

学校编码：10384

分类号：

密级：

学号：200025038

UDC：

厦门大学理学硕士学位论文

约束刻蚀剂层技术 (CELT) 用于 Ni、Cu 和 Si 表面 三维微图形复制加工研究

刘柱方

指导教师：田昭武 教授

申请学位：硕士

专业名称：物理化学

论文提交日期：2003.7

论文答辩日期：2003.7

学位授予单位：厦门大学

答辩委员会主席：辜志俊 教授

评阅人：辜志俊 教授

姚士冰 教授

厦门大学化学系

2003年7月

**Study on 3-Dimensional Microstructure Replication on Ni,
Cu and Si Surface by Confined Etchant Layer Technique**

A Thesis Submitted for Degree of Master of Science

By **Zhu-fang Liu**

Directed by **Professor Zhao-Wu Tian**

July, 2003

Department of Chemistry, Xiamen University

目 录

中文摘要.....	
英文摘要.....	v
第一章 绪论	1
1.1 微系统简介.....	1
1.2 微系统中的微加工技术.....	3
1.3 约束刻蚀剂层技术(CELT)简介.....	17
1.4 本论文工作的目的和设想.....	20
参考文献.....	25
第二章 实验	28
2.1 试验中用到的试剂、被加工材料、溅射靶材.....	28
2.2 电极和被加工材料的制备和处理.....	29
2.3 实验装置.....	31
2.4 超精密电化学微加工驱动系统.....	32
2.5 射频溅射技术.....	33
2.6 扫描电子显微镜(SEM).....	35
2.7 原子力显微镜技术 (AFM)	37
参考文献.....	38
第三章：用于金属 CELT 加工的化学刻蚀体系研究	49
3.1 刻蚀剂的选择.....	49
3.1 捕捉剂的选择.....	49
3.3 络合剂的选择.....	50
3.4 利用 NO ₂ ⁻ /OH ⁻ 体系进行金属 CELT 加工的原理.....	50
3.5 NO ₂ ⁻ /OH ⁻ 加工体系的优越性.....	51
3.6 金属 CELT 加工过程中的电流效率和刻蚀剂、捕捉剂的消耗.....	52
3.7 金属 CELT 加工的难点.....	54
参考文献.....	54

第四章 CELT 用于金属 Ni 表面三维微图形的复制加工	57
4.1 Ni 的化学刻蚀体系的研究.....	57
4.2 Ni 表面三维微图形的复制加工.....	59
4.3 本章小结.....	61
参考文献	62
第五章 CELT 用于金属 Cu 表面三维微图形的复制加工	67
5.1 Cu 的化学刻蚀体系的研究.....	68
5.2 Cu 表面三维微图形的复制加工.....	69
5.3 本章小结.....	71
参考文献.....	71
第六章 CELT 用于 Si 表面规整细微图形复制加工初步研究	76
6.1 现有 Si 微加工技术.....	76
6.2 Si 的化学刻蚀体系研究.....	77
6.3 Si 表面三维微图形的复制加工.....	79
6.4 本章小结.....	80
参考文献	80
第七章 CELT 技术未来研究工作展望	87
作者攻读硕士期间发表和交流的论文	90
致谢	91

第一章 绪 论

1.1 微系统简介

微系统（Microsystem，欧洲惯用词），又称微机电系统（Micro Electro Mechanical System，MEMS，美国惯用词）和微机械（Micromachine，日本惯用词），是指用微机械技术制作的包括微传感器、微执行器、微能源等机械部分，以及高性能的电子集成线路组成的微机电器件和装置^[1-2]。

微系统一般可分成几个独立的功能单元，其输入是物理或化学信息，通过合适的传感器转换为电（光）信号，经过信号处理（模拟和/或数字）后，通过执行器与外界作用。每一个微系统还可采用数字或模拟信号（电、光、磁等等物理量）与其它微系统进行通讯。如果把集成电路芯片视为可接收、处理和发送信息的控制器官--大脑，微系统则是包含有大脑、五官以及四肢的复杂综合体。大规模集成电路的实质，是对电子信号进行通断控制。微系统将为电子系统提供通向外部世界所需的窗口，使它们可以感受并控制运动、光、声、热及化学（生物）物质的传输。二者相比之下，微系统的功能发生了本质性的飞跃，并且它的多样性也是微电子芯片所根本无法比拟的^[3-4]。

微系统从广义上包含了毫米和微米尺度的机械，但它并非单纯是宏观机械的微型化，而是指可以批量制作的，集微型机构、微型传感器、微型致动器以及信号处理和电路，直至接口、通讯和电源等于一体的微型系统，它具有能够批量制造、低成本，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、高互联密度等优点，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。例如：可以夹起一个红血球的尖端直径为 $5\ \mu\text{m}$ 的微型镊子，能开动的 $3\ \text{mm}$ 大小的汽车和 $2\ \text{cm}$ 大小的飞机以及在磁场中飞行的机器蝴蝶，通过多变量协调控制能进入人体血管进行诊治工作的微型机器人。正像抗菌素、核能以及微电子技术的出现和应用所产生的巨大影响一样，二十一世纪的微系统将不仅在技术领域构成了重大挑战，也在科学领域中带来许多全新的问题^[5]。

微系统是在电子技术的基础上发展起来的多学科交叉的前沿研究领域，它涉及电子工程、机械工程、材料工程、物理学、化学以及生物医学等学科的技术，是个多学科、高技术的边缘学科，它的研究内容包括：(1)基础理论研究：微小型化的尺寸效应和微小型化理论基础研究；(2)技术基础研究：微系统设计技术、微细加工、微机械材料、微系统测量技术、微系统的集成和控制；(3)应用研究：主要是研究和开发一些有应用前景的微型器件，如微电机、微陀螺、微泵、微进给装置和微机器人等。

与传统的机电系统而言，微系统主要有以下特点：(1)器件微型化、集成化、尺寸达到纳米数量级。在一个几毫米见方的芯片上完成线与面的集成、信号处理单元的集成、功能集成甚至能够完成整个微型计算机的集成；(2)功能多样化、智能化。比如利用硅具有的光电效应、压阻效应、PN 结特性和 Hall 效应等，可用于制备光电传感器、微力传感器、温度传感器和气敏传感器。由于微细加工技术的进步，现在可以把硅基材料微型传感器和信号处理器与转化电路做在一起，极大地提高了微系统的信噪比，同时也提高了微系统的灵敏度、测量精度和响应速度，并省略了复杂的接口技术，智能化程度也大大提高；(3)功能特殊性。由于微系统微型化、集成化、智能化程度大大加强，使它在许多的场合发挥特殊的功能；(4)能耗低、灵敏度高、工作效率高。微系统所消耗的能量远小于传统机电系统，却能以 10 倍以上的速度完成同样的工作。

微系统由多学科交叉而成，又服务于多学科，它有广阔的应用前景，可应

用于生物医学、航空航天、军事、工业、农业、交通、信息以及家庭，如细胞操作、精细外科手术、排除人体血管的血栓、定位细胞操作、定位定量施药、微卫星中的微惯导装置、微型仪表、微型飞机；分布式战场传感器网、狭窄空间及特殊工作状况下的维修微机器人；农业基因工程、环境监测；汽车自动驾驶及安全保障系统；通讯和计算设备等等，各国的科学家们预测：微系统在 21 世纪将发展成为庞大的高新技术产业，正如 20 世纪由于大规模集成电路的诞生而带来一场信息革命那样^[6-7]。

1.2 微系统中的微加工技术

1.2.1 传统的微加工技术

由于微电子技术已经非常成熟，因此人们在谈到微系统技术时，更关心的是微机械部分的设计和加工，其中微加工技术是微系统技术中的核心技术，也是当前微系统技术研究中最活跃的领域。目前，微系统中常用的微加工技术主要有三种，第一种是以日本为代表的精密机械加工技术，即利用大机器制造小机器，再利用小机器制造微机器的方法，如微细电火花加工（EDM）、超声波加工等；第二种是以美国为代表的硅的微机械加工技术，制作硅基微器件；第三种是以德国为代表的 LIGA 技术。

硅的微机械加工技术源于集成电路加工技术，它将传统的集成电路加工技术由二维的平面加工技术发展为三维的立体加工技术，它主要包括体硅微机械加工技术和平面加工技术。

1.2.1.1 体硅加工技术

体硅微机械加工技术是最早在生产中得到应用的技术，大多数硅压力传感器的生产均使用体硅机械加工技术^[8]，体硅工艺主要表现为键合与深刻蚀技术的组合，追求大质量块和低应力以及三维加工。体硅微机械是选择性去掉硅衬底，对硅进行三维加工，形成微机械元件的一种工艺。体硅微机械加工利用水溶液腐蚀剂、腐蚀掩膜和腐蚀停止层对硅衬底进行加工成形，常用的水溶液腐

蚀剂可对衬底进行各向同性和各向异性的腐蚀。各向同性腐蚀中，硅衬底在各个方向上以等速率腐蚀，这种腐蚀不适合制作复杂的微机械结构；在硅的异向腐蚀中，硅的腐蚀表现各向异性，在硅的特定晶面，化学腐蚀速率要比其它晶面的腐蚀速率快十倍或数百倍，各向异性腐蚀用的腐蚀液多为碱系的 KOH、联氨和 EPW，各向异性腐蚀只适合特定晶向的特定掩膜形状的腐蚀，但可以加工深度为数百微米的结构。

体硅微加工技术具有工艺简单直接，不需要精密的加工设备的优点，但其加工用的腐蚀剂与集成电路或与集成电路加工设备不兼容；加工消耗大量的晶片，加工费用较高，尽管如此，体硅微机械加工技术仍然是目前应用最广泛的微机械加工技术。图 1.2.1 为用体硅工艺加工的微齿轮组合。

1.2.1.2 表面硅微机械加工技术

表面硅微机械加工技术是由集成电路平面工艺演变而来，是另外一种重要的微机械加工技术，其加工过程如图 1.2.2(b)所示，它主要向多层、集成化方向发展，它的加工过程是在牺牲层上用结构材料沉积所需的各种特殊的结构件，然后用化学刻蚀剂将牺牲层去掉，但不损伤微架构件，结构件多采用掺杂或不掺杂的多晶硅，牺牲层主要是二氧化硅，表面微加工既可以加工比较传统的微结构件，如梁臂、膜片等，还可以加工复杂的部件，如齿轮、连杆、涡轮和微型电机等^[9-10]，图 1.2.2(a) 为用牺牲层技术加工出的微静电马达。该技术的重要优点是常规的集成电路加工的兼容性，所加工的器件是利用标准集成电路薄膜淀积和图形成形技术来制作的。

表面硅微机械元件可以很方便地制作在已经完成的电路并为表面硅微机械件留下空间的晶片上，其次，它的器件可以做得很小，且不影响器件的特性，其缺点是技术本身是二维平面工艺，限制了设计的灵活性。为了克服此限制，近几年发展了多种新型的微加工技术。

1.2.2 与电化学相关的新型微加工技术

意大利科学家 A. Volta 于 1799 年发明了第一个化学电源即“伏打电堆”而开创了电化学领域，并为人们认知和改造客观世界做出了巨大的贡献。在过去的整整二百年里，电化学作为物理化学的一个重要分支学科，在能源、材料、环境等领域中发挥了重要的作用。在二十一世纪电化学工作者只有在科研前沿努力进取和主动开拓新方向，并注重将各个科学领域的新成就不断地引进电化学里，方可使这一古老学科继续充满活力。微系统的出现和即将到来的迅猛发展给电化学赋予了新的使命，特别是在微加工领域，电化学理论和技术应用越来越广泛，这必将促进电化学及其相关科学技术的发展。以下简要叙述近几年出现的与电化学相关的一些微加工技术。

1.2.2.1 LIGA 技术

用常规的半导体工艺只能制作简单的、深宽比 (Aspect ratio) 很小的立体图形。在微系统制作工艺中，却十分需要加工具有较高深宽比的器件。德国科学卡尔斯鲁厄核研究所的科学家巧妙地把X射线同步辐射掩膜刻蚀和电化学铸模结合在一起，于八十年代末发明了LIGA (Lithografie Galvanoformung Abformung) 技术^[11]。该技术可制作出尺寸为10 μm、深宽比达50 : 1的微器件，并实现了对塑料、陶瓷等材料的微细加工。其原理如图1.2.3(a)所示。图1.2.3(b)是利用LIGA技术制作的一个微器件示的意图。由于LIGA技术需要昂贵的同步X射线源，其推广应用受到了较大的限制。近几年，人们把近紫外光刻扩展应用到厚层光刻胶，发展了分辨率为微米级的准LIGA工艺。准LIGA工艺可以制作Ni、Cu、金、银、铁Ni合金等金属结构。还可用牺牲层释放金属结构，制作可动部件，并且可进行多层套刻，制作较复杂的结构。利用准LIGA工艺已制作出微金属齿轮、微电机、微加速度计和微陀螺。如何在具有很高的深宽比的厚光刻胶的图形内实现高质量的电铸则是迄今尚未得到很好解决的一个重要问题。

该技术可以制作大深宽比的立体结构，且能批量生产，但只能加工出简单三维微结构，无法实现复杂三维图形的加工。

1.2.2.2 扫描电化学显微镜和SPM加工

扫描电化学显微镜 (Scanning Electrochemical Microscopy 简称 SECM) 的出现为人们提供了一种观察金属、半导体及绝缘体的方法, 更主要的是其化学敏感性可用于观测表面的化学及生物活性点, 研究微区化学反应及生物过程。另一方面, 利用SECM电极也可对不同的表面进行刻蚀^[12-16]、沉积^[17-18]或化学修饰^[19-20], 是一套极有发展前途的方法。STM的出现, 使人们不但可以以单个原子的分辨率观测物体的表面结构, 而且可以以单个原子为加工单位的微细加工提供一理想的途径, 现在利用STM加工技术已可以进行单个原子的去除、添加和移动, 如图1.2.4(a), 从而在物体的表面上加工特定形状的结构, 如图1.2.4 (b)。若使扫描工件的表面, 即可加工出一定的沟槽结构。STM光刻、探针尖电子束感应的沉积和腐蚀是一种新的STM加工技术。

SPM加工可以达到较高的加工分辨率, 但由于加工过程是通过逐点刻划方式进行的, 所需时间较长, 不适用于批量的生产。

1.2.2.3 微接触印刷术 (Microcontact Printing , 简称 μ CP)

微接触印刷术是一种使用高分子弹性“印章”和自组装单分子膜技术在基片膜(通常是金膜)上印刷微米和纳米量级图纹的新技术^[21-27]。在蚀刻有精细图纹的硅片表面浇铸聚二甲基硅氧烷(PDMS), 加热固化后剥离, 硅片上的精细图纹就传递到PDMS的表面上, 这就是所谓的弹性印章, 以烷基硫醇为“墨水”, 用PDMS“印章”在基片的镀金表面上“盖印”精细图纹就从弹性印章传递到了金基片的表面。“墨水”中的硫醇基与金反应, 形成自组装单分子层。单分子层对化学腐蚀液有阻隔作用, 用刻蚀剂($\text{KCN}+\text{KOH}+\text{O}_2$)进行腐蚀, 就在基片上得到与原刻蚀图纹完全一样的精细图纹。 μ CP适用于微米至纳米量级精细图纹的印刷, 最小可印刷几十纳米大小的图纹, 清晰度达50 nm, 能用于微电路芯片、微型机械元件等超微器件的制造, 也可以作为工具进行生物、微观化学反应等方面

的研究，如用微接触印刷方法印刷抗体光栅制成生物传感器，能选择性固定抗原，检测大肠杆菌，及制作微化学反应器和毛细电泳系统等。

近几年Whitesides等对由 μ CP设计制作复杂的三维微结构进行了探索，提出两个设计原则^[28]。一是将简单的二维图案转移到圆柱体的表面形成准三维结构，然后通过变形成为三维结构。他们用这种方法做出了由圆筒和立方结构组合成的三维微结构。如图1.2.5。另外一种方法是使用金属的电化学沉积进行平面间的连接，结合 μ CP平面印刷的方法达到线间连接的效果。在这种思路的指导下，他们用 μ CP和镀Ni的方法，用两根2 mm粗的镀银玻璃管做出了一根环环相扣的“项链”，其单环的直径为800 μ m，环的粗细约100 μ m，如图1.2.6。这两条原则都得益于弹性印章的优良弹性，此外，微电化学沉积也可在微结构的连接、加粗上起到重要的作用。

该技术可以达到纳米级的加工分辨率，且能实现批量复制，并通过对 μ CP设计还可以制作复杂的三维微结构，但由于其在制作复杂三维结构过程中涉及了许多人工操作，目前要真正加工出微（纳）米级的复杂三维结构还有相当的难度。

1.2.2.4 EFAB技术

EFAB 是 Electrochemical Fabrication 的简称，是美国南加州大学信息科学研究所Adam Cohen教授研究组在1999年发布的、采用电化学方法制作三维多层微结构的技术^[29-31]。EFAB的基本原理是：先用3D CAD软件将要加工的图形分解成一系列实用于制作成光刻模板的二维图形，然后由此制成一种特殊的由金属阳极和绝缘材料组成的一系列模具（Instant Mask），接下来在电解槽中将所需金属以及牺牲层金属按照模具的图形一层层分别电沉积出来，最后将牺牲层金属溶解以后就得到所要材料的图形（如图1.2.7(a)所示）。图1.2.7(b)是用EFAB技术制作的一个12层的Ni微链，总高度约为96 μ m。虽然EFAB技术还在发展之

中,但由于其潜在的应用价值,“EFAB”已被南加州大学注册了商标。这一新方法的成功推广应用将吸引更多的电化学工作者投身于微系统的科研之中。

该技术可以通过图形分解的办法来制作一些其他技术无法加工的复杂微结构,在加工图形的立体高度上没有太大的限制,然而该方法制作三维结构时需要很多次沉积,工序烦琐复杂,制作时间大大延长,且其加工尺度无法达到亚微米至纳米级。

1.2.2.5 Schuster 电化学微加工方法

Schuster 等 2000 年在《科学》杂志上报道了另一种用电化学手段进行微加工的方法^[32]。它的基本原理是:在浸入电解质溶液的工件和工具电极之间加一超短电位脉冲,当电极和工件之间的距离足够近时,由于工具电极与其正下方的工件之间的溶液电阻大大小于与工件其它地方的电阻,造成工件表面双电层的充电时间常数的局部差异,使得充电时间常数小的工件表面的电极电位在很短的脉冲时间内大大高于其它部位的电位。这样,电化学刻蚀反应就被约束在与工具电极距离最近的工件表面,刻蚀精度可达亚微米级。

图 1.2.8 是其原理图(A)和实验装置示意图(B)。其中包括了压电陶瓷微定位系统、双恒电位仪和超短脉冲发生器。它的脉冲为非对称脉冲,脉冲间歇比一般为 1:10。脉冲宽度仅为几十个纳秒。30 纳秒的脉冲宽度可使刻蚀精度达到 1 微米。图 1.3.9 是用该方法在金属 Cu 上加工出的两个微结构。所加脉冲宽度为 50 ns,电压值为 1.6V,工具电极为 10 μm 的 Pt 丝,电解液由 0.01 M HClO_4 和 0.1 M CuSO_4 的水溶液组成。工具电极首先垂直刻下去,然后再象铣刀那样水平移动刻蚀。图 1.2.9(A)中间小长方体的尺寸为 5 μm \times 10 μm \times 12 μm ;图 1.2.9(B)中的舌状结构厚度为 2.5 μm 。

该技术巧妙地利用电化学双电层充放电原理进行微加工,思想新颖,但其加工材料只限于金属,同时还存在纳米级加工所需的皮秒级稳压方波脉冲较难产生和不能加工复杂三维结构等缺点。

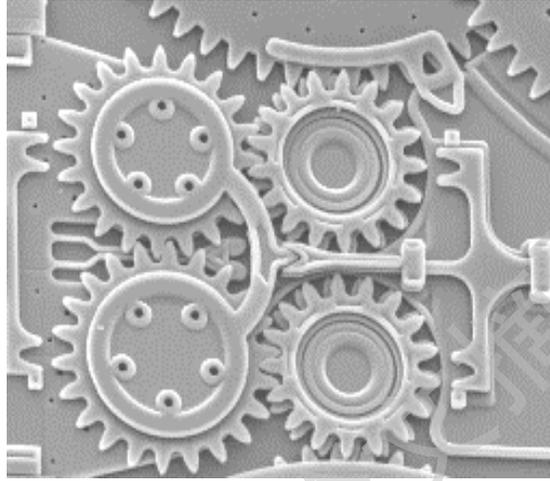


图1.2.1 用体硅刻蚀工艺制作的微齿轮组合

Fig. 1.2.1 A combination of gears fabricated by bulk silicon etching technique

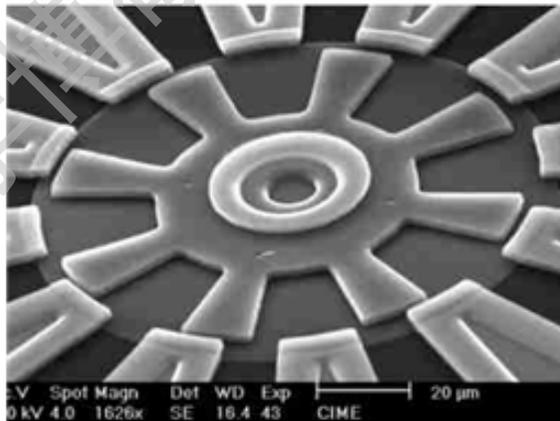


图 1.2.2 (a) 采用表面牺牲层工艺制备的世界上第一个 MEMS 器件——微型静电马达

Fig.1.2.2 (a) The microelectrostatic motor that is the frist MEMS machine in the world fabricated by sacrificial layer technology

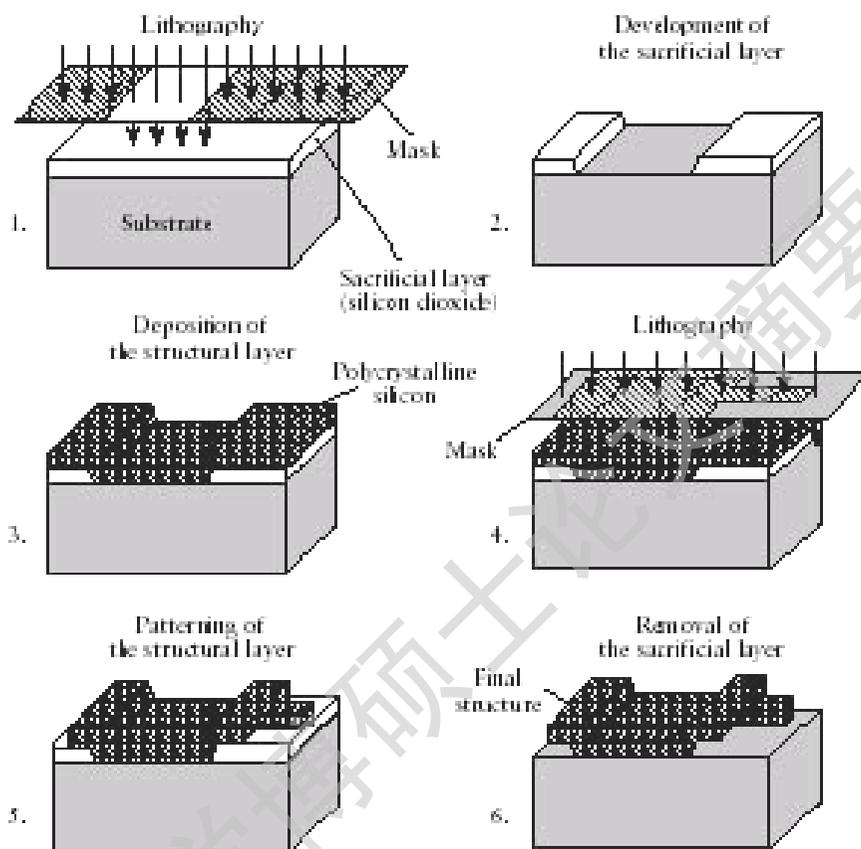


图 1.2.2(b) 硅表面微加工的过程示意图.

Fig.1.2.2(b) The schematic process of silicon surface micromachining (1) Lithography (2) Development of the sacrificial layer (3) Deposition of the structural layer (4) Lithography (5) Pattern of the structural layer (6) Remove the sacrificial layer.

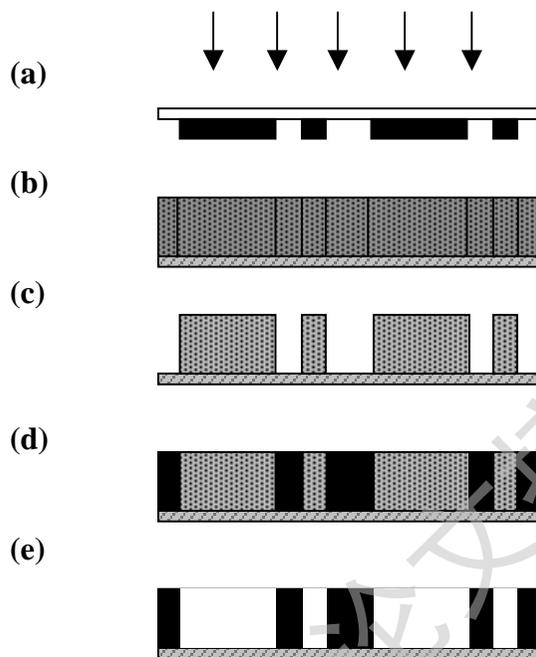


Fig.1.2.3 (a) The schematic process of LIGA (a) mask for X-rays (b) X-Rays radiation (c) developing (d) electroplating (e) dissolving PMMA

图1.2.3(a) LIGA工艺基本流程图. (a) X-Rays 掩膜 (b) X-Rays照射 (c) 显影 (d) 电铸 (e) 去除PMMA膜

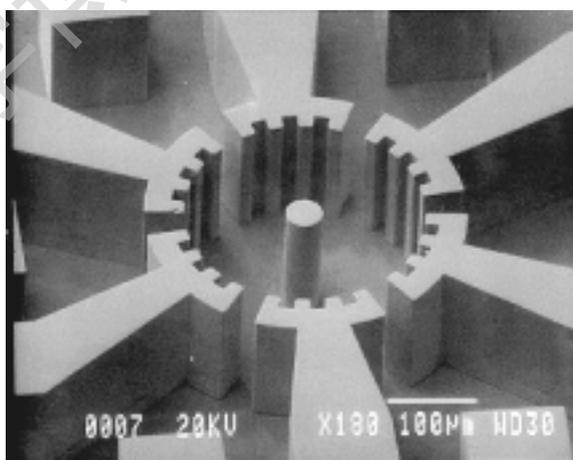


图 1.2.3 (b) 用 LIGA 技术制作的一个立体构件

Fig. 1.2.3 (b) A 3-Dimensional device produced by LIGA

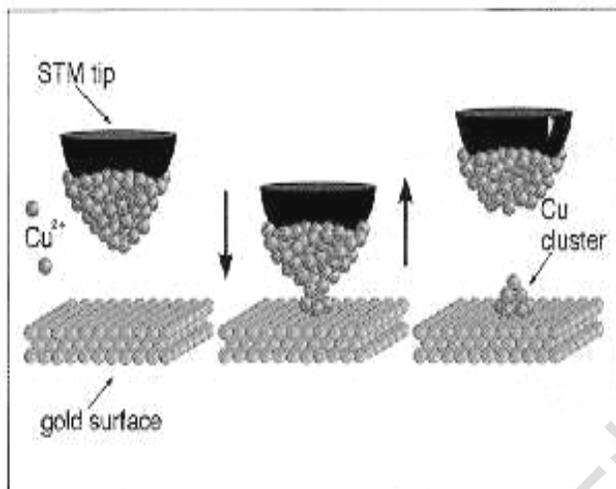


图 1.2.4 (a) 利用 STM 针尖在 Au 表面进行逐点加工示意图

Fig. 1.2.4 (a) The schematic process of depositing copper on Au surface by STM tip

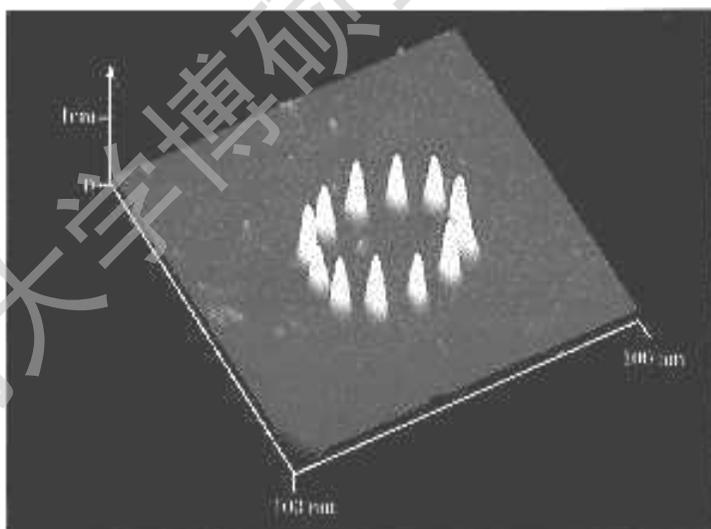


图 1.2.4 (b) 用 STM 针尖在 Au 表面上加工的阵列结构

Fig. 1.2.4 (b) The array of copper cluster on Au surface fabricated by STM tip

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库