

文章编号 1004-924X(2007)07-1049-07

研究 UV-LIGA 微电铸电极过程的交流阻抗法

邵力耕^{1,3}, 杜立群², 王立鼎^{1,2}

(1. 大连理工大学 精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116023; 2. 大连理工大学 辽宁省微纳米技术及系统重点实验室, 辽宁 大连 116023; 3. 大连交通大学, 辽宁 大连 116028)

摘要:在给定的电铸液组分和工艺路线下,运用交流阻抗法研究了微电铸镍结构的电极过程动力学特性。建立了微电铸体系的等效电路,根据实验获得的交流阻抗图和电阻电抗频率响应,分析了搅拌、整平剂对微电铸体系交流阻抗的影响,计算了电极过程的交换电流密度。结果表明,加入十二烷基硫酸钠整平剂数量存在一个使交流阻抗最小的最佳值,大小为 3 g/L,在有搅拌、加入最佳量的整平剂时,体系电极过程的交换电流密度为 0.171 A/dm²。在微电铸过程中有搅拌、加入适量整平剂使电铸液交流阻抗下降,阴极电流效率提高,可以改善微电铸镍结构的表面性能、致密度和高度均匀性。

关键词:微电铸;交流阻抗法;整平剂;交换电流密度

中图分类号:TQ153.4 **文献标识码:**A

Study on electrode process of UV-LIGA micro-electroforming by AC impedance method

SHAO Li-geng^{1,3}, DU Li-qun², WANG Li-ding^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Precision & Non-traditional Machining Technology, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China*; 2. *Key Laboratory of Micro/Nano Technology and System of Liaoning Province, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China*; 3. *Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China*)

Abstract: In order to find out basis factors related with metal electrocrystallization of cathode and to take adequate measures to control electrode process of cathode, the electrode process kinetics of micro-electroforming was studied. Under provided composition of electroforming solution and technology course conditions, the electrode process kinetics of micro-electroforming Ni structure was studied by AC impedance method. The equivalent circuit of micro-electroforming system was presented. Then, the influence of agitation and leveling agent on impedance of electroforming system was analyzed based on AC impedance chart and resistance reactance frequency response. Finally, the kinetic parameter, exchange current density in electrode process was calculated. The results show that the optimization amount of leveling agent is 3 g/L by measuring impedance of solution, exchange current density is 0.171 A/dm² under agitation and optimization amount of leveling agent conditions. The impedance of solution is decreased, and the current efficiency of cathode is increased while agitating micro-electrofor-

收稿日期:2006-12-28;修订日期:2007-03-21.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50675025);教育部和大连市留学回国人员科研启动基金资助项目

ming solution and using leveling agent, it can improve surface performance, tightness and uniformity of Ni microstructure.

Key words: micro-electroforming; AC impedance method; leveling agent; exchange current density

1 引言

在微机电系统(MEMS)制造技术中,UV-LIGA 是面向非硅材料制造高深宽比微结构的主要加工技术。与 LIGA 相比,UV-LIGA 工艺成本较低,在微齿轮、微模具和微流控芯片等加工中广泛应用^[1-4],推动了以金属微结构为基础的微系统的发展。

微电铸是 UV-LIGA 的关键工艺,研究微电铸电极过程动力学特性,有助于弄清影响电极反应特别是阴极金属电沉积速度的各种基本因素,识别阴极电沉积的控制步骤,提出有效的工艺措施干预微电铸过程,改善微电铸金属结构质量,提高其物理性能和机械性能。首先,当微电铸稳态地进行时,电极过程所表现的动力学特性就是控制步骤的动力学特性,可以根据电极反应的动力学性质来判断控制步骤的性质;其次,根据各个分部步骤的动力学特性,提出影响控制步骤及整个电极过程的有效工艺措施。对微电铸电极过程动力学特性进行系统研究的工作并不多见,目前的研究主要是利用极化曲线法,用短暂的恒电流或恒电势脉冲作为测量信号,观察极化电势或极化电流随时间的变化,分析微电铸体系电极过程动力学特性^[5-6]。

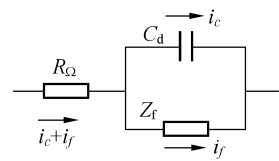
本文提出用交流阻抗法研究镍结构微电铸过程中的电极动力学特性,其优点是通过交变电流在同一电极上交替地出现阳极过程与阴极过程,测量信号长时间作用于电极也不会导致极化现象的累积性发展,排除了界面双电层充电电流的干扰。用交流阻抗法分析了搅拌、加入整平剂等影响微电铸过程的主要工艺因素,证实了在微电铸过程中搅拌电铸液的必要性,从微电铸体系交流阻抗角度确定加入整平剂的数量。

2 理论基础

交流阻抗法在电化学中是研究电极过程和电极表面现象的重要工具,运用交流阻抗法研究

微电铸镍结构的电极过程,就是给微电铸体系施加小幅度正弦交流电压信号,使电极电位在平衡电势附近微扰,在达到稳定状态后,测量其响应电流信号的振幅和相位,依次计算出电极的阻抗,然后根据抽象出的微电铸体系等效电路,通过阻抗谱和参数拟合,分析阴极电沉积电极过程的动力学特性。

根据微电铸体系特征与电阻电容组成网络之间的相似性,建立微电铸体系等效电路模型,体系中影响电沉积的主要因素是电铸液和阴极工作界面,电铸液等效为电阻 R_Ω ,阴极工作界面上主要发生法拉第过程和非法拉第过程,法拉第过程与阴极电沉积量直接相关,用阻抗 Z_f 表示,非法拉第过程主要包括离子吸附和脱附等,用双电层电容 C_d 表示。微电铸体系的等效电路如图 1(a)所示。根据目前的研究,法拉第阻抗可以进一步用两种方法等效表示,一种是电阻 R_s 和电容 C_s 串联,另一种是电荷转移电阻 R_{ct} 和表示物质传递的阻抗 Z_w 即 Warburg 阻抗相串联^[7-8]。



(a) 微电铸体系的等效电路

(a) Equivalent circuit of micro-electroforming system



(b) 法拉第阻抗的等效方式 (c) 法拉第阻抗的等效方式

(b) Equivalent circuit of Faraday impedance (c) Equivalent circuit of Faraday impedance

图 1 等效电路

Fig. 1 Equivalent circuits

在图 1(b) 法拉第阻抗等效方式中, R_s 和 C_s :

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}, \quad (1)$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}}, \quad (2)$$

其中 $\sigma = \frac{1}{nFA\sqrt{2}}(\frac{\beta_0}{D_0^{1/2}} - \frac{\beta_R}{D_R^{1/2}})$, n 为金属离子的价电子数, F 为法拉第常数, β_0 和 β_R 是与电极反应的动力学性质有关的参数, D_0 和 D_R 为体系氧化物和还原物的扩散系数。

图 1(a) 微电铸体系的等效电路阻抗 Z :

$$Z = R_\Omega + \frac{(1/j\omega C_d) \times (R_s + 1/j\omega C_s)}{1/j\omega C_d + R_s + 1/j\omega C_s}$$

$$R_\Omega + \frac{R_s}{(C_d/C_s + 1)^2 + (\omega R_s C_d)^2} - j \frac{(\omega C_d R_s^2)/\omega C_d + (C_d/C_s + 1)/\omega C_s}{(C_d/C_s + 1)^2 + (\omega R_s C_d)^2} \quad (3)$$

将式(1)、(2)代入式(3), 可得 Z 的实部 Z_{Re} 和虚部 Z_{IM} :

$$Z_{Re} = R_\Omega + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (4)$$

$$Z_{IM} = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2} (C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (5)$$

在频率足够高时, ω 趋近于极大, 从式(4)、(5)得到:

$$Z_{Re} = R_\Omega + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega C_d R_{ct})^2} \quad (6)$$

$$Z_{IM} = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + (\omega C_d R_{ct})^2} \quad (7)$$

此时阻抗 Z 中实部 Z_{Re} 和虚部 Z_{IM} 的关系为:

$$(Z_{Re} - R_\Omega - \frac{R_{ct}}{2})^2 + Z_{IM}^2 = (\frac{R_{ct}}{2})^2 \quad (8)$$

因此, 在高频区域, 虚部 Z_{IM} 相对于实部 Z_{Re} 的交流阻抗图应是一个中心在 $(R_\Omega + R_{ct}/2, 0)$, 半径为 $R_{ct}/2$ 的圆形。

3 实验研究

3.1 实验电铸液

微电铸是通过金属电沉积制取非硅材料微结构的过程, 具有极高的复制精度和优良的物理机械性能, 目前微电铸镍的电铸液主要有瓦特型和氨基磺酸盐两种。实验选用沉积速度较快, 能得到低应力铸层的氨基磺酸盐。微电铸镍结构的电铸液组分见表 1, 其中硼酸是满意的缓冲剂, 可防止在镍沉积过程中由于析氢所引起的 pH 值急剧变化, 氯化镍的存在有助于阳极镍的溶解^[9]。

表 1 微电铸镍结构电铸液的组分

Tab.1 Solution composition of micro-electroforming Ni structure

| 电铸液组分 | 大小 (g/L) |
|---|----------|
| 氨基磺酸镍 $[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ | 550 |
| 氯化镍 $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ | 10 |
| 硼酸 (H_3BO_3) | 35 |

3.2 实验条件

使用 CHI660C 型电化学工作站测量微电铸体系的交流阻抗, 正弦交流电压频率在 100 Hz 以上时, 测量电压和电流计算阻抗, 在 10 Hz 间隔范围内采样 12 个点。在 100 Hz 以下, 仅测量电流, 实验提供的正弦电压可看作是精确的。交流阻抗法研究微电铸电极过程的实验装置如图 2 所示, 采用三电极系统, 工作电极(阴极)为有 SU-8 胶模图形的镍基板, 辅助电极(阳极)为大面积的纯镍板, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电铸液水浴以保持温度恒定, 电铸液经过滤泵、控制阀等形成循环, 参比电极鲁金毛细管贴近阴极表面, 极间距离保持在 5 mm。

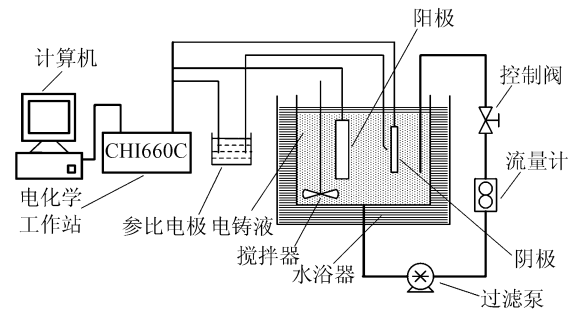


图 2 交流阻抗法研究微电铸电极过程的实验装置图

Fig. 2 Schematic of micro-electroforming electrode process equipment studied by AC impedance method

3.3 工艺路线

微电铸是在表面处理过的镍基板上直接电铸得到镍结构, 这种工艺的优点是在金属基板上小面积沉积镍, 电沉积镍金属量小, 易于控制微电铸镍结构的质量, 提高工艺效率。微电铸镍结构工艺路线主要由四步组成^[10-12]:

(1) 涂覆 SU-8 镍基板上用甩胶机旋转涂覆 SU-8;

(2) 光刻 用紫外光对 SU-8 曝光, 显影液中

显影;

(3) 微电铸 在氨基磺酸镍电铸液中进行电铸;

(4) 去胶 去残余 SU-8, 得到镍微结构。

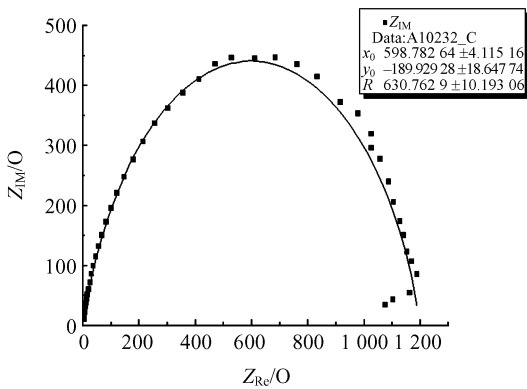
4 实验结果和分析

在 UV-LIGA 微电铸过程中, 电荷转移在阴极镍基板和电铸液界面上发生法拉第过程, 阴极电流引起的沉积量与所通过的电量成正比, 同时界面上存在没有电荷转移的非法拉第过程, 如电铸液中溶剂化离子的吸附和脱附、界面结构受电势或电铸液组分的影响等。应用交流阻抗法研究微电铸体系的电极过程, 就是根据抽象出的体系等效电路, 定量地描述在一定条件下电极过程的阻抗、电阻和电抗等电参数, 揭示电极反应过程的规律。

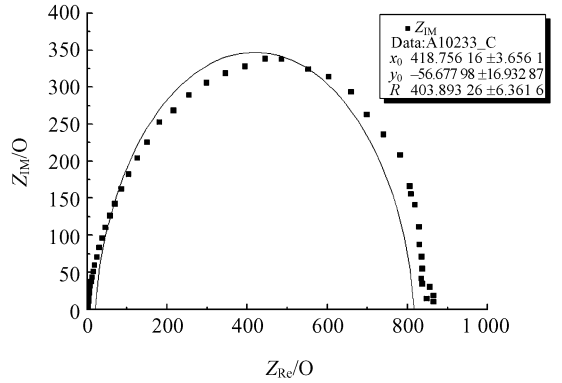
4.1 无整平剂微电铸体系

4.1.1 交流阻抗图

图 3 是微电铸体系中不加整平剂情况下在一定频率范围内的交流阻抗数据, 用 Origin6.0 软件进行曲线拟合。在无搅拌情况下, 交流阻抗曲线出现了一个半圆形, 这是以电荷传递极化为主的反应过程, 而电荷传递过程控制是良好电沉积的必要条件。在有搅拌时, 交流阻抗在对应频率下较无搅拌时小, 这时体系仍受电荷传递过程控制。



(a) 无搅拌
(a) Without agitation



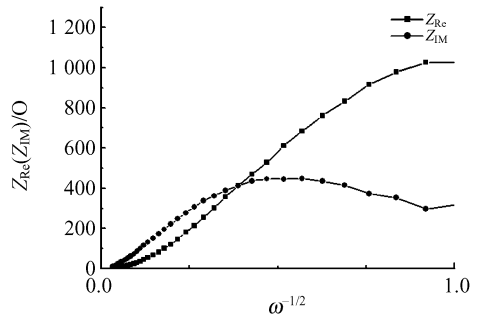
(b) 有搅拌
(b) With agitation

图 3 无整平剂交流阻抗图

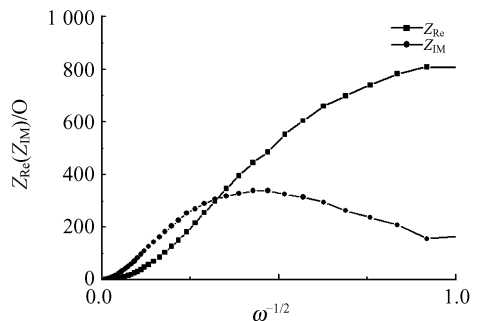
Fig. 3 AC impedances chart without leveling agent

4.1.2 电阻电抗频率响应

图 4 为体系无整平剂时的电阻电抗频率响应。在高频区, 交流阻抗中电抗的成分占优, 根据



(a) 无搅拌
(a) Without agitation



(b) 有搅拌
(b) With agitation

图 4 无整平剂电阻电抗频率响应

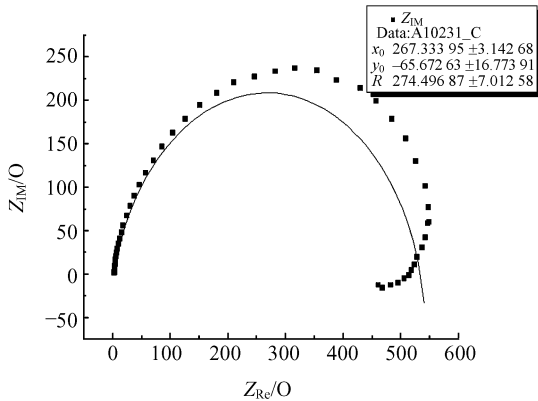
Fig. 4 Resistance reactance frequency responses without leveling agent

微电铸体系的等效电路,体系阻抗中的电抗部分所做的是无功功率,即这部分功率只与体系电源进行能量交换,而对阴极镍金属电沉积不做贡献,应该采取措施尽量减小电抗对体系的影响。无搅拌情况下频率 $\omega^{-1/2} < 0.388$ 时,体系阻抗中电抗大于电阻,阴极电流效率较低; $\omega^{-1/2} > 0.388$ 时,体系阻抗中电抗小于电阻,阴极电流效率较高。有搅拌时频率 $\omega^{-1/2} < 0.352$ 时,体系阻抗中电抗大于电阻,阴极电流效率较低; $\omega^{-1/2} > 0.352$ 时,体系阻抗中电抗小于电阻,阴极电流效率较高。比较无搅拌和有搅拌时的电阻电抗频率响应,加搅拌时体系的电阻电抗均小于无搅拌对应频率的值。在搅拌情况下,电抗对体系的影响减小,体系加搅拌可明显提高阴极电流效率。

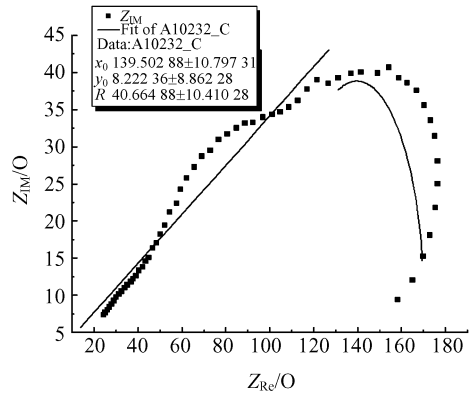
4.2 有整平剂微电铸体系

4.2.1 交流阻抗图

加入一定数量整平剂十二烷基硫酸钠(SDS)的微电铸体系交流阻抗图如图 5,与无整平剂无搅拌、有搅拌的交流阻抗曲线相比,在对应频率下的阻抗减小,电荷转移电阻 R_{ct} 有所减小。无搅拌时阴极电沉积受电荷传递过程控制有所加剧。在有搅拌情况下交流阻抗进一步下降,曲线在低频区是半圆,高频区出现一条与实轴成 45° 近似线段,加入整平剂使低频区交流阻抗减小,微电铸体系仍受电荷传递过程控制,在高频区受电荷传递过程和传质扩散过程联合控制,受扩散控制的整平剂吸附于阴极的凸处,能够阻止该处沉积反应的进行,从而收到使电铸层粗糙度降低的效果。



(a)无搅拌
(a) Without agitation



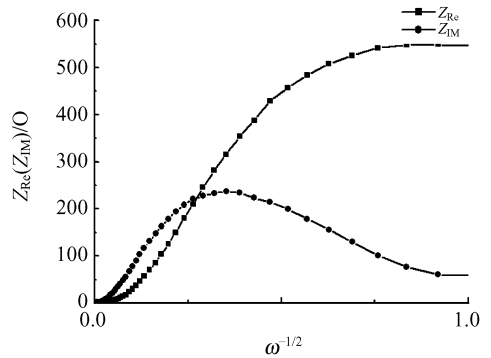
(b)有搅拌
(b) With agitation

图 5 有整平剂交流阻抗图

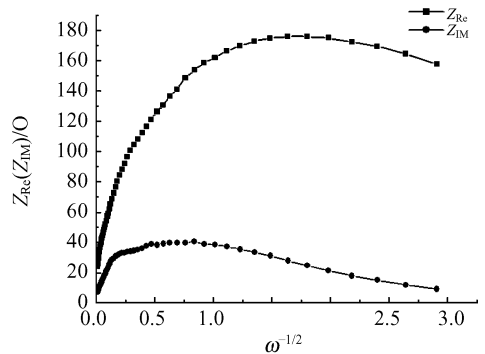
Fig. 5 AC impedance charts with leveling agent

4.2.2 电阻电抗频率响应

加入整平剂的电阻电抗频率响应如图 6 所



(a)无搅拌
(a) Without agitation



(b)有搅拌
(b) With agitation

图 6 有整平剂电阻电抗频率响应

Fig. 6 Resistance reactance frequency responses with leveling agent

示。无搅拌的情况下,在低频区,阻抗中电阻远大于电抗,在高频区电抗大于电阻,与图 4 无搅拌电阻电抗频率响应相比较,整平剂减小了微电铸体系等效阻抗中的电阻和电抗,但电阻、电抗随频率的变化趋势仍与图 4 相同。搅拌能有效降低交流阻抗中的电抗大小,加入整平剂有搅拌时,无论在低频区还是高频区,微电铸体系阻抗中的电阻大于电抗,阴极电沉积效率提高,能够保证得到致密、均匀的镍微结构。

4.3 体系动力学参数

在微电铸体系交流阻抗测量中,正弦量扰动的幅值很小($\eta \leq 10$ mV),电化学极化基本处在线性区,引起的电荷转移电阻为^[13]:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0}, \quad (9)$$

i_0 为交换电流,由式(8)可知在高频区域体系交流阻抗虚部 Z_{IM} 对实部 Z_{Re} 的交流阻抗呈圆形,通过对交流阻抗图中数据进行圆形曲线拟合,得到圆半径即为 $R_{ct}/2$ 。根据式(9)计算出体系不同操作条件下的交换电流密度 j_0 ,见表 2。

表 2 微电铸体系不同操作条件下的交换电流密度 j_0

Tab.2 Exchange current density under different operation conditions

| 操作条件 | 无整平剂 | | 有整平剂 | |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| | 无搅拌 | 有搅拌 | 无搅拌 | 有搅拌 |
| $R_a/2(\Omega)$ | 630.76 | 403.89 | 274.50 | 40.66 |
| $j_0(A/dm^2)$ | 1.10×10^{-2} | 1.72×10^{-2} | 2.53×10^{-2} | 0.171 |

交换电流密度 j_0 是衡量电极反应过程动力学的重要参数,可以认为是电荷在电极反应界面

交换的“无功电流”,是在活化过程中没有大量能量损失的情况下,体系释放净电流能力的量度。对于给定电铸液组分的微电铸体系,交换电流密度变大,微电铸体系动力学特性中可逆程度较大。从表 2 看出,有搅拌、加入整平剂均可使交换电流密度 j_0 增加,此时体系如果受电荷传递过程和传质扩散过程联合控制,有利于金属在阴极电沉积。

5 结 论

交流阻抗法是研究微电铸电极过程的有效工具,经过实验和分析计算,得到了微电铸体系不同操作条件下的交换电流密度 j_0 ,在有搅拌和加入最佳量整平剂十二烷基硫酸钠(SDS)的情况下最大,大小为 $0.171 A/dm^2$ 。通过体系的电阻电抗频率响应,证实了微电铸体系加搅拌可以减小交流阻抗中的电抗值,提高阴极镍金属电沉积的效率,其实质是工作界面的吸附离子去溶剂化速度加快,变成吸附原子,使双电层电容减小,在微电铸工艺中加搅拌对阴极金属电沉积是有益的。

微电铸体系中加入整平剂能够降低体系等效电路的阻抗,用交流阻抗法能够辅助确定微电铸体系中整平剂工艺参数,在实验中得到整平剂十二烷基硫酸钠(SDS)的最佳加入量为 $3 g/L$ 。利用实验结果,按照微电铸工艺路线,在实验室中已得到表面光滑、铸层致密和高度均匀的镍微结构,其轮廓算术平均偏差 R_a 为 $35 nm$;轮廓最大高度 R_y 为 $191 nm$ 。

参考文献:

- [1] SPEARING S M. Materials issues in MEMS[J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 179-196.
- [2] MALEKA C K, SAILE V. Applications of LIGA technology to precision manufacturing of high aspect ratio micro-components and-systems: a review[J]. *Microelectronics Journal*, 2004, 35: 131-143.
- [3] 李淑娟,吴一辉,宣明. 电磁式微流体动态混合器的动力学数值模拟[J]. *光学 精密工程*, 2005, 13(2):127-134.
LI SH X, WU Y H, XUAN M. Dynamic numerical simulation of a electromagnetic microfluidic active mixer[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(2):127-134. (in Chinese)
- [4] 王会香,陈立国,孙立宁,等. 生物显微切割微操作仪的设计与研制[J]. *光学 精密工程*, 2006, 14(3):416-421.
WANG H X, CHEN L G, SUN L N, et al.. Design of micromanipulation instrument for bio-microdissection[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(3):416-421. (in Chinese)
- [5] SCHULTZE J W, TSAKOV V. Electrochemical microsystem technologys: from fundamental research to technical systems[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 3605-3627.

- [6] BUDEVSKI E, STAIKOV G. Electrocrystallization nucleation and growth phenomena[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2559-2574.
- [7] 阿伦. J. 巴德, 拉里. R. 福克拉. 电化学方法原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
BARD A J, FAUKNER L R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [8] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
CAO CH N, ZHANG J Q. *Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy*[M]. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese)
- [9] TAN Y J, LIM K Y. Understanding and improving the uniformity of electrodeposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 167: 255-262.
- [10] 肖日松, 杜立群, 刘冲, 等. 基于 MEMS 技术的微型模具制作工艺研究[J]. 高技术通讯, 2006, 16: 368-371.
XIAO R S, DU L Q, LIU CH, *et al.*. Research on fabrication of micro-mould based on MEMS technology[J]. *High Tehcnology*, 2006, 16: 368-371. (in Chinese)
- [11] 赵明丽, 黄琴, 张玮, 等. 悬臂梁阀单腔压电泵设计方法研究[J]. 光学 精密工程, 2006, 14(4): 607-611.
ZHAO M L, HUANG Q, ZHANG W, *et al.*. Investigation on design method of single chamber piezoelectric pump with cantilever valve [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(4): 607-611. (in Chinese)
- [12] HORMES J, GÖTTERT J, LIAN K, *et al.*. Materials for LIGA and LIGA-based microsystems[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 199: 332-341.
- [13] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
ZHA Q X. *Introduction of Electrode Kinetics Process*[M]. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese)

作者简介: 邵力耕(1970—), 男, 甘肃定西人, 博士研究生, 主要研究方向为微机电系统与 UV-LIGA 技术. E-mail: shaolg@djtu.edu.cn