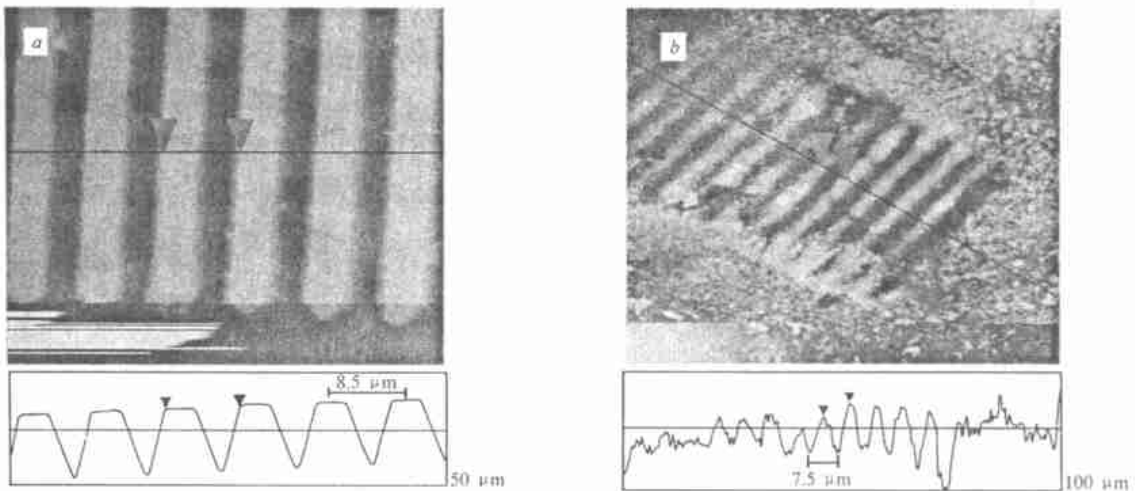


图 4 图 2b 齿状模板 (a) 和以此为模板在 Cu 上刻蚀图形 (b) 的 AFM 图及其剖面分析图

Fig. 4 AFM images and section analysis of (a) gear-like mold(Fig. 2b) and (b) the etched pattern fabricated on Cu by CEL T The etching time :20 min; the solution is the same as Fig. 3b

面上。比较模板和复制后的三维微图形,可看到相邻的齿状结构之间的距离分别为 12.5 和 13.3  $\mu\text{m}$ ,刻蚀的误差仅为 6%;同时可以看到图 3b 中微结构的底部宽度明显小于顶部宽度,很好反映出三维齿状模板垂直方向变化的特征。虽然此时图 3b 中每个互补结构单元的长度(26.2  $\mu\text{m}$ )与模板结构单元的长度(46.5  $\mu\text{m}$ )不完全一致,这是受到刻蚀加工时间的限制,随刻蚀时间延长,最终二者长度将达到一致。

我们还采用图 2b 中齿状结构分布更为密集的模板对 Cu 进行表面三维复制加工。图 4a 为图 2b 所示模板的 AFM 图及其剖面分析图,图 4b 为以图 2b 所示为模板,刻蚀条件与图 3 相同。在 Cu 表面上复制加工出的微结构的 AFM 图及其剖面分析图,通过模板和刻蚀图形的剖面分析,可发现刻蚀图形与模板基本互补。但由于刻蚀时间较短,加工深度不够,使得加工出的图形与齿状模板仍有相当程度偏差。

以上初步实验和结果分析表明,运用 CELT 技术,通过选择有效的化学刻蚀体系和捕捉剂,可以在 Cu 上加工出三维的立体图形,并可望进一步实现批量复制。因此,CELT 作为一种新型的加工技术,有望在金属表面微(纳)米加工领域具有重要的应用前景。

致谢:感谢清华大学精密仪器系周兆英教授研究组为我们提供有关模板。

### 参 考 文 献

- 1 TIAN Zhong-Qun(田中群),SUN Jian-Jun(孙建军). *Electrochemistry*(电化学)[J],2000,6(1):1
- 2 ZHOU Zhao-Ying(周兆英),YE Xiong-Ying(叶雄鹰),LI Yong(李勇), et al. *Micro Nanometre Sci Tech*(微米纳米科学与技术)[J],1996,2:1
- 3 Schuster R, Kirchner V, Allongue P, et al. *Science*[J],2000,289:98
- 4 JIANG Li-Min(蒋利民),TIAN Zhong-Qun(田中群),LIU Zhu-Fang(刘柱方), et al. *Electrochemistry*(电化学)[J],2002,8:139
- 5 Tian Z W, Fen Z D, Tian Z Q, et al. *Faraday Discuss*[C],1992,94:37
- 6 TIAN Zhao-Wu(田昭武),TIAN Zhong-Qun(田中群),LIN Zhong-Hua(林仲华), et al. *Chin J Sci Instrument*(仪器仪表学报)[J],1996,17:14
- 7 Zu Y B, Xie L, Mao B W, et al. *Electrochim Acta*[J],1998,43:1 683
- 8 Sun J J, Huang H G, Tian Z Q, et al. *Electrochim Acta*[J],2002,47:95
- 9 Lahoutifard N, Lagrange P, Lagrange J. *Chemosphere*[J],2003,50:1 349
- 10 XIE Lei(谢雷). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Xiamen(厦门):Xiamen University(厦门大学),1996

## Chemical Microetching of Three-dimensional Gear-like Patterns on Copper Surface

LIU Zhu-Fang<sup>a</sup>, JIANG Li-Min<sup>a</sup>, Tang Jing<sup>a</sup>, LIU Pin-Kuan<sup>b</sup>,  
SUN Li-Ning<sup>b</sup>, TIAN Zhong-Qun<sup>a</sup>, TIAN Zhao-Wu<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,  
Xiamen University, Xiamen 361005;

<sup>b</sup>The Institute of Robots, Harbin University of Technology, Harbin)

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

**Key words** confined etchant layer technique (CELT), copper metal, 3D-microfabrication, chemical etching