

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

镁合金表面微结构阵列的电化学微加工

蒋利民^{1,2*} 程泽宇¹ 杜楠¹ 李维¹ 田中群² 田昭武²⁽¹南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063; ²厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了镁合金的约束刻蚀微加工方法. 通过对电解过程中电极表面氢离子浓度变化以及刻蚀体系对镁合金的腐蚀速率的测量与分析, 对一些可能有刻蚀作用的刻蚀体系进行了研究. 选用亚硝酸钠作为产生刻蚀剂(硝酸)的前驱体、氢氧化钠作为捕捉剂、少量硅酸钠作为缓蚀剂的约束刻蚀体系, 使用具有规整三维微立方体点阵结构的模板, 在金属镁表面加工出具有与模板互补特性的点阵微结构, 复制加工的分辨率为亚微米级. 并对刻蚀过程机理进行了探讨与分析.

关键词: 约束刻蚀剂层技术; 镁; 三维微加工; 电化学

中图分类号: O646

Electrochemical Micromachining Microstructure Lattice on Magnesium Alloy Surface

JIANG Li-Min^{1,2*} CHENG Ze-Yu¹ DU Nan¹ LI Wei¹ TIAN Zhong-Qun² TIAN Zhao-Wu²⁽¹School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China; ²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Micromachining of magnesium alloy by confined etchant layer technique (CELT) was investigated. The variation of hydrogen ion concentration on the electrode surface during the electrochemical process was explored for some thermodynamically available "etchant-scavenger" systems, and their corrosion rate to magnesium alloy was measured. An effective electrochemistry "etching-scavenging" system was selected. Using NaNO_2 as precursor for electrochemically generating etchant HNO_3 , NaOH as scavenger, and small amount of Na_2SiO_3 as inhibitor, 3-D microstructure lattice on a mold was replicated onto the magnesium alloy surface. The microstructures processed were approximately the negative copy of the ones on the mold. Sub-micrometer scale resolution was reached. The result suggested that CELT could be applied to machine the 3-D microstructure on magnesium alloy surface, which had potential to be used for the fabrication of micro electromechanical systems (MEMS).

Key Words: Confined etchant layer technique; Magnesium; 3-D micromachining; Electrochemistry

镁及其合金已经成为一种重要工程材料, 目前其用量以每年 15% 的速度增长^[1], 远远高于铝、铜、锌、镍、钛和钢铁的增长速度. 发达国家都看到了镁合金的发展潜力, 纷纷投入巨资进行开发和攻关, 研

究工作在世界范围内如火如荼地展开. 镁的密度只有 $1.738 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 为铝的 2/3, 钛的 2/5, 钢的 2/9, 是工程金属中最轻的一个; 镁的来源丰富, 约占地壳质量的 2.5%, 海水中含有 0.14% 的镁. 但是以下几个

Received: November 21, 2007; Revised: March 25, 2008; Published on Web: May 4, 2008.

* Corresponding author. Email: jiang_lm9@126.com; Tel: +86791-3863026.

国家 863 计划项目(2002AA40170)、江西省材料工程中心项目(ZX200301013)、航空基金项目(04H56011)和江西省教育厅项目资助

原因导致镁迟迟得不到广泛应用^[2]: 1) 镁的晶体结构为密排六方晶格, 塑性加工困难, 至今应用较多的是其铸造产品, 塑性变形加工产品很少; 2) 镁的氧化膜(MgO)不致密, 耐蚀性差, 制成的工件必须进行可靠的表面处理, 这一难点一直没有很好地解决; 3) 产品成本甚高. 然而, 随着对镁合金研究的深入开展^[2-9], 上述性能的不足已得到大幅度改善, 使镁合金呈现出良好的应用前景. 本论文对镁合金的微纳米结构加工技术进行了研究, 以期使这一优秀材料能在未来的微机电系统(MEMS)中获得应用.

微机电系统技术被认为是未来二十年世界经济新的增长点, 而微加工技术则是微机电系统的核心部分. 由于微加工技术起源于微电子工业, 因此目前微机电系统中使用的材料主要是微电子工业长期使用的半导体材料, 主要是单晶硅或多晶硅, 还有少部分的玻璃、陶瓷和塑料等, 仅有少量金属材料在 MEMS 中被用做导电互联材料以及某些微加工用的牺牲层材料. 近几年来, 随着微机电系统研究的深入和应用领域的拓宽, 需要使用更多金属材料作为 MEMS 的微执行元件、微传感元件或结构材料, 因为, 金属材料具有比硅材料好得多的断裂韧性以及导电、导热性能. 镁及其合金除具有金属材料的优良通性外, 还具有如下独特性能: 1) 重量轻, 2) 比强度高(是现有工程材料中比强度最高的一种), 3) 吸震性能好, 4) 散热性好, 5) 抗电磁干扰能力强等等, 这些特性使得镁及其合金在许多领域有了广泛的应用. 例如, 其高散热性和高抗电磁干扰屏障性能适合于现今设计元件密集的电子产品; 在精密仪器方面还利用其抗冲击性强的特点, 在传递振动时起阻尼减震作用, 可提高仪器的灵敏度和稳定性. 当前, 虽然镁及其合金在微机电系统中还没有应用, 但是镁及其合金具备的这些优良特性使它在微机电系统中具有广阔的应用前景.

传统的金属材料微加工技术主要是 IC (integrated circuit) 工艺^[6-8]和微阳极溶解技术^[9-11], 它们只适合于加工侧壁垂直于材料表面的沟道和孔洞等简单微结构, 而且, 由于金属的腐蚀具有各向同性的特点, 所以很难用它们加工出高深宽比的微结构. LIGA (lithografie galvanofornung abformung) 技术^[12,13]是由 X 射线深层光刻工艺、微电铸工艺和微模塑工艺的组合加工技术, 可以加工出高深宽比的金属微结构, 但是很难用于复杂三维微结构的加工. 约束刻蚀剂层技术(confined etchant layer technique,

简称 CELT)是一种新型的电化学微加工技术^[14,15], 可以用来复制加工复杂三维微结构. 该方法的优点在于它是一种具有距离敏感性、控制保留量的刻蚀加工技术, 另外, 其加工过程是基于模板表面受约束的刻蚀剂层与基底间的化学刻蚀作用, 是一个间接的电化学刻蚀过程, 因此 CELT 技术既适用于金属材料, 也适用于半导体以及绝缘体材料的表面微加工, 在加工过程中通过模板或加工工具的不断进给, 便可加工出高深宽比的金属微结构, 到目前为止它已经成功地应用于硅、铜、镍、铝的微加工^[16-19]. 本文报道了应用 CELT 在镁合金表面加工阵列三维微结构的初步研究成果.

1 实验

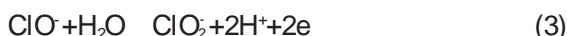
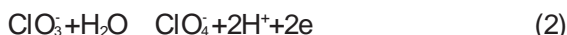
被加工材料为 MB8 镁-锰合金, 锰的质量分数为 1.67%. 电化学微加工系统装置采用三电极体系, 以带有阵列微立方体结构的模板作工作电极(阳极), 辅助电极为铂丝, 环绕在工作电极周围, 参比电极为饱和甘汞电极. 模板由单晶硅((100), 北京有色金属研究总院)制作, 面积 0.04 cm², 为了使模板具有良好的导电性, 模板在制作好后即在正面溅射沉积了约 100 nm 厚的 Pt 膜层, 使用前模板侧面用化学镀方法镀上一层镍, 为避免刻蚀加工过程中镍镀层发生阳极溶解, 镍镀层表面需再涂覆一层导电油墨. 模板的化学镀镍溶液组成为, 硫酸镍(AR, 宜兴市范道化工厂)20 g·L⁻¹, 次亚磷酸钠(AR, 广东汕头市陇西化工厂)15 g·L⁻¹, 柠檬酸钠(AR, 上海科昌精细化学品公司)10 g·L⁻¹, 醋酸钠(AR, 上海化学试剂公司)10 g·L⁻¹, pH 值 4.2, 温度 85 °C^[20]. 镁合金片在刻蚀前先用 4#-6# 的金相砂纸逐级抛光, 然后用氧化铝粉抛光, 最后用丙酮和蒸馏水超声清洗. 采用恒电流极化的方式于模板表面产生刻蚀剂, 电化学极化电流($I=1 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)由 CHI624B 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)控制, 镁合金片在刻蚀过程中始终处于开路状态. 模板与镁合金片之间距离的精确定位由哈尔滨工业大学博实精密测控有限公司专门研制的超精密微细电化学加工系统控制, z 轴步进距离最低可控制到每步 20 nm, 由压电陶瓷控制, x 和 y 两个坐标的控制精度为每步 2 μm.

前驱体和与之对应的刻蚀剂所构成的腐蚀体系对镁合金的腐蚀速率测试: 取 1 cm×1 cm 镁合金试片浸没于 100 mL 腐蚀体系溶液中, 在规定的时间内(2 h)后取出, 测量腐蚀后镁合金试片的失重量.

电极表面氢离子浓度采用 PB-10 酸度计(德国 Satoris, 精度: 0.01)测量. 酸度计与电极表面的距离定位也采用超精密微细电化学加工系统控制: 酸度计的 pH 探头被安装在加工系统的微位移运动轴的端部, 由微位移运动轴带动 pH 探头向电极表面靠近, 微位移运动轴的步进距离可精确到每步 20 nm, 因此可以精确定位 pH 探头与电极表面之间的距离并测量 pH 值. 电化学测试也用 CHI624B 电化学工作站, 测试时工作电极采用 8 mm × 6 mm 的铂片, 采用恒电流法进行测量. 使用 QUANTA200 型扫描电镜(美国 FEI 公司)来表征所得微结构的表面形貌, 用 CP-II 型原子力显微镜(AFM)(美国 Veeco 公司)对模板和加工出的微结构的截面进行表征.

2 结果和讨论

镁是一种非常活泼的金属, 容易和无机酸反应并溶解, 因此可以通过在模板表面电解产生无机酸作为刻蚀剂. 从热力学理论分析, 下述 4 种物质均可作为产生刻蚀剂的前驱体: NaNO_2 、 NaClO_3 、 NaClO 和 NH_4Cl , 它们的电极反应分别为^[21]



为了比较以上前驱体及其对应刻蚀剂所构成的腐蚀体系对镁合金的刻蚀速率, 实验首先考察了镁合金片在 4 种刻蚀体系中的腐蚀速率. 结果如表 1 所列.

由表 1 知, 镁在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 体系中的腐蚀速率最高, 而在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 体系中的腐蚀速率最低, 从腐蚀速率结果看, 应该是 NaClO_3 为最佳前驱体.

图 1 示出镁合金片在上述 4 种腐蚀体系中阳极过程的线性电位扫描曲线, 扫描速率为 $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

实验中的起扫电位皆为镁合金在该体系中的开路电位, 扫描电位区间 E 均取 0.9 V . 由图 1 可以

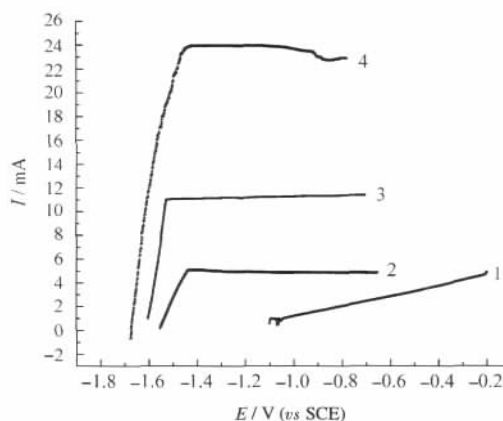


图 1 镁在 4 种体系中阳极过程的线性电位扫描曲线
Fig.1 Linear potential scan curves of magnesium alloy in four etching systems

scan rate: $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, Mg plate area: $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$

1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$; 2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 +$

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$; 3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$;

4) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$

看出, 极限阳极溶解电流也以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 体系为最高, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 体系最低. 前者开路电位最低, 说明镁表面处于高活化状态, 后者开路电位较高, 应归因于 HNO_3 的钝化作用. 值得注意的是, 虽然图中 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 体系的化学腐蚀速度非常快(表明镁表面处于高活化状态, 而不象在硝酸体系中那样处于钝化态), 但开路电位却非常高, 这是一个反常现象, 而且, 在 0.9 V 的 E 范围内, 该体系尚未出现阳极溶解极限电流, 极化率非常高, 反映了其电极反应内阻很高, 最大阳极溶解电流仅与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 体系的极限电流相当.

图 2 示出以上 4 种前驱体在铂电极表面电氧化产生的氢离子浓度(以 pH 表示)随电解时间的变化情况, 实验时各前驱体的起始浓度均为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电流为 $100 \mu\text{A}$, 酸度计探头与工作电极(铂片, $S=0.48 \text{ cm}^2$)的间距控制在 $200 \text{ nm} + R$ 处, R 为由

表 1 镁合金在 4 种前驱体与对应刻蚀剂所构成的腐蚀体系中的腐蚀速率

Table 1 Corrosion rate of magnesium alloy in four corrosion systems with different precursors and corresponding etchants

Corrosion system	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 +$ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_3 +$ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO} +$ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl} +$ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$
$r / (\text{mg} \cdot \text{h}^{-2})$	3	32	5	23
Experimental phenomena	evolving hydrogen slowly and deceleratively	evolving hydrogen violently	evolving hydrogen slowly but faster than in the $\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_3$	evolving hydrogen violently

$T=32^\circ\text{C}$, Mg plate area: $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, thickness: 1 mm

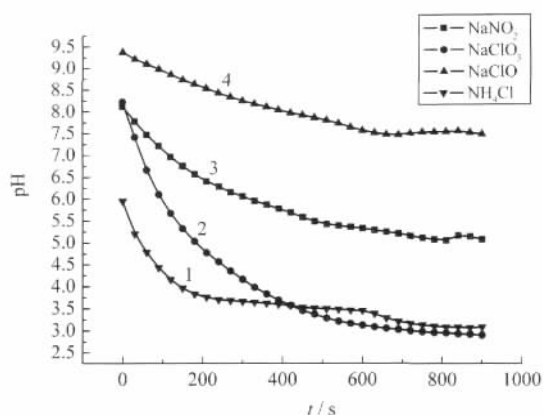


图2 4种前驱体在铂电极表面电解产生的氢离子浓度(pH)随电解时间的变化

Fig.2 pH as a function of electrolyzing time at 200 nm+R away from the Pt electrode surface

$I=0.208 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, solutions: 1) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, 2) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_3$, 3) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2$, 4) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}$

仪器微运动分辨率(最小步进距离)所确定的误差界, $0 < R < 20 \text{ nm}$.

图2中各前驱体于电解过程中体系的pH变化幅度分别为 NaClO_3 , pH 5; NaNO_2 , pH 3.5; NH_4Cl , pH 2.7; NaClO , pH 1.9. 从pH变化幅度的大小可以看出, 这四种前驱体的电解效率由大到小依次为 $\text{NaClO}_3 > \text{NaNO}_2 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaClO}$.

最后进行了约束刻蚀比较实验. 从理论上讲, 腐蚀速度高有利于提高刻蚀分辨率, 然而, 约束刻蚀实验发现, 用 NaClO_3 作前驱物的刻蚀体系在复制加工下述微立方点阵时只能看到坡度平缓的微小蚀坑, 蚀坑相互之间没有明显边界, 其刻蚀加工分辨率显然不如用 NaNO_2 作前驱物的刻蚀体系, 这不仅与前述的腐蚀速率测量结果矛盾, 也与上述pH大小

顺序相悖, 这表明在酸性介质中, 宏观大面积腐蚀机理和强碱性介质包围下的微区酸腐蚀机理存在差别. 相对于酸性介质, 在碱性介质中金属整体处于更低的平衡电位下, 因此, 可能在强碱性介质的大环境下微区突然电生的硝酸对镁合金腐蚀并没有钝化作用出现, 更详细原因还有待进一步研究. 综合考虑各种因素, 最终选定 NaNO_2 作为产生刻蚀剂的先驱物. 捕捉剂选用 NaOH . 相关电极过程反应分别为

刻蚀剂的生成反应:



刻蚀反应:



对刻蚀剂层的约束反应:



镁是非常活泼的金属, 在碱性条件下也会发生腐蚀, 必要选择合适的 NaOH 用量, 并加入适量的 Na_2SiO_3 作为缓蚀剂, 以阻止镁的自然腐蚀. 应该注意到, 硅酸钠也具有一定的约束作用, 因为硅酸钠会水解而导致生成 OH^- 离子. 式(5)中, HNO_3 的生成可由循环伏安实验^[19]和图2中的pH变化曲线得到证实. 循环伏安实验发现, 在扫到0.6 V(vs SCE)时开始出现氧化电流, 在1.1 V(vs SCE)左右时, 出现氧化峰电流. 因此, 刻蚀实验进行时, 电位要维持在0.6 V以上, 最好是1 V左右. 体系溶液的基本成分为: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$, 采用恒电流极化, 电流密度 $I=1 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

图3(a)为带有阵列微结构的模板的局部SEM照片, 图中显示了9个凸起的立方体微结构点阵, 图3(b)为使用此模板于镁合金表面加工出的微结构的

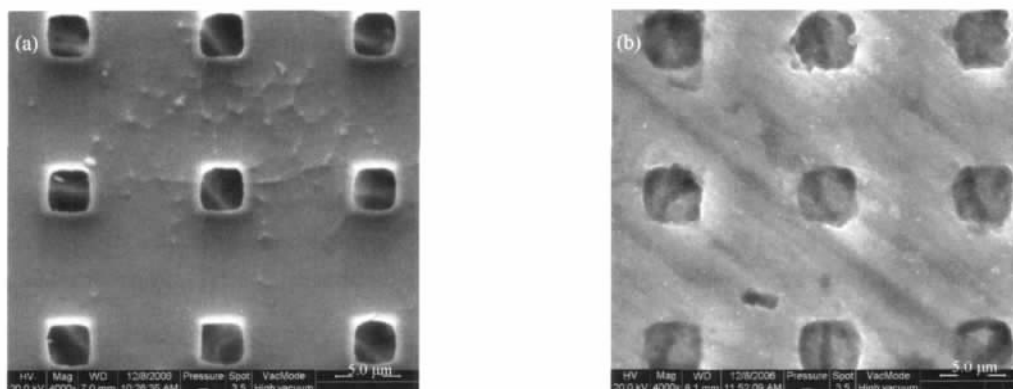


图3 模板表面微结构(a)和在镁合金表面加工出的微结构(b)的SEM图

Fig.3 SEM images of the mold used for etching magnesium alloy (a) and the microstructure etched on the magnesium alloy surface (b)

solution: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$; $I=1 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t=30 \text{ min}$

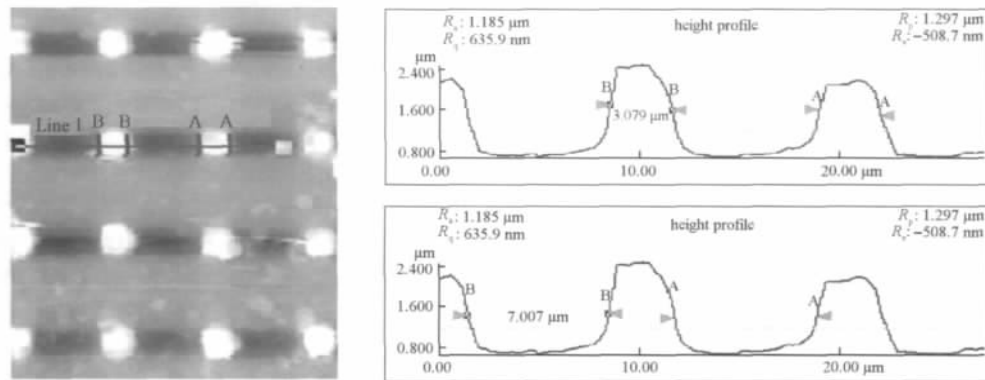


图4 模板上微结构点阵的 AFM 图及截面分析

Fig.4 AFM image and cross section analysis of the microstructures lattice on the mold

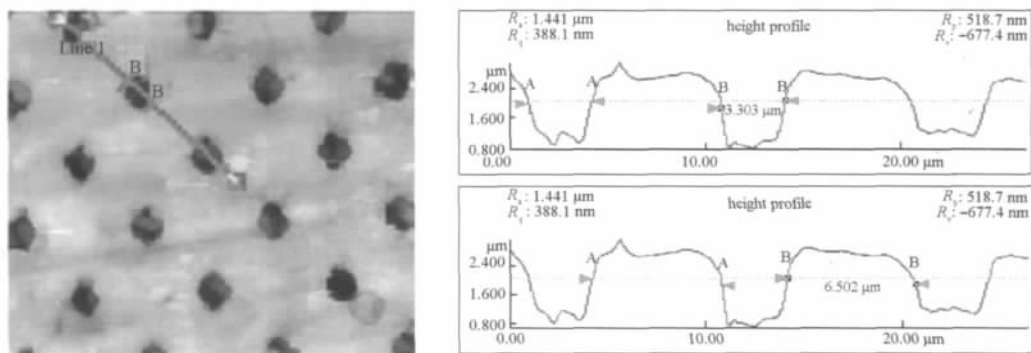


图5 镁合金表面微结构点阵的 AFM 图及截面分析

Fig.5 AFM image and cross section analysis of the microstructures lattice etched on the magnesium alloy surface

SEM 照片. 比较两图可以看出, 应用约束刻蚀剂层技术, 刻蚀形成的微结构大致能与模板微结构图形互补.

图 4 和图 5 分别为模板微结构点阵以及在镁合金表面刻蚀加工出的微结构点阵的原子力显微镜表征结果. 截面分析所取的位置(图中的直线所示)见左图, 截面分析的结果示于右图. 在图 4 中模板上每个微立方体的宽度为 $3.079 \mu\text{m}$, 两微立方体之间间隔距离为 $7.007 \mu\text{m}$. 而与此相对应的, 刻蚀在镁合金片上每个微立方凹坑的宽度为 $3.303 \mu\text{m}$, 两微立方凹坑之间间隔距离为 $6.502 \mu\text{m}$ (见图 5). 对比图 4 和图 5 的这两组数据可以看出, 模板上立方点阵间隔与镁合金片上立方点阵间隔相差 $0.505 \mu\text{m}$, 折成单边差为 $0.253 \mu\text{m}$; 而两组凸凹微立方体的宽度相差 $0.224 \mu\text{m}$, 折成单边差为 $0.112 \mu\text{m}$. 我们取最大公差作为刻蚀剂层厚度, 为 $0.253 \mu\text{m}$. 值得注意的是, 在图 5 中, 截面分析所取的位置不同, 上述特征宽度和特征距离的值还有所差别, 随机在 5 个不同地方取截面分析, 采用上述同样的方法分别计算出刻蚀剂层厚度, 然后求 5 次结果的平均值, 刻蚀剂层

厚度结果为 $0.387 \mu\text{m}$. 造成上述差异的原因可能是由于不同晶面以及晶界上的腐蚀速率不同而引起的, 因为所用的镁合金是多晶体而不是单晶. 由此可见, 加入捕捉剂后能成功地将刻蚀剂层约束在亚微米级的范围内, 实现亚微米级分辨率的微加工.

3 结论

以亚硝酸钠为前驱体、氢氧化钠为捕捉剂的约束刻蚀体系, 通过电化学方法产生刻蚀剂硝酸, 并在适量的缓蚀剂存在的条件下, 能够在镁合金表面加工出复杂三维微结构阵列图形, 加工分辨率为亚微米级. 这一研究为镁及镁合金在未来的微机电系统领域中的应用打下了一定的基础, 也进一步扩展了约束刻蚀剂层技术的应用范围. 进一步的研究将着力于提高刻蚀分辨率, 以便早日实现在镁合金在 MEMS 领域中的应用.

Reference:

- 1 Liu, Z.; Zhang, K.; Zeng, X. Q. Fundamentals and applications of magnesium-base light alloy. Beijing: Machine Industry Press, 2002

- [刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用. 北京: 机械工业出版社, 2002]
- 2 Li, W. X. Magnesium and magnesium alloy. Changsha: Central South University Press, 2005 [黎文献. 镁及镁合金. 长沙: 中南大学出版社, 2005]
- 3 Li, W. P.; Zhu, L. Q. Materials Protection, 2005, 38(2): 41 [李卫平, 朱立群. 材料保护, 2005, 38(2): 41]
- 4 Song, G. L. Corrosion and protection of magnesium alloy. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 [宋光铃. 镁合金腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 2006]
- 5 Zhang, Y. J.; Yan, C. W.; Wang, F. H.; Cao, C. N. Materials Protection, 2005, 35(4): 4 [张永君, 严川伟, 王福会, 曹楚南. 材料保护, 2005, 35(4): 4]
- 6 Huang, Q. A. Processing for silicon based micro machine. Beijing: Science Press, 1996 [黄庆安. 硅微机械加工技术. 北京: 科学出版社, 1996]
- 7 Zhang, J. L.; Yang, C. S. Microelectromechanical system and related techniques. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1999 [章吉良, 杨春生. 微机电系统及其相关技术. 上海: 上海交通大学出版社, 1999]
- 8 Menz, W.; Mohr, J.; Paul, O. Microsystem technology. Trans. Wang, C. H. Beijing: Chemical Industry Press, 2003 [微系统技术. 王春海译. 北京: 化学工业出版社, 2003]
- 9 Datta, M. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 3801
- 10 Shenoy, R. V.; Datta, M.; Romankiw, L. T. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 2305
- 11 Datta, M.; Landolt, D. Electrochim. Acta, 2000, 45: 2535
- 12 Romankiw, L. T. Electrochim. Acta, 1997, 42: 2985
- 13 Malek, C. K.; Saile, V. Microelectronics Journal, 2004, 35(2): 131
- 14 Tian, Z. W.; Feng, Z. D.; Tian, Z. Q.; Zhuo, X. D.; Mu, J. Q.; Li, C. Z.; Lin, H. S.; Ren, B.; Xie, Z. X.; Hu, W. L. Faraday Discussion, 1992, 94: 37
- 15 Xie, L.; Luo, J.; Mao, B. W.; Tian, Z. W. Chinese Journal of Scientific Instrument, 1996, 17(1): 193 [谢雷, 罗瑾, 毛秉伟, 田昭武. 仪器仪表学报, 1996, 17(1): 193]
- 16 Zu, Y. B.; Xie, L.; Mao, B. W.; Tian, Z. W. Electrochim. Acta, 1998, 43: 1683
- 17 Liu, Z. F.; Jiang, L. M.; Tang, J.; Liu, P. K.; Sun, L. N.; Tian, Z. Q.; Tian, Z. W. Chin. J. Appl. Chem., 2004, 21(3): 227 [刘柱方, 蒋利民, 汤傲, 刘品宽, 孙立宇, 田中群, 田昭武. 应用化学, 2004, 21(3): 227]
- 18 Jiang, L. M.; Liu, Z. F.; Tang, J.; Zhang, L.; Shi, K.; Tian, Z. Q.; Liu, P. K.; Sun, L. N.; Tian, Z. W. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 581(8): 153
- 19 Jiang, L. M.; Huang, X. M.; Tian, Z. Q.; Tian, Z. W. Chem. J. Chin. Univ., 2006, 27: 1540 [蒋利民, 黄选民, 田中群, 田昭武. 高等学校化学学报, 2006, 27: 1540]
- 20 Plating handbook. Beijing: National Defence Industry Press, 1993: 511 [电镀手册. 北京: 国防工业出版社, 1993: 511]
- 21 Wu, W. C.; Feng, H. Q.; Wu, K. Z. Handbook of standard potential of electrodes. Beijing: Science Press, 1991 [吴维昌, 冯洪清, 吴开治. 标准电极电位数据手册. 北京: 科学出版社, 1991]