

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200325028

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

用于半导体和金属表面三维微/纳结构制备
的新型电化学加工方法及其应用

Micro/nanomachining on Semiconductors and Metals by New
Efficient Electrochemical Methods and Their Applications

张 力

指导教师姓名: 田昭武 教授

汤 傲 副教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2008 年 5 月

论文答辩时间: 2008 年 5 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 5 月

**Micro/nano-machining on Semiconductors and Metals by New
Efficient Electrochemical Methods and Their Applications**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By **Li Zhang**

Directed by

Prof. Zhao-Wu Tian

Assistant Prof. Tang Jing

at

Department of Chemistry, Xiamen University

May, 2008

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	V
第一章 绪论	
§1.1 微机电系统简介	1
§1.2 现代微细加工技术	2
1.2.1 微细加工技术分类.....	3
1.2.2 光刻结合刻蚀技术.....	4
1.2.3 体硅加工技术.....	4
1.2.4 硅表面微加工技术.....	5
1.2.5 LIGA技术	6
1.2.6 复制技术.....	7
1.2.7 三束直写加工技术.....	8
1.2.8 电火花微加工技术.....	9
1.2.9 新型无掩膜加工技术.....	9
1.2.10 现代微细加工技术的应用.....	13
§1.3 电化学微加工技术	20
1.3.1 EFAB技术	20
1.3.2 掩膜电化学加工技术.....	21
1.3.3 超短脉冲电化学微加工.....	21
1.3.4 硅电化学阳极溶解技术.....	23
1.3.5 基于扫描电化学显微镜的微加工技术.....	25
1.3.6 扫描探针技术.....	26
§1.4 新型电化学微加工技术简介	27
1.4.1 复杂三维加工方法及其局限性.....	27

1.4.2 约束刻蚀剂层技术简介.....	28
1.4.3 基于琼脂糖印章的电化学微加工技术.....	30
§1.5 本论文的目标和设想	31
参考文献	33
第二章 实验部分	
§2.1实验材料与试剂	46
2.1.1 实验所用化学试剂.....	46
2.1.2 被加工基底材料.....	47
2.1.3 其它实验装备或器件所用材料.....	48
§2.2 模板电极(工作电极)的制作.....	49
2.2.1 Pt微圆柱电极的制备	49
2.2.2 复杂硅基模板电极的制备、连接和包封.....	49
2.2.3 微凹半球模板电极的制备.....	52
2.2.4 三维Pt-Ir模板的制备	53
2.2.5 PMMA/Ti/Pt模板电极	55
2.2.6 几种模板电极的比较.....	59
2.2.7 图案化的琼脂糖凝胶模板.....	60
§2.3 电解池	61
§2.4 超精密电化学微加工系统	62
2.4.1仪器的组成及其性能.....	62
2.4.2电化学微加工的基本步骤.....	63
§2.5 磁控溅射技术	63
§2.6 细胞培养	66
2.6.1 细胞培养仪器与器皿.....	66
2.6.2 仪器清洗及消毒.....	67
2.6.3 溶液配置.....	67
2.6.4 细胞培养操作.....	68

§2.7 表征方法	69
2.7.1 金相显微镜.....	69
2.7.2 激光扫描共聚焦显微镜.....	69
2.7.3 原子力显微镜.....	70
2.7.4 扫描电子显微镜.....	71
2.7.5 倒置显微镜.....	72
2.7.6 接触角测量.....	73
参考文献	73
第三章 约束刻蚀剂层技术用于n-GaAs表面三维微加工	
§3.1 前言	75
§3.2 GaAs刻蚀体系的选择和优化	77
3.2.1 刻蚀体系的选择.....	77
3.2.2 刻蚀体系的优化.....	82
§3.3 复杂三维模板的复制加工	85
3.3.1 复杂硅基模板电极的复制加工.....	85
3.3.2 微凹半球阵列模板电极的复制加工.....	87
§3.4 GaAs表面微加工的一些探讨	89
3.4.1 Br ₂ 对不同晶面GaAs刻蚀的机理	89
3.4.2 利用CELT技术对GaAs的深刻蚀	89
§3.5 本章小结	93
参考文献	94
第四章 约束刻蚀剂层技术用于p-Si表面三维微加工	
§4.1 前言	98
§4.2 Si刻蚀体系的选择和优化	99
4.2.1 刻蚀体系的选择.....	99
4.2.2 刻蚀体系的优化.....	103
§4.3 复杂三维模板的复制加工	106

4.3.1 Pt-Ir微半球模板电极的复制加工	106
4.3.2 “XMU”模板电极的复制加工	107
§4.4 Si及GaAs刻蚀体系的比较	117
4.4.1 Si及GaAs刻蚀体系的差异	117
4.4.2 Si及GaAs刻蚀体系差异的理论解释	118
§4.5 本章小结	119
参考文献	121
第五章 约束刻蚀剂层技术用于n-GaAs上衍射光学微透镜的加工	
§5.1 前言	126
§5.2 提高PMMA/Ti/Pt模板镀层稳定性的研究	127
5.2.1 PMMA的表面溅射	127
5.2.2 磁控溅射条件的优化	128
§5.3 利用CELT技术加工n-GaAs衍射光学微透镜阵列	131
5.3.1 CELT技术加工GaAs微透镜阵列元件的问题和应对	131
5.3.2 GaAs微透镜阵列元件“刻蚀—捕捉”体系的优化和微区中溶液的补充	137
§5.4 n-GaAs微光学元件高分辨加工的理论解释	145
5.4.1 无基底时电生刻蚀剂的浓度分布	146
5.4.2 模板与基底间薄层内电生刻蚀剂的浓度分布	148
5.4.3 GaAs上二元光学元件刻蚀过程中涉及的理论模拟和计算	151
§5.5 本章小结	154
参考文献	155
第六章 基于琼脂糖印章的电化学微加工技术	
§6.1 前言	158
§6.2 使用E-WETS技术对p-Si的加工	159
6.2.1 p-Si微加工体系电化学行为的研究	160
6.2.2 E-WETS技术用于p-Si微加工	163

6.2.3 影响p-Si微加工的因素	166
§6.3 使用E-WETS技术对铜和镍的微加工	167
6.3.1 使用E-WETS技术对铜的微加工	167
6.3.2 使用E-WETS技术对镍的微加工	173
§6.4 使用E-WETS对Au/ITO膜的微加工及其在生物方面的应用	177
6.4.1 使用E-WETS技术对Au/ITO膜的微加工	178
6.4.2 HeLa细胞在图案化Au/ITO膜表面的阵列化	182
§6.5 本章小结	186
参考文献	187
第七章 论文的一些探讨和展望	
§7.1 约束刻蚀剂层技术的一些探讨	191
7.1.1 捕捉剂浓度选择与基底的关系	191
7.1.2 GaAs上衍射型微光学元件加工仍然存在的问题	193
7.1.3 GaAs上衍射型微光学元件的光学性能表征	194
§7.2 约束刻蚀剂层技术的展望	195
7.2.1 克服溶液补充问题的解决途径	195
7.2.2 在基底上进行抛光整平的应用	196
7.2.3 加工纳米尺度阵列结构	196
7.2.4 CELT技术的拓展应用	197
§7.3 电化学湿印章技术的展望	197
参考文献	198
作者攻读博士学位期间发表的论文
致谢

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	V
Chapter 1 Introduction	
§1.1 Introduction to Micro Electro Mechanical System	1
§1.2 Introduction to Modern Micromachining Techniques	2
1.2.1 Classification of micromachining techniques.....	3
1.2.2 Lithography combined with etching processes.....	4
1.2.3 Bulk Micromachining of Silicon	4
1.2.4 Surface Micromachining of Silicon.....	5
1.2.5 LIGA	6
1.2.6 Replicating techniques.....	7
1.2.7 High-Energy Beam Direct Writing Techniques	8
1.2.8 Electric Discharge Machining.....	9
1.2.9 Novel maskless micromachining techniques	9
1.2.10 Applications of modern micromachining techniques	13
§1.3 Electrochemical micromachining techniques	20
1.3.1 EFAB technique.....	20
1.3.2 Electrochemical micromachining with a mask (EMM)	21
1.3.3 Ultrashort pulse electrochemical micromachining	21
1.3.4 Electrochemical anodic dissolution of silicon	23
1.3.5 Micromachining based on Scanning Electrochemical Microscope	25
1.3.6 Electrochemical Scanning Probe Lithography (SPL).....	26
§1.4 Introduction of novel electrochemical micromachining methods	27
1.4.1 Complex 3D micromachining methods and their disadvantages.....	27
1.4.2 Introduction to Confined Etchant Layer Technique (CELT).....	28
1.4.3 Electrochemical micromachining based on agarose wet stamp.....	30

§1.5 The objectives and plans of this thesis	31
References.....	33
 Chapter 2 Experimental	
§2.1 Reagents and Materials	46
2.1.1 Reagents	46
2.1.2 Substrates	47
2.1.3 Other materials used in the experiments	48
§2.2 Preparation of Molds (working electrodes).....	49
2.2.1 Preparation of Pt microcylindrical electrode	49
2.2.2 Preparation of silicon-based mold	49
2.2.3 Preparation of mold containing an array of hemispherical cavities.....	52
2.2.4 Preparation of 3D Pt-Ir complex mold.....	53
2.2.5 PMMA/Ti/Pt mold	55
2.2.6 A comparison of the above-mentioned molds	59
2.2.7 Preparation of patterned agarose wet stamp	60
§2.3 Electrochemical Cell.....	61
§2.4 Electrochemical Micromachining System	62
2.4.1 Composition and Performance.....	62
2.4.2 Basic Electrochemical Micromachining Processes	63
§2.5 Radio frequency magnetron sputtering	63
§2.6 Cell culture	66
2.6.1 Instruments and vessels.....	66
2.6.2 Cleaning and disinfection	67
2.6.3 Preparation of solutions	67
2.6.4 Operation procedures of cell culturing	68
§2.7 Characterization	69
2.7.1 Metallographical Microscope	69
2.7.2 Confocal Laser Scanning Microscope	69
2.7.3 Atomic force microscope	70

2.7.4 Scanning Electron Microscope	71
2.7.5 Inverted microscope.....	72
2.7.6 Measurement of contact angle	73
References.....	73

Chapter 3 Three-dimensional Electrochemical micromachining

on n-GaAs using CELT

§3.1 Introduction.....	75
§3.2 Study of Composition of GaAs Etching Solution	77
3.2.1 Selection of effective etchant and scavenger	77
3.2.2 Optimization of the etching solution.....	82
§3.3 Micromachining with 3D complex Mold	85
3.3.1 Micromachining with silicon-based mold	85
3.3.2 Micromachining with Ti-based mold containing an array of hemispherical cavities.....	87
§3.4 Discussion of micromachining of GaAs	89
3.4.1 The mechanism of the GaAs etching with different crystal faces	89
3.4.2 GaAs deep etching by CELT	89
§3.5 Conclusion	93
References.....	94

Chapter 4 Three-dimensional Electrochemical micromachining on

p-Si using CELT

§4.1 Introduction.....	98
§4.2 Study of Composition of Si Etching Solution	99
4.2.1 Selection of effective etchant and scavenger	99
4.2.2 Optimization of the etching solution.....	103
§4.3 Micromachining with 3D complex Mold	106
4.3.1 Micromachining with Pt-Ir 3D mold	106

4.3.2 Micromachining with “XMU” mold.....	107
§4.4 A comparative study of the etching systems of GaAs and silicon.....	117
4.4.1 Difference between the etching systems of GaAs and silicon.....	117
4.4.2 The theoretical explanation.....	118
§4.5 Conclusion	119
References.....	121
 Chapter 5 Microfabrication of a Diffractive Microlens Array on	
n-GaAs by CELT	
§5.1 Introduction.....	126
§5.2 Study of improving the stability of PMMA/Ti/Pt mold.....	127
5.2.1 Sputtering of PMMA	127
5.2.2 Optimization of the sputtering conditions.....	128
§5.3 Fabrication of diffractive microlens array on n-GaAs by CELT	131
5.3.1 The difficulties and strategies	131
5.3.2 Optimization of the “etching-scavenging” system and solution supplement in the micro-region	137
§5.4 Mathematical explanation of fabricating of n-GaAs microlens array with high resolution.....	145
5.4.1 Concentration profile of etchant without substrate.....	146
5.4.2 Concentration profile of etchant between the mold and the substrate	148
5.4.3 The theoretical simulation and calculation of fabricating n-GaAs binary microlens array	151
§5.5 Conclusion	154
References.....	155
 Chapter 6 Electrochemical micromachining based on agarose wet	
stamp (E-WETS)	
§6.1 Introduction.....	158

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.

厦门大学博硕士论文摘要库