



基于约束刻蚀原理的电化学微纳加工研究进展

韩联欢^{1,2}, 何权烽¹, 赵学森², 曹永智², 胡振江², 闫永达^{2*}, 田昭武¹, 詹东平^{1*}

1. 固体表面物理化学国家重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005

2. 哈尔滨工业大学精密工程研究所, 哈尔滨 150001

*通讯作者, E-mail: yanyongda@hit.edu.cn; dpzhan@xmu.edu.cn

收稿日期: 2016-12-05; 接受日期: 2017-01-13; 网络版发表日期: 2017-04-17

国家自然科学基金(编号: 21573054, 91323303, 21321062)和机械制造系统工程国家重点实验室开放课题资助项目

摘要 与机械加工相比, 电化学加工技术具有无刀具磨损、无热效应、无机械损伤、加工效率高等优点, 而且适用于柔性、脆性及超硬材料, 具备传统方法难以实现的复杂结构加工能力, 因而在航空航天、汽车、微电子等领域有着重要应用, 日益成为一种重要的工业制造技术. 随着超大规模集成电路(ULSI)、微机电系统(MEMS)、微全分析系统(μ -TAS)、现代精密光学系统等高技术产业的迅速发展, 功能性结构/器件的微型化和集成化的要求越来越高. 由于传统电化学只适用于金属材料, 为了应对微纳制造的时代要求, 拓展电化学加工的材料普适性, 1992年田昭武院士提出了具有我国自主知识产权的约束刻蚀剂层技术(CELT). 一般的, 约束刻蚀包括3个步骤: (1) 通过电化学、光化学或光电化学的方法在模板电极表面生成刻蚀剂; (2) 通过后续的均相化学反应或自由基衰变反应将刻蚀剂约束在微/纳米厚度的液层内; (3) 将模板电极逼近加工基底, 当约束刻蚀剂层接触被加工基底时, 通过刻蚀反应实现微纳加工. 最近, 联合课题组通过仪器、原理和方法3个方面的努力, 引入外部物理场调制技术, 实现一维铣削、二维抛光、三维微/纳结构加工, 大幅提升了CELT的技术水平.

关键词 电化学微纳加工, 电化学加工, 约束刻蚀剂层技术, 外场调制, 电极过程动力学

1 引言

电化学加工可以追溯到19世纪Michael Faraday发现法拉第定律. 最初, 电化学加工多为电解抛光或电镀^[1]. 1929年俄国科学家Gusseff^[2]申请了电化学加工专利, Burgess于1941年发表第一篇论文并阐述了电化学加工与机械加工的区别^[3], 1959年, Anocut Engineering Company (美国)将电化学加工成功商业化^[3]. 电化学加工可以得到传统机械加工难于实现的复杂结构, 广泛应用于航空航天、汽车、微电子等制造领域^[4].

根据电化学的基本原理, 传统电化学加工可分为两大类: 基于阳极溶解的电解加工和基于阴极沉积的电铸加工^[5]. 加工过程中需要在金属工件和工具电极之间施加电位, 金属工件作为阳极或阴极; 对应地, 工具电极作为阴极或阳极. 同时, 在金属工件和工具电极之间注入电解质溶液. 由于这种非接触加工特性, 与其他加工技术相比, 电化学加工能够避免刀具磨损、工件表面的机械损伤和残余应力^[5]. 由于金属电极过程的动力学速度很快, 电化学加工具有速度快、效率高等优点; 由于低电化学反应热和电解质溶液的

引用格式: 韩联欢, 何权烽, 赵学森, 曹永智, 胡振江, 闫永达, 田昭武, 詹东平. 基于约束刻蚀原理的电化学微纳加工研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 594-602
Han L, He Q, Zhao X, Cao Y, Hu Z, Yan Y, Tian Z, Zhan D. Research advances of electrochemical micro/nanofabrication based on confined etchant layer technique. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 594-602, doi: 10.1360/N032016-00217

冷却作用, 电化学加工无热效应^[5,6]. 电化学加工的一个重要优势是具备其他方法难以胜任的加工复杂三维结构的能力, 如航天和航空工业的涡轮叶片的冷却孔^[7].

在当前的纳米时代, 超大规模集成电路(ULSI)、微机电系统(MEMS)、微全分析系统(μ -TAS)、精密光学系统等高技术产业发展迅速, 功能性结构/器件的微型化和集成化程度越来越高, 这些新兴的高科技产业给电化学加工带来了巨大的革新^[8-12]. 借助光刻技术制备三维微/纳结构, 在精密电铸的基础上发展出了ULSI生产中的大马士革工艺以及光刻, 电镀和铸造工艺(LIGA)、电化学加工工艺(EFAB)等加工方法^[13-18]. 除了模板电铸方法, 采用微纳米毛细管构筑微电解池、电化学扫描微电解池(SECCM)的方法成功用于金属纳米线及纳米结构的加工^[19,20]. 另外, 采用纳米电极和电化学扫描探针技术, 超短电势脉冲(USVP)以阳极溶解的方式在金属表面上也加工出了微纳结构^[21-23].

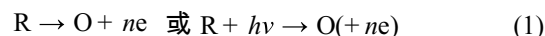
一般地, 电化学加工必须满足3个基本要求: 微纳米尺度的加工精度、复杂面型和三维结构以及批量化生产^[24]. 基于光刻技术的LIGA、EFAB等技术难以生产具有连续曲面的复杂三维微纳结构, 而SECCM和USVP等直写技术因加工效率低而难以进行批量化生产. 另外, 由于工件需要作为阳极或阴极, 电化学加工只适用于导电性良好的金属材料. 如何满足上述3个基本要求, 同时突破适用材料的限制, 拓展至半导体或绝缘体材料, 电化学加工需要寻找新的突破口.

田昭武先生于1992年提出的具有我国自主知识产权的约束刻蚀剂层技术(confined etchant layer technique, CELT), 不仅可以满足对微/纳米加工技术的上述3个基本要求, 而且突破了工件材料的限制^[25]. CELT是一种电化学诱导的化学刻蚀技术, 通过随后均相化学反应, 将电化学生成的刻蚀剂的扩散距离约束在电极表面微纳米厚度的液层之内, 通过化学刻蚀反应实现微纳米精度的加工. 由于本质上是化学刻蚀, 可以不受工件材料导电性的制约, 不仅适用于金属材料, 而且适用于半导体和绝缘体材料. 近年来, 本课题组^[26-29]将约束刻蚀技术与外部物理场(如流场、光场、力场等)调制技术相结合, 成功实现了一维铣削、二维抛光、三维微纳结构的加工, 提升了CELT的技术水平.

2 CELT的基本原理

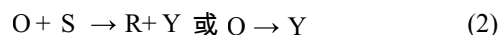
CELT通过随后的均相化学反应将电化学、光化学或光电化学产生的刻蚀剂约束在电极表面微/纳米级厚度的液层之内, 从而实现微/纳米精度的加工, 其主要分为以下3个步骤.

通过电化学、光化学或光电化学反应在模板电极表面生成刻蚀剂:



其中, R为刻蚀剂前驱体, O为刻蚀剂. 由于刻蚀剂在电解质溶液中的扩散, 刻蚀剂的厚度和形状很难控制. 为确保加工精度, 必须有效控制刻蚀剂的扩散距离, 使刻蚀剂仅存在于电极表面微纳米厚度液层内.

通过随后的均相化学反应将刻蚀剂的扩散距离约束至微/纳米尺度:



其中S为约束剂, Y为约束反应(或自由基衰变)的产物. 由于约束反应的发生, 在电极表面形成约束刻蚀剂层. 当约束剂的浓度远大于刻蚀剂的浓度时, 约束反应可以认为是准一级反应. 假设其反应速率常数为 k , 刻蚀剂O的扩散系数为 D , 则约束刻蚀剂层的厚度为 $\mu = \sqrt{D/k}$. 若 k 为 10^9 s^{-1} , D 为 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 则刻蚀剂的扩散层厚度为 1 nm ^[25,30]. 因此, 理论上CELT可以达到纳米级的加工精度.

采用纳米操纵技术使刀具电极逼近工件, 使约束刻蚀剂层与工件接触, 通过刻蚀反应实现一维铣削、二维抛光或三维微纳结构的加工:



其中, M为工件材料, P为刻蚀反应的产物.

3 CELT微纳加工设备

CELT微纳加工设备的核心部分是纳米操纵系统, 包括多维超精密定位和信息反馈控制; 此外, 还包括电化学工作站和计算机控制系统^[31,32]. 为了保证大行程范围的微纳米运动精度, Z轴采用精密滚珠丝杠位移台(精度: 40 nm)和压电陶瓷微动台(定位精度: 0.5 nm)实现宏微联动; X、Y轴向运动通过自行研制的高精度直线电机驱动气浮直线导轨组件实现. 自行研制的纳米操纵系统如图1所示, 由XYZ直线位移台和 ω 气

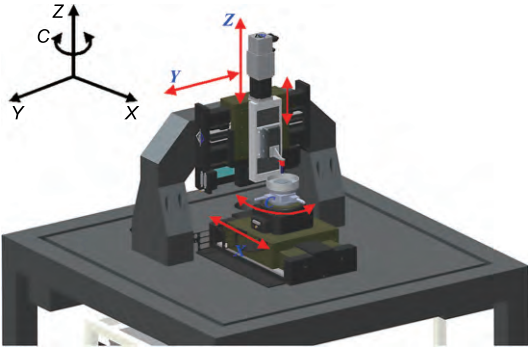


图1 CELT微纳加工设备的装配示意图(网络版彩图)

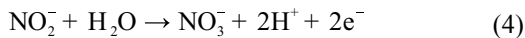
浮转台构成,其中,X-ω平台置于隔振平台上,Z-Y平台安装在大理石龙门结构上,通过闭环控制确保重复定位精度.同时,采用高精度力传感器实现刀具与样品表面接触零点的反馈控制,并据此精确控制刀具与基底之间的距离.

对于CELT加工,工件的调平非常重要.由于CELT加工平台的纳米操纵系统与扫描电化学显微镜(SECM)的定位系统类似,提出了一种基于SECM电流反馈模式的调平方法.当扫描探针微电极与基底距离足够近时,探针电极上的反馈电流与探针-基底间距呈单调函数关系,可以通过探针电极反馈电流的变化来确定探针-基底间距的变化^[33].调平时,控制探针电极的位置不变,当工件旋转时,探针电极的电流呈周期性变化,表明不同位置基底与探针距离的变化,并可据此检测基底水平度并进行调平操作(图2).

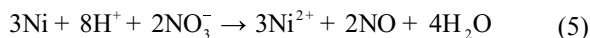
4 CELT微纳加工技术

4.1 约束刻蚀体系

由CELT基本原理可知,可通过电化学、光化学或光电化学反应在刀具电极表面生成刻蚀剂.对于金属和合金材料,一般以HNO₃为刻蚀剂,而以NO₂⁻为刻蚀剂前驱体^[34-38].刻蚀剂生成反应为:



以金属镍的刻蚀反应为例,刻蚀反应为:



在溶液中加入OH⁻,则约束反应为:

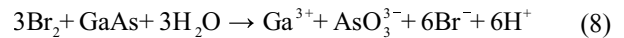


目前,该体系已成功地在多种金属及合金(如镍、镁铝合金、钒铝钛合金、铜镍合金等)表面加工出三维微/纳结构(图3)^[37,38].

对于半导体,以Br₂为刻蚀剂的化学体系经过深入研究,已广泛应用于三维微纳结构加工和表面抛光等领域^[31,39-42].以Br⁻作为前驱体,通过电化学反应生成Br₂:



以半导体砷化镓(GaAs)为例,刻蚀反应为:



以L-胱氨酸(L-Cystine, RSSR,其中R为(COOH)CHNH₂CH₂-)为约束剂,生成微纳米厚度的约束刻蚀剂层,从而保证微纳加工精度:



采用该体系在GaAs基底表面得到了如图4所示的

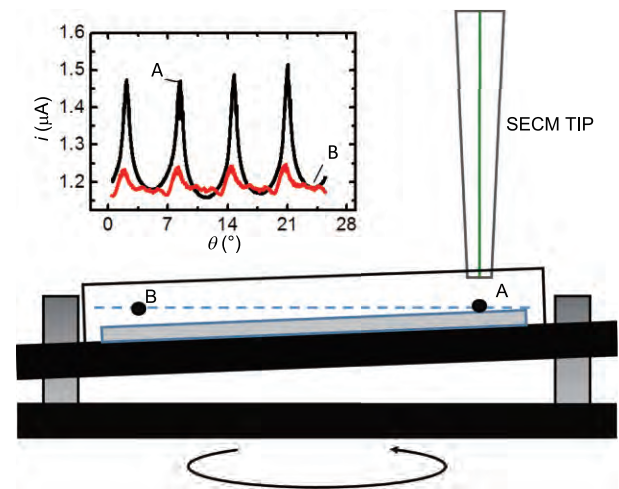


图2 基于SECM电流反馈模式的基底调平原理(网络版彩图)

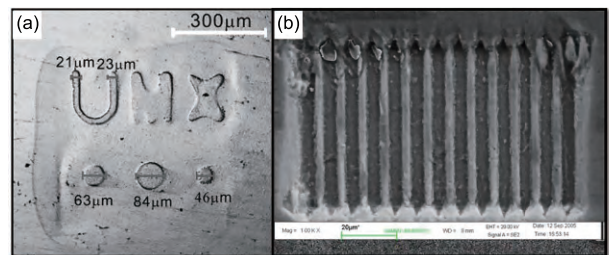


图3 (a)在镍钛合金表面得到的“XMU”图样;(b)钛合金表面得到的齿轮结构的扫描电镜(SEM)图(网络版彩图)

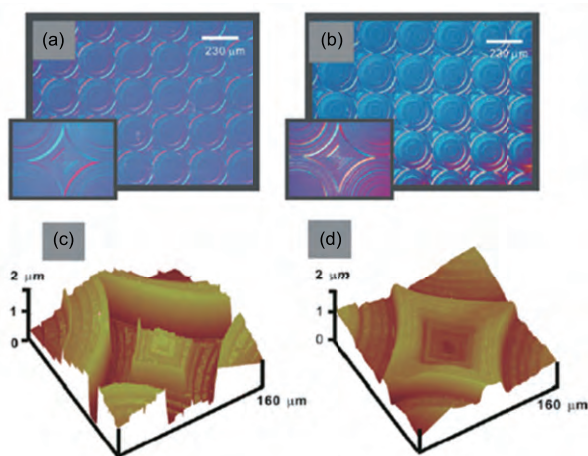
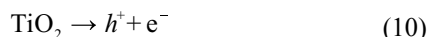


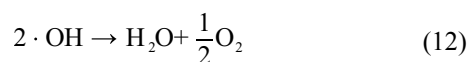
图4 (a, b) 八相位微透镜阵列模板和通过CELT方法在GaAs基底上得到的微透镜阵列的光学显微图像; (c, d) 与(a, b)中所示微区相对应的原子力显微镜(AFM)像(网络版彩图)

八相位微透镜阵列微纳结构, 7个台阶的总高度为1.58 μm, 平均每个台阶的高度为227 nm^[39].

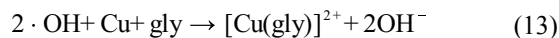
除了电化学方法, 光化学方法也可以用来产生刻蚀剂^[43]. 如图5所示, 通过模板法在导电玻璃(FTO)表面生长一层TiO₂纳米管作为光催化剂, 以OH⁻为前驱体通过光催化反应生成羟基自由基(·OH)作为刻蚀剂:



由于·OH的半衰期很短, 其自身的衰变反应就可以起到约束作用:



当模板逼近Cu基底时, ·OH与Cu发生反应, 其反应方程式为:



其中, gly为甘氨酸, 它既可以作为约束剂和·OH发生约束反应, 又可以作为Cu²⁺的络合剂. 使用该光诱导约束刻蚀体系对Cu基底进行平坦化加工, 其表面粗糙度(Ra)达到了5.32 nm (图6).

另外, 我们设计了一种光电化学反应体系, 利用电子转移和空穴转移反应产物之间的协同作用, 达到约束效果^[44]. 在ITO或者FTO电极表面涂覆一层TiO₂作为光催化剂, 分别以Br⁻和Fe³⁺为空穴受体和电子受体, 光照时发生如下反应:

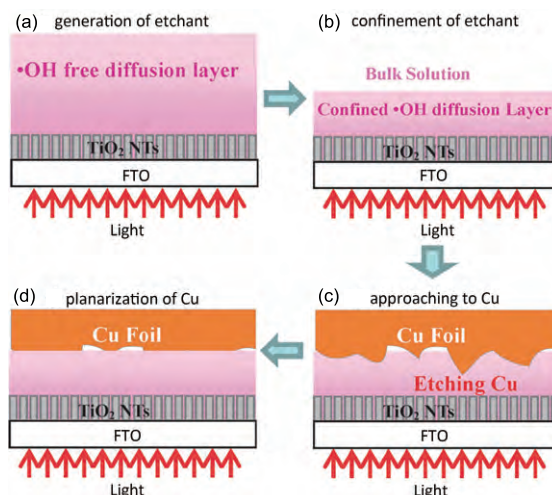


图5 利用光诱导约束刻蚀体系对铜表面进行平坦化加工的示意图(网络版彩图)

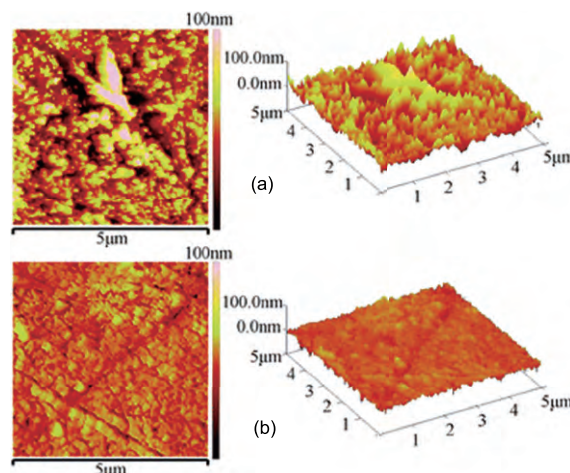
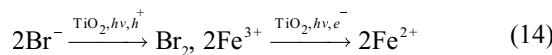
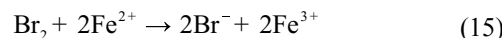


图6 加工前(a)和加工后(b)铜表面的AFM形貌(网络版彩图)



光生电子转移反应生成的Fe²⁺可以作为约束剂, 与刻蚀剂Br₂发生如下约束反应, 在光电极表面生成约束刻蚀剂层:



由于光生电荷转移反应之间的协同作用, 在光催化剂表面形成两个物质传递回路, 提高了电子受体和空穴受体的界面传质速率, 进而大幅提高了光生电荷的界面转移速率. 如图7所示, 采用该体系对GaAs基底进行约束刻蚀加工, 加工效率显著提高^[44].

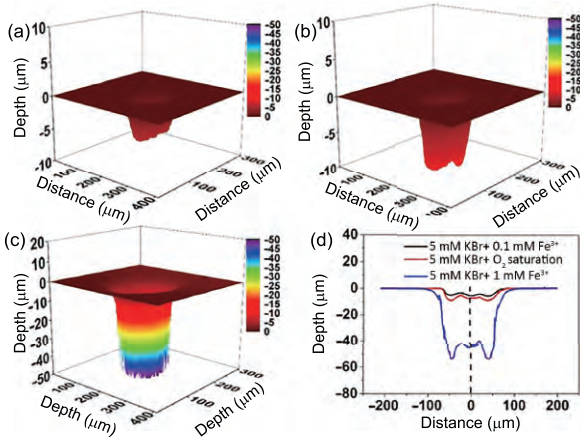


图7 采用不同的光化学约束刻蚀体系在GaAs基底得到的孔结构的激光共聚焦形貌图及对应的剖面截线图(网络版彩图)

4.2 外场调制技术

为了提高CELT的工艺水平, 本课题组还开展了物理外场调制技术的研究. 首先在传统的CELT中采用了力场调制技术, 在GaAs基底表面加工复杂三维微/纳结构^[27]. 一般地, CELT中所使用的模板的基材是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA). 例如, 通过热压印的方法在PMMA基材的表面生成微凸透镜阵列结构, 然后采用磁控溅射的方法镀上一层10 nm的Ti膜和一层100~200 nm的Pt膜, 制备成导电性和稳定性好的模板电极. 加工过程中, 在模板电极和GaAs晶圆片之间施加一个恒定的压力. 在力场的作用下, 由于PMMA和金属膜之间弹性模量的差异, 在微凸透镜的球面上就会形成有序的多级纳米同心环结构. 通过约束化学刻蚀反应, 可以在GaAs晶圆片表面生成与模板结构互补的具有多级纳米同心环的凹透镜阵列(图8). 如果所施加的接触力在弹性形变的范围以内, 可以通过接触力的大小来调控多级纳米同心环结构. AFM检测结果表明, 纳米环特征高度可达到50 nm, 为目前CELT加工得到的最小特征尺寸. 由于这种物理形变现象为屈曲效应, 将该加工方法定义为电化学屈曲加工(electrochemical buckling microfabrication, ECBM).

在传统CELT实验中, 由于薄层溶液的电阻压降(IR降), 电势分布不均匀往往导致局域刻蚀速率的差异, 致使加工失败. 而在大面积的薄层溶液内生成均匀分布的光场, 在技术层面上则容易得多. 基于半导体的光电效应, 提出一种新型的约束刻蚀方法, 而且

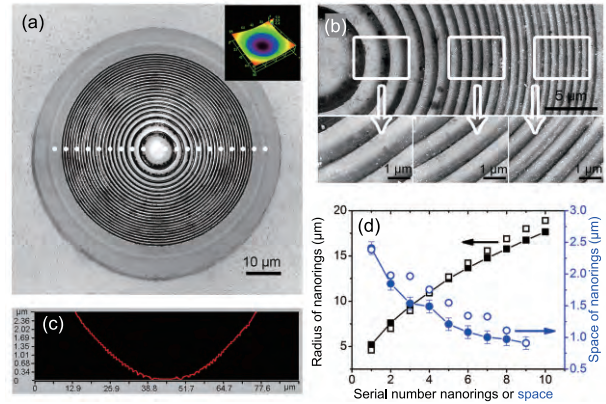
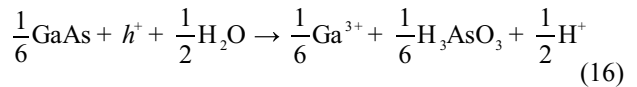


图8 在20 mN接触力下, 通过ECBM方法在Ga_xIn_{1-x}P/GaAs晶圆片上得到的具有菲涅尔同心纳米环的微凹透镜结构. (a) 激光共聚焦显微图, 其包含23级纳米同心环; (b) 纳米同心环的高分辨SEM图像; (c) 对应于(a)中虚线的微凹面镜轮廓曲线; (d) 由中心起最初10级纳米环半径和环间隔(实心点为实验结果, 空心点为有限元模拟结果)(网络版彩图)

该体系不再需要强氧化剂(如Br₂)作为刻蚀剂^[28]. 半导体在光照时会产生电子-空穴对, 若溶液中的电子受体将光生电子转移, 则光照区域内由于光生空穴的累积就会发生阳极溶解. 同时, 光生电子与空穴的复合过程可以充当约束反应. 以GaAs为例, 在光场调制下可发生如下反应:



一般地, 光生电子的转移具有很快的动力学速率, 此方法的加工精度取决于光生电荷的复合速率和光生空穴的扩散系数($\mu = \sqrt{D_{\text{hole}}/k_{\text{recomb}}}$). 图9为采用该方法在GaAs晶圆片上得到的周期为14 μm的光栅结构.

在约束刻蚀加工过程中, 约束刻蚀剂层的厚度在微纳米尺度, 而器件在XY轴向的尺度往往在厘米以上尺度. 因此, 模板与基底间的约束刻蚀剂层内部的物质传递过程也成为制约CELT加工效果的重要因素. 借鉴机械加工的工作模式, 通过模板刀具与工件相对运动引起的流场变化能够有效改善传质过程, 提高加工质量. 通过CELT与刀具运动耦合, 能够进行一维直写、表面抛光及三维曲面加工(图10)^[26,31].

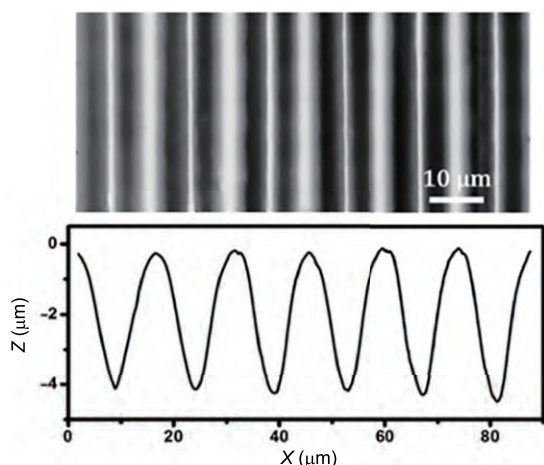


图9 采用基于半导体光电效应的约束刻蚀体系在GaAs晶圆片上制备的周期为14 μm的光栅结构

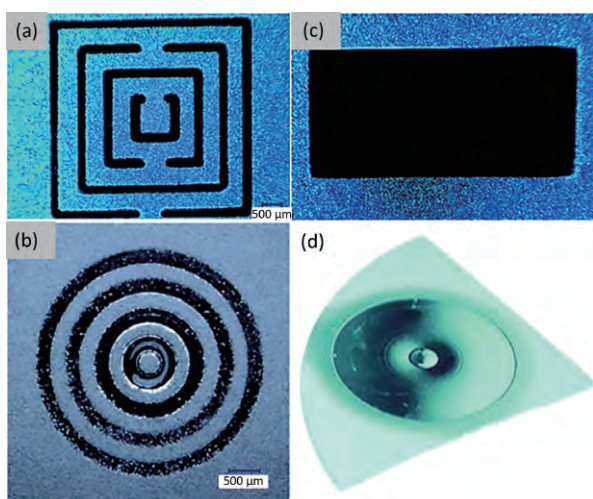


图10 (a, b)使用点状刀具分别进行直线及圆周运动在GaAs晶圆片上加工得到的沟槽结构; (c, d)使用一维直线刀具分别进行直线和圆周运动加工得到的平面和连续曲面(网络版彩图)

另外,发现在运动模式下工件表面形成的黏液层对金属钛及钛合金的电化学抛光有着重要作用. 刀具与金属钛及钛合金工件的相对运动,不仅能够改善微区内的电位分布,也能够改善溶液中的物质传递. 采用该方法对Ti₆Al₄V合金工件表面进行抛光,其表面粗糙度达到了1.9 nm^[29].

4.3 约束刻蚀反应动力学研究

如前所述,当约束剂的浓度远大于刻蚀剂前驱

体浓度时,约束反应可以认为是一级反应,通过公式 $\mu = \sqrt{D/k}$ 来估算约束刻蚀剂层的厚度,并由此预测CELT的加工精度. 然而,该公式在约束刻蚀剂层与工件尚未接触时是适用的. 当约束刻蚀剂层与工件接触而发生刻蚀反应时,必须考虑大面积超薄约束刻蚀剂层内部的物质传递与平衡、电势分布与刻蚀速率的变化,以及刻蚀剂生成反应、约束反应和刻蚀反应之间的偶联关系. 因此,CELT的实验结果往往和理论预期存在较大的偏差. 因此,本课题组采用数学建模和有限元分析方法研究了约束刻蚀体系的反应动力学. 以Br₂约束刻蚀GaAs为例,刻蚀剂的产生、刻蚀反应及约束反应分别为式(7~9)所示. 首先,通过SECM探针产生/基底收集模式(TG/SC)研究约束反应动力学,其中探针电极控制在Br⁻化学氧化生成Br₂的极限扩散电位,基底是直径为500 μm的Pt电极,在不同探针-基底距离及约束剂浓度条件下测量探针电极反馈电流和基底收集电流,并计算收集效率,通过有限元分析得到约束反应速率常数为 $(8.0 \pm 1.0) \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 然后,采用SECM电流反馈模式研究刻蚀反应动力学,通过对探针电极的渐近曲线的有限元分析,得到刻蚀反应速率常数为 $(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. 最后,采用这些数据对约束刻蚀进程进行动态分析,得到了与实验结果一致的理论分析结果,表明数学建模和有限元分析方法能够高效评估和筛选约束刻蚀体系,并预测其加工分辨率(图11)^[45].

对于协同效应增强的光电化学约束刻蚀体系,其刻蚀剂生成反应和约束反应为式(14, 15)^[44]. 对于数学建模及有限元分析,得到光生电荷的界面转移反应速率为 $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$,约束反应速率常数为 $(6.5 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 采用探针电极对GaAs晶圆片进行约束刻蚀,结果表明材料去除率提高了一个数量级.

5 CELT的技术特点及存在的问题

湿法化学刻蚀是最早被用来制备半导体三维微纳结构的技术之一^[46,47]. 各向异性刻蚀沿着特定晶面进行,只能得到特定的三维结构^[48,49];由于其各个方向刻蚀速率一致,各向同性刻蚀的空间分辨率差^[50,51]. 另外,湿法化学腐蚀过程不可控,仅作为半导体工业中的晶圆片清洗工艺. 因此,湿法化学刻蚀微纳加工的关键技术问题是有效控制刻蚀剂的扩散^[31,39],而约束

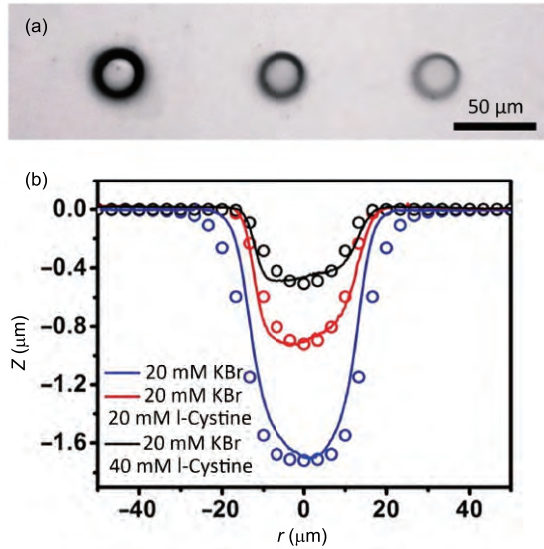


图 11 在不同实验条件下采用微电极在GaAs晶圆片上通过约束刻蚀得到的孔洞(a), 相应的轮廓曲线及仿真结果(b). 探针-基底间距为3 μm , 加工时间为100 s (网络版彩图)

化学刻蚀正好提供了有效的解决方案. 具体地, CELT在微纳加工技术领域具有如下优点: (1) CELT不仅能用于批量生产三维微/纳结构, 还可以实现表面抛光或平坦化工艺; (2) 由于化学刻蚀具有距离敏感性, CELT对于工件表面的初始粗糙度没有严格要求; (3) 加工过程刀具与工件不接触, CELT适用于柔性、易碎、易裂或硬质材料; (4) 与传统电化学加工相比, CELT对工件材料的导电性没有特殊要求, 适用于导体、半导体和绝缘体; (5) 与机械加工和纳米压印技术相比, CELT

没有热效应和工具磨损; (6) 与能量束技术相比, 工件表层和亚表层无物理、化学损伤; (7) 与LIGA和EFAB相比, CELT可以直接作用于工件, 不需要光刻、抛光和套刻等步骤. 然而, CELT仍有亟待解决的技术问题. (1) 传质过程. 由于约束刻蚀剂层的厚度在微纳米尺度, 物质传递困难, 物料平衡难于维持. (2) 电势分布. 大面积超薄约束刻蚀剂层内部电势分布不均匀, 导致约束刻蚀进程不一致.

6 展望

针对CELT存在的技术问题, 未来CELT技术的研究需在以下3个方面集中突破. (1) 对于传质问题, 可引入流体力学方法. 在一维及二维加工中, 约束刻蚀剂层中的电解质通过刀具与基底之间的相对运动得以更新. 需要深入研究约束化学刻蚀过程与机械运动的耦合效应, 以提高加工精度和改善表面粗糙度. 在此基础上, 以通过刀具仿形设计和运动补偿实现刻蚀进程的可控性. 对于三维微/纳加工, 可引入微流控技术, 使约束刻蚀剂层内部反应物得到补充、产物得以移出. (2) 对于电势分布问题, 刀具设计非常重要, 可将参比电极和对电极集成于模板电极之中, 还可以通过物理场电效应直接使界面电化学反应摆脱传统2-电极或者3-电极体系的束缚. (3) 深入开展约束刻蚀体系的反应动力学研究, 尤其是约束刻蚀过程与外加物理场之间的耦合效应. 借助数学建模和仿真拟合, 深入了解约束刻蚀反应性质, 实现微纳加工过程的控制性.

参考文献

- 1 Wilson JF. *Practice and Theory of Electrochemical Machining*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1971
- 2 Gusseff W. Electrochemical machining of metals. British Patent, 335 003, 1929
- 3 De Barr AE, Oliver DA. *Electrochemical Machining*. London: Macdonald and Co. Ltd., 1968
- 4 Kozak J, Rajurkar KP, Makkar Y. *J Manufact Proc*, 2004, 6: 7-14
- 5 Joshi SS, Marla D. Electrochemical micromachining. In: Hashmi S, Batalha GF, Tyne CJV, eds. *Comprehensive Materials Processing*. Oxford: Elsevier, 2014. 373-403
- 6 Yang I, Park MS, Chu CN. *Int J Precis Eng Manuf*, 2009, 10: 5-10
- 7 Chung DK, Shin HS, Park MS, Kim BH, Chu CN. *Int J Precis Eng Manuf*, 2011, 12: 371-380
- 8 Reyes DR, Iossifidis D, Auroux PA, Manz A. *Anal Chem*, 2002, 74: 2623-2636
- 9 Vilknier T, Janasek D, Manz A. *Anal Chem*, 2004, 76: 3373-3386
- 10 Datta M, Landolt D. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 2535-2558
- 11 Shacham-Diamand Y, Osaka T, Datta M, Ohba T. *Advanced Nanoscale ULSI Interconnects: Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2009

- 12 Lyshevski SE. *MEMS and NEMS: Systems, Devices, and Structures*. Boca Raton: CRC press, 2002. 18–24
- 13 Rossier JS, Roberts MA, Ferrigno R, Girault HH. *Anal Chem*, 1999, 71: 4294–4299
- 14 Becker EW, Ehrfeld W, Hagmann P, Maner A, Münchmeyer D. *Microelectron Eng*, 1986, 4: 35–56
- 15 Singleton L. *J Photopol Sci Technol*, 2003, 16: 413–421
- 16 Yang Y, Imasogie BI, Allameh SM, Boyce B, Lian K, Lou J, Soboyejo WO. *Mater Sci Eng-A*, 2007, 444: 39–50
- 17 Cohen A, Zhang G, Tseng FG, Frodis U. EFAB: Rapid, low-cost desktop micromachining of high aspect ratio true 3-D MEMS. In: *Micro Electro Mechanical Systems, 1999 MEMS '99 Twelfth IEEE International Conference*. 1999 Jan 17–21, Orlando, 1999
- 18 Alper SE, Ocak IE, Akin T. *J Microelectrom Syst*, 2007, 16: 1025–1035
- 19 Hu J, Yu MF. *Science*, 2010, 329: 313–316
- 20 Kulkarni GU, Radha B. *Nanoscale*, 2010, 2: 2035–2044
- 21 Schuster R, Kirchner V, Allongue P, Ertl G. *Science*, 2000, 289: 98–101
- 22 Kirchner V, Cagnon L, Schuster R, Ertl G. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 1721–1723
- 23 Cagnon L, Kirchner V, Kock M, Schuster R, Ertl G, Gmelin WT, Kück H. *Z für Physikalische Chim*, 2003, 217: 299–314
- 24 Spieser A, Ivanov A. *Int J Adv Manuf Technol*, 2013, 69: 563–581
- 25 Tian Z, Fen Z, Tian Z, Zhuo X, Mu J, Li C, Lin H, Ren B, Xie Z, Hu W. *Faraday Disc*, 1992, 94: 37–44
- 26 Yuan Y, Han L, Huang D, Su JJ, Tian ZQ, Tian ZW, Zhan D. *Electrochim Acta*, 2015, 183: 3–7
- 27 Zhang J, Dong BY, Jia J, Han L, Wang F, Liu C, Tian ZQ, Tian ZW, Wang D, Zhan D. *Chem Sci*, 2016, 7: 697–701
- 28 Lai J, Yuan D, Huang P, Zhang J, Su JJ, Tian ZW, Zhan D. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 16446–16452
- 29 Huang P, Lai J, Han L, Yang FZ, Jiang LM, Su JJ, Tian ZW, Tian ZQ, Zhan D. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1525–1528
- 30 Zu YB, Xie L, Luo J, Mao B, Tian Z. *Acta Phys Chim Sin*, 1997, 13: 965–968
- 31 Yuan Y, Han L, Zhang J, Jia J, Zhao X, Cao Y, Hu Z, Yan Y, Dong S, Tian ZQ, Tian ZW, Zhan D. *Faraday Discuss*, 2013, 164: 189–197
- 32 Lai LJ, Zhou H, Du YJ, Zhang J, Jia JC, Jiang LM, Zhu LM, Tian ZW, Tian ZQ, Zhan DP. *Electrochem Commun*, 2013, 28: 135–138
- 33 Han L, Yuan Y, Zhang J, Zhao X, Cao Y, Hu Z, Yan Y, Dong S, Tian ZQ, Tian ZW, Zhan D. *Anal Chem*, 2013, 85: 1322–1326
- 34 Jiang LM, Cheng ZY, Du N, Li W, Tian ZQ, Tian ZW. *Acta Phys Chim Sin*, 2008, 24: 1307–1312
- 35 Jiang LM, Li W, Attia A, Cheng ZY, Tang J, Tian ZQ, Tian ZW. *J Appl Electrochem*, 2008, 38: 785–791
- 36 Jiang LM, Huang XM, Tian ZQ, Tian ZW. *Chem J Chin Univ*, 2006, 27: 1540–1544
- 37 Jiang LM, Liu ZF, Tang J, Zhang L, Shi K, Tian ZQ, Liu PK, Sun LN, Tian ZW. *J Electroanal Chem*, 2005, 581: 153–158
- 38 Ma XZ, Zhang L, Cao GH, Lin Y, Tang J. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 4191–4196
- 39 Zhang L, Ma XZ, Zhuang JL, Qiu CK, Du CL, Tang J, Tian ZW. *Adv Mater*, 2007, 19: 3912–3918
- 40 Zhang L, Ma X, Tang J, Qu D, Ding Q, Sun L. *Electrochim Acta*, 2006, 52: 630–635
- 41 Zu Y, Xie L, Mao B, Tian Z. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 1683–1690
- 42 Tang J, Wang WH, Zhuang JL, Chen C. *Acta Phys Chim Sin*, 2009, 25: 1671–1677
- 43 Fang Q, Zhou JZ, Zhan D, Shi K, Tian ZW, Tian ZQ. *Chem Commun*, 2013, 49: 6451–6453
- 44 Jia J, Zhang J, Wang F, Han L, Zhou JZ, Mao BW, Zhan D. *Chem Commun*, 2015, 51: 17700–17703
- 45 Zhang J, Jia J, Han L, Yuan Y, Tian ZQ, Tian ZW, Zhan D. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 18604–18611
- 46 Kovacs GTA, Maluf NI, Petersen KE. *Proc IEEE*, 1998, 86: 1536–1551
- 47 Bustillo JM, Howe RT, Muller RS. *Proc IEEE*, 1998, 86: 1552–1574
- 48 Li B, Kang MK, Lu K, Huang R, Ho PS, Allen RA, Cresswell MW. *Nano Lett*, 2008, 8: 92–98
- 49 Zhang YY, Zhang J, Luo G, Zhou X, Xie GY, Zhu T, Liu ZF. *Nanotechnology*, 2005, 16: 422–428
- 50 Turner DR. *J Electrochem Soc*, 1958, 105: 402–408
- 51 Robbins H, Schwartz B. *J Electrochem Soc*, 1959, 106: 505–508

Research advances of electrochemical micro/nanofabrication based on confined etchant layer technique

Lianhuan Han^{1,2}, Quanfeng He¹, Xuesen Zhao², Yongzhi Cao², Zhenjiang Hu², Yongda Yan^{2*}, Zhaowu Tian¹, Dongping Zhan^{1*}

¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces (PCOSS), Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials (iChEM), Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

² Center for Precision Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

*Corresponding authors (email: yanyongda@hit.edu.cn; dpzhan@xmu.edu.cn)

Abstract: Compared with mechanical machining, ECM has several advantages, such as avoiding tool wear, none thermal or mechanical stress on machining surfaces, as well as high removal rate. Moreover, ECM is capable of making complex three-dimensional structures and is appropriate for flexible, fragile, or fissile materials even materials harder than the machining tool. Thus, ECM has been widely used for various industrial applications in the fields of aerospace, automobiles, electronics, etc. ECM methods can be classified usually as electrolytic machining based on anodic dissolution and electroforming based on cathodic deposition of metallic materials. Recently, high technology industry, such as ultralarge scale integration (ULSI) circuits, microelectromechanical systems (MEMS), miniaturized total analysis systems (μ -TAS) and precision optics, has developed more and more rapidly, where miniaturization and integration of functional components are becoming significant. Nowadays, the feature size of interconnectors in ULSI circuits has been down to 20 nanometers, predicted by Moore's law. Confined etchant layer technique (CELT) was proposed in 1992 to fabricate three-dimensional micro- and nanostructures (3D-MNS) on different metals and semiconductors, which has been developed an effective machining method with independent intellectual property rights. Generally, there are three procedures in CELT: (1) generating the etchant on the surface of the tool electrode by electrochemical or photoelectrochemical reactions; (2) confining the etchant in a depleted layer with a thickness of micro- or nanometer scale; (3) etching process when the tool electrode is fed to the workpiece, which applicable for 1D milling, 2D polishing, and 3D microfabrication with an accuracy at micro or nanometer scale. External physical-field modulations have recently been introduced into CELT to improve its machining precision. In this review, the advances of CELT in principles, instruments and applications will be addressed as well as the prospects.

Keywords: electrochemical micro/nanofabrication, electrochemical machining (ECM), confined etchant layer technique (CELT), external physical field modulation, etching process kinetics

doi: 10.1360/N032016-00217