

文章编号 1004-924X(2021)10-2432-12

微移液管探针结构读写的环境湿度控制方法

廖晓波^{1,2}, 庄健^{1*}, 程磊¹, 杨九林², 郑强强¹

(1. 西安交通大学机械工程学院, 陕西西安 710049;

2. 西南科技大学制造学院, 制造过程测试技术教育部重点实验室, 四川绵阳 621010)

摘要: 为了克服环境湿度变化对微移液管探针结构读写稳定性的不利影响, 本文首先设计了一种混合室和工作室的双气室结构, 在工作室的内置隔板上均匀分布小孔形成均匀的微气流, 确保工作室湿度均匀并减小对工作点气流扰动的影响。然后, 通过数值模拟验证了设置混合室和工作室双气室结构的合理性, 且以小于 $0.06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 流速对工作室进行双侧充气时, 对工作点的气流扰动小于 $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。制作实物并实验表明, 该系统能够在 5 分钟内将工作室的湿度控制在给定值(环境温度 25°C), 且相对湿度的稳态误差为 2.59%; 通过控制环境湿度, 对比不同湿度条件下微移液管探针电沉积(写)结构质量和扫描(读)成像质量, 发现该环境湿度控制方法能够满足微移液管探针微纳读写的工作要求。该方法对提高基于移液管探针微结构制造和检测的稳定性和可靠性具有重要的现实意义。

关键词: 微移液管探针制造与检测; 微环境湿度控制; 数值仿真优化

中图分类号: TH871; TP399 文献标识码: A doi: 10.37188/OPE.20212910.2432

Environmental humidity control method for structural reading and writing based on micropipette probe

LIAO Xiao-bo^{1,2}, ZHUANG Jian^{1*}, CHENG Lei¹, YANG Jiu-lin², ZHENG Qiang-qiang¹

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Manufacturing Science and Engineering, Key Laboratory of Testing Technology for Manufacturing Process, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

* Corresponding author, E-mail: zhuangjian@mail.xjtu.edu.cn

Abstract: To overcome the adverse effects of environmental humidity changes on structural reading and writing using a micropipette probe, this study designs a double air chamber structure with mixing and working chambers, and evenly distributes the air flow holes in the partitioning in the work chamber to form a uniform micro air flow. The purpose of these designs is to ensure uniform humidity in the micro-nano processing area of the working chamber and reduce the impact of air flow disturbance on the micro-nano working area. Then, the rationality of the double-air chamber structure with mixing and working compartments was verified by numerical simulation. When the working chamber is inflated on both sides with a flow rate of less than $0.06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, airflow disturbance at the working point is less than $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Experiments using homemade experimental equipment demonstrated that the system can maintain the humidity of the working

收稿日期: 2021-04-07; 修订日期: 2021-06-24.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 51375363); 四川省科技厅创业人才资助项目(No. 2020JDRC0072)

chamber at a given value (ambient temperature 25°C) for a duration of 5 min, with a steady-state error in relative humidity of 2.59%. Comparing the micropipette probe electrodeposition (write) structure quality and scanning (read) imaging quality at different humidities revealed that the environmental humidity control method can meet the work requirements of micropipette probe micro-nano reading and writing. Therefore, the microenvironment humidity control method has important practical significance for improving the stability and reliability of micropipette-based probe micro structure manufacturing and detection.

Key words: micro-pipette manufacturing and detection; micro-environment humidity control; numerical simulation optimization

1 引 言

近年来,电沉积方法因具有材料应用领域宽、条件限制少、组织-形貌-性能协同可控、成型结构自由等优点受到国内外研究者的广泛关注^[1-2];在微纳制造领域,以半月形液滴限制电化学沉积^[3-6](Meniscus Confined Electrodeposition, MCED)结构最为简单。但是由于探针尖端的半月形液滴具有较大面积体积比,当其暴露在干燥空气中时,表面水分的快速蒸发会引起沉积速度不稳定,且液滴表面离子浓度大于中心浓度,进而造成局部溶液浓度梯度和电势的变化^[7-8]。同时,蒸发会驱动溶液内部形成对流,这极大地影响了液滴内部金属阳离子的浓度分布,进而影响了沉积结构的形态和密度,形成不规则的边缘结构沉积^[9]。在MCED微纳沉积过程中,在较高的相对湿度下,由于蒸发速率降低导致补充到电解质-沉积界面的铜离子量减少,铜沉积速率明显减小。然而,在较低的相对湿度下,电沉积过程中极易造成微移液管堵塞^[10-12],因此环境湿度的控制对提高MCED的稳定性和可靠性均具有重要意义。在MCED微环境湿度控制方法上,Hu提出设计一种大的手套箱^[13],将所有设备放置于手套箱内,这种方法存在致命缺点。首先,由于手套箱体积较大,系统湿度控制存在较大滞后,很难在短时间内将湿度控制在给定的数值上;其次,在大体积的手套箱内很难保证区域湿度均匀;再者,将所有的微位移执行机构和电气控制系统放置于手套箱内,会大大减少设备的使用寿命。基于此,Hu又提出只将微纳制造区域进行封闭形成封闭区域,通过微控制针阀控制气流速度来控制区域内的局部湿度,但并未给出实际的

控制方法和效果^[13]。Soheil Daryadel在基于微移液管局部脉冲电沉积的方法进行纳米单晶结构制备过程中,欲将湿度控制在60%,其通过柔性塑料袋将空间进行密封,用以保证局部区域湿度^[14],这种方法比较简易,难以做到精确和可靠控制。

基于微移液管探针液滴限制的扫描电化学池显微镜(Scanning Electrochemical Cell Microscopy, SECCM)是由英国华威大学的Unwin教授在扫描探针接触方法(Scanning Micropipette Contact Method, SMCM)的基础上首先提出来的^[15-16]。其通过探针尖端的微液滴和样本表面接触后电流变化来定位探针与样品表面的相对位置,并将测量范围控制在探针开口直径大小的区域内,测量时避免了样品表面周边区域带来的干扰,真正地实现了样品的原位、局部高分辨率形貌同步电化学活性的测量^[17-19]。Unwin教授在采用SECCM进行形貌成像和电化学实验过程中,将样品放置在一个加湿槽中,在样品周围使用饱和氯化钾溶液作为护壕,以确保移液管探针末端的蒸发最小。这种方法虽然保证了气流对探针尖端的小液滴的扰动最小,但是其湿度控制的均匀性和准确性长时间很难保证^[16]。Maxwell等人在利用扫描探针显微镜测量相对湿度对测量样品刚度的影响时,将干空气吹入去离子水,然后控制以不同的流速进入腔室,形成所需的湿度环境^[19]。Stukalov等人采用原子力显微镜研究环境湿度对样品表面性能的影响,提出构建微气室结构,通过干燥和湿润的氮气比例混合来控制相对湿度^[20]。以上方法均能形成所需的湿度环境,但是,对气室内气流扰动并未做出考虑,因此并不适合移液管扫描探针读写操作的应用。西安交

通大学庄健团队在 SECCM 进行形貌扫描和电化学实验过程中发现,空气湿度太小,探针尖端的微液滴容易结晶,影响实验的正常进行^[21],也进行过类似湿度控制处理。

本文在总结和分析现有微环境湿度结构及其控制方法的基础上,提出采用双气室的结构,控制湿空气和干空气的流量在混合气室内进行混合,配合风扇产生的强制对流,保证气室的空气湿度快速混合均匀。其次,在工作气室中设计双层的气室结构,最大限度的减小了气流对微探针尖端液滴的扰动。

2 微环境湿度控制系统结构组成

微环境湿度控制系统主要由混合气室和工作气室组成,如图 1 所示。其构成双气室结构,其

中混合气室通过气泵 A 向湿空气发生器内部充入一定流量的空气,空气经过液体内部后溢出生成湿空气,湿空气通过管道注入混合室;气泵 B 将通过空气干燥管后的干空气充入混合气室。为了保证混合的均匀性和快速性,在混合室内部设置风扇搅动形成强制对流保证混合均匀性;通过控制气泵 A 和气泵 B 的转速来调节混合气室干、湿空气的流量配比,最终达到预设的湿度值。在工作室内,为了保证充入气流对工作室上部沉积工作区内的微液滴气流扰动最小且相对湿度均匀,设置隔板将工作气室分为上室和下室。当微流量泵以一定流速泵入混合气室内已混合达到预设湿度的湿空气时,首先在工作气室下室进行缓冲,当下室内充满气体后,通过隔板小孔溢出进入上室。

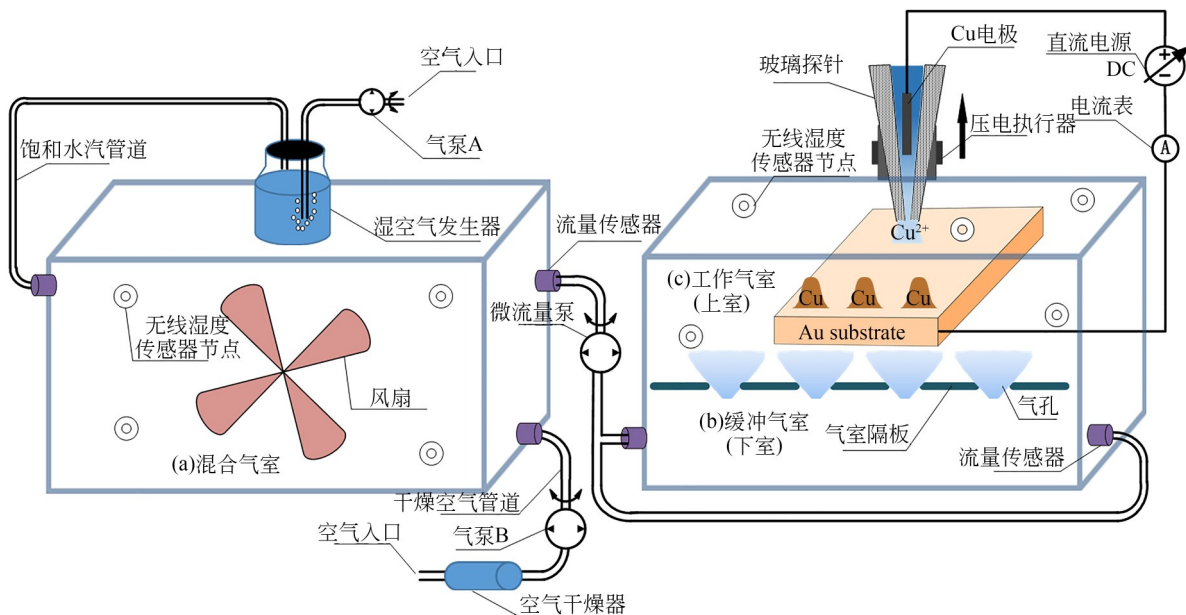


图 1 双气室结构微环境湿度控制系统原理

Fig. 1 Schematic of micro-environment humidity control system with double buffer structure

3 工作气室数值仿真

3.1 几何模型构建

本文首先对工作室充入干湿空气进行混合时相对湿度均匀性进行了仿真。结合团队现有的微纳加工与检测平台的结构空间限制,设计的

工作气室的二维结构的关键尺寸如图 2(a)所示,其中 D_1 为顶端开口直径 10 mm,主要用于将微移液管探针插入工作气室进行结构读写; D_2 为左右两端对称的湿空气入口,其直径为 4 mm; L_1 为用于放置基底电极的基底托板宽度,其边长为 10 mm,气室隔板开孔 L_2 为 4 mm,隔板距离底部

H_1 为 20 mm,四周壁厚和隔板厚度 D_3 均为 2 mm。为了便于仿真结果观察,本文设置了三个观察点,分别为沉积工作点(红色标识点,20 mm,21.2 mm)及其附近邻域点左上角(黑色标识点,15.5 mm,23 mm),右下角(白色标识点,24.5

mm,21.2 mm),本文采用多物理场有限元分析软件 COMSOL 对系统进行数值模拟,网格划分采用物理场(湍流、空气中水分输送、水分流动)控制网格,单元大小为常规,图 2(b)为对工作气室结构进行的网格剖分结果。

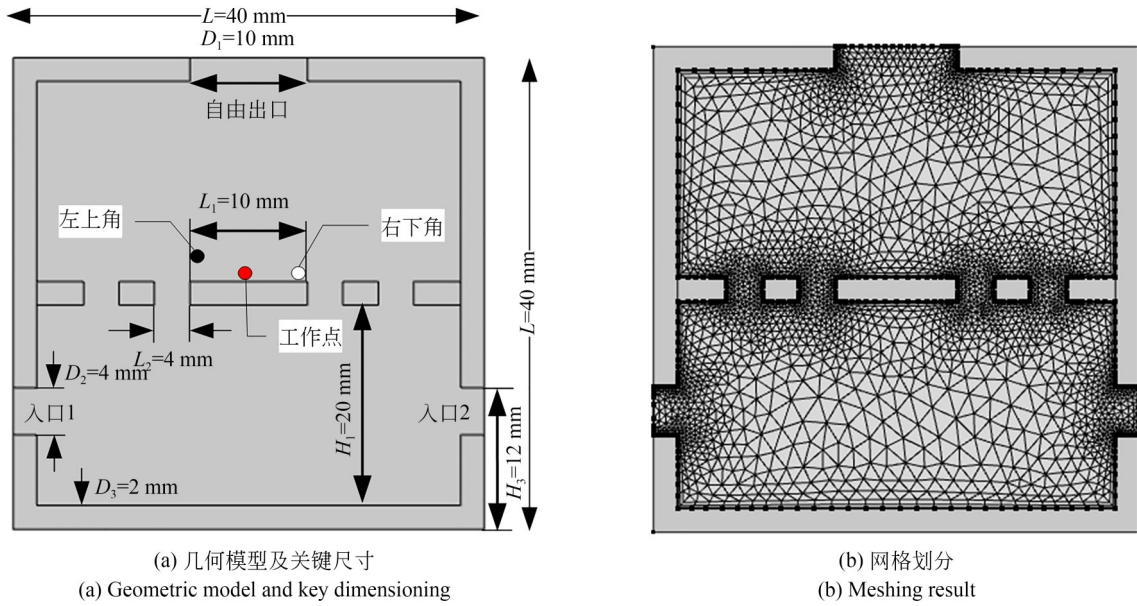


图 2 几何模型尺寸及其网格剖分

Fig. 2 Geometric model size and mesh division

3.2 物理场数学模型

设计结构采用有机玻璃进行加工,厚度为 2 mm,本文假设环境温度在一定时间内不变,对工作气室的湿度影响很小,因此本文物理场选择湍流场和空气中的水分输送作为研究的物理场,多物理场耦合为水分流动。

3.2.1 湍流场数学模型

工作气室内通过隔板将气室分为上室和下室,气流进入气室后流场将存在不规则变化,流场选用低雷诺数“ $k-\epsilon$ ”模型,且包含重力条件,其稳态的数学模型可描述为^[22]:

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left[-pI + (\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T) \right] + F + \rho g, \quad (1)$$

$$\rho \nabla \cdot (u) = 0, \quad (2)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)_k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla_k \right] + P_k - \rho \epsilon, \quad (3)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)_\epsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla_\epsilon \right] + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{k} P_k -$$

$$C_{\epsilon 2} \rho \frac{\epsilon^2}{k} f_\epsilon(\rho, \mu, k, \epsilon, I_w), \epsilon = \epsilon p, \quad (4)$$

$$\nabla G \cdot \nabla G + \rho_w G (\nabla \cdot \nabla G) = (1 + 2\sigma_w) G^4,$$

$$l_w = \frac{1}{G} - \frac{l_{ref}}{2}, \quad (5)$$

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} f_\mu(\rho, \mu, k, \epsilon, l_w), \quad (6)$$

$$P_k = \mu_T [\nabla u : (\nabla u + (\nabla u)^T)]. \quad (7)$$

其中: ρ 为密度, u 为速度, p 为压力, g 为重力常数, I 为单位矩阵, μ 为流体动力粘度, T 为温度, F 为体积力矢量, k 为场动能, G 为壁距离倒数, $\epsilon = \epsilon p$ 为流场耗散率, l_{ref} 为参考长度, l_w 为湍流长度, C 为热容量, f_ϵ, f_μ 分别为耗散函数和动力连续函数, $\sigma_k, C_{\epsilon 1}, C_{\epsilon 2}, \sigma_w$ 为经验常数。

3.2.2 水分输送的数学模型

由于相对湿度与水分的相变有关,也与工作气室的扩散有关,为此,进行空气中水分输送仿

真分析,其瞬态数学模型为^[23]:

$$M_v \frac{\delta C_v}{\delta t} + M_v u \cdot \nabla C_v + \nabla \cdot g = G, \quad (8)$$

$$g = -M_v D \nabla C_v, \quad (9)$$

$$C_v = \varnothing C_{sat}, \quad (10)$$

其中: M_v 为蒸汽质量, C_v 为蒸汽浓度, D 为扩散系数, C_{sat} 为饱和蒸汽浓度, \varnothing 为孔隙率。

3.3 边界条件设置

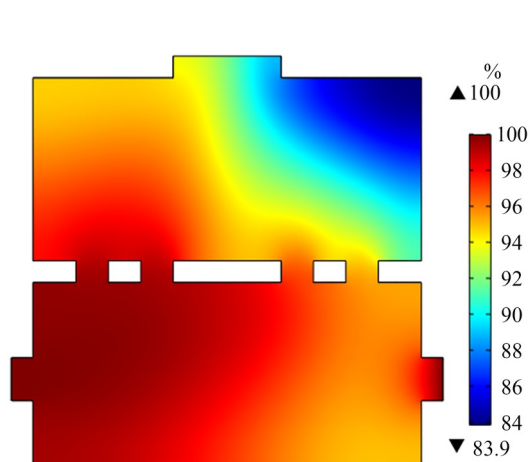
如图 2(a)所示,设定环境温度 25 °C,工作室初始压力为 0,初始流速设置为 0,设置湍流场气流从工作气室入口 1,入口 2 流入,流速设置为 v_m (参数化扫描范围为 0.01~0.1 m·s⁻¹),通过自由出口流出;空气中的水分输送设置湿空气的扩散速度为 2.6×10^{-5} m²·s⁻¹,工作气室内的初始相对湿度设定为 0.2,湿空气从入口 1,入口 2 流

入,从自由出口流出。

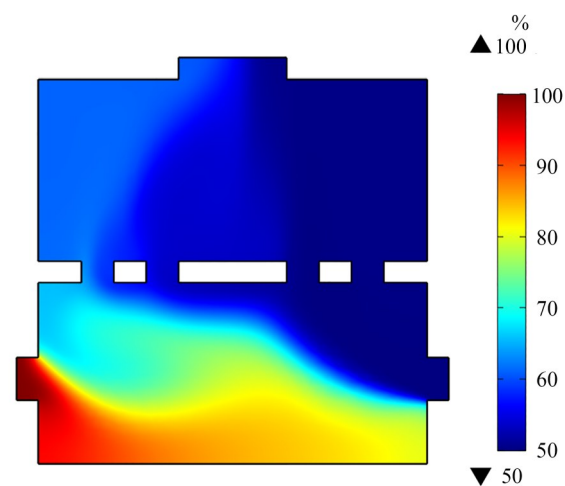
3.4 仿真结果讨论

3.4.1 单/双侧充气速度对相对湿度稳态值的影响

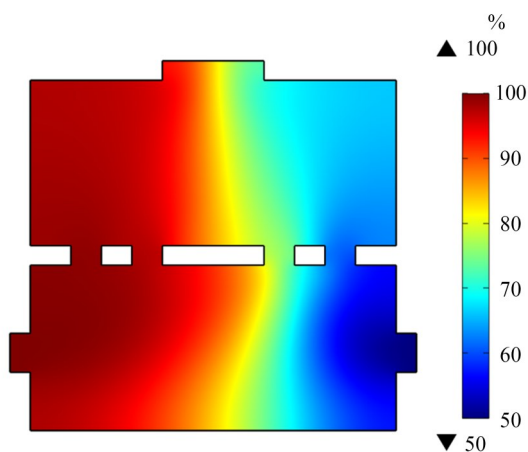
仿真条件:充入气体相对湿度 100%,气室初始湿度 20%,图 3(a)为单侧 0.05 m·s⁻¹ 流速充入相对湿度 100% 的湿空气,达到稳态后的相对湿度云图,从云图可以看出,单侧充气相对湿度分布最大最小值相差 16.1%。图 3(b)和 3(c)为双侧充气,左侧相对湿度为 100%,右侧相对湿度 50%,充入气体速度相同和不同时稳态后的相对湿度分布云图,从图 3(b)中可以看出,当达到稳态后,相对湿度存在上下分布不均匀现象。图 3(c)存在相对湿度左右明显不均匀的现象。图 3(d)为双侧充气速度和相对湿度相同时的相对湿



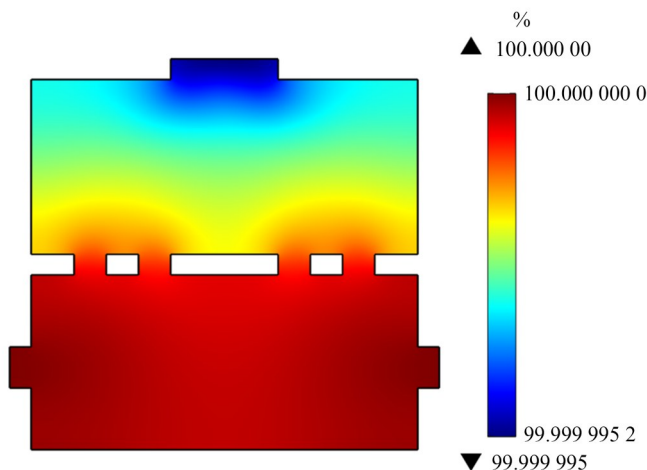
(a) 单侧 0.05 m·s⁻¹, 湿度 100%
(a) Unilateral 0.05 m·s⁻¹, humidity, 100%



(b) 双侧 0.05 m·s⁻¹, 湿度, 左 100%, 右 50%
(b) Bilateral 0.05 m·s⁻¹, humidity, left 100%, right 50%



(c) 左 0.05 m·s⁻¹, 右 0.025 m·s⁻¹, 湿度, 左 100%, 右 50%
(c) Left 0.05 m·s⁻¹, humidity 100%, Right 0.025 m·s⁻¹, humidity 50%



(d) 双侧 0.05 m·s⁻¹, 湿度 100%
(d) Bilateral 0.05 m·s⁻¹, humidity, 100%

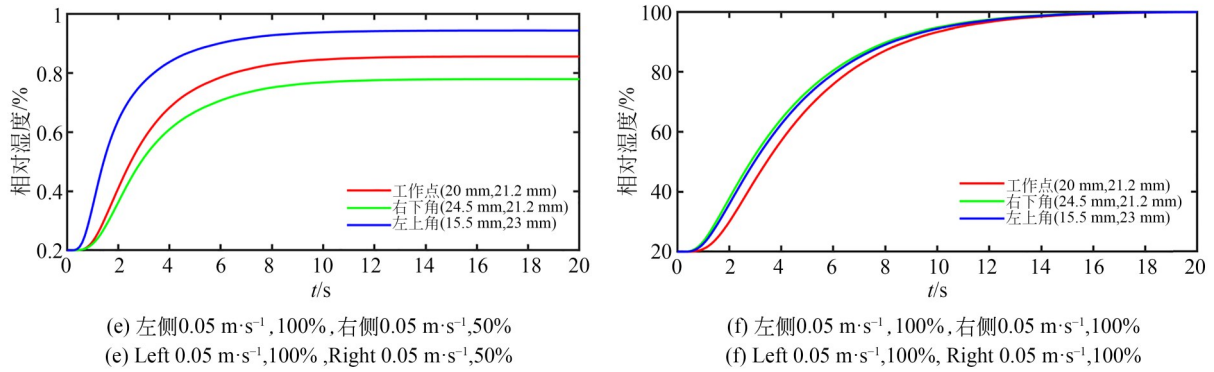


图 3 单/双侧充气稳态湿度云图及其工作邻域湿度变化曲线
Fig. 3 Single/bilateral inflation steady-state humidity cloud chart and relative humidity curve

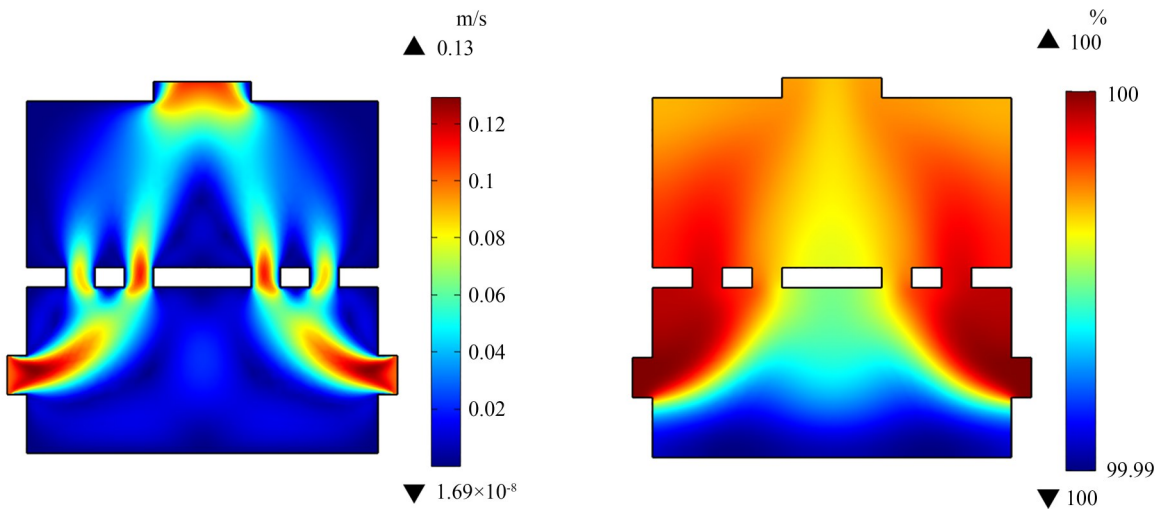
度云图,从图中可以看出,稳态后相对湿度最大最小之间相差可以忽略。

图 3(e)为图 3(b)在工作室混合时,工作及其邻域点的相对湿度随时间变化曲线,从 3 条曲线可以看出,沉积点邻域内湿度分布不均匀,上升速度明显不一致。图 3(f)为图 3(d)向工作室充入时,工作及其邻域点的相对湿度随时间变化曲线,从图中可以看出,工作及其邻域点的相对湿度随时间变化基本一致(相对湿度均可达到 100%)。因此,通过仿真可以得出:(1)采用单侧充气进行工作室湿度设定,存在分布不均匀现象,而采用双侧充气且充入湿空气相对湿度相同时,工作点及其邻域内相对湿度均匀,且都能达

到设定值;(2)欲获得给定湿度且分布较为均匀的沉积湿度环境,通过直接在工作室进行干湿空气混合不能达到均匀湿度要求,系统设置混合室进行混合是必要的。

3.4.2 充入湿空气流速的界定

图 4(a)和 4(b)分别为充气速度为 $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,在 10 s 时刻的速度云图和相对湿度云图,可以看出,沉积工作点速度扰动较小,相对湿度分布均匀。图 4(c)是工作点及其邻域内两点的湿度变化曲线,在其邻域内相对湿度差异较小。另外,在双侧充气,速度相同的条件下,其稳态的相对湿度可以达到预设的相对湿度 100%。



(a) 充气速度 $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,10 s时刻的速度云图
(a) Flow rate $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, velocity nephogram at 10 s

(b) 充气速度 $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,相对湿度100%,10 s时刻湿度云图
(b) Flow rate $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, humidity 100%,humidity nephogram at 10 s

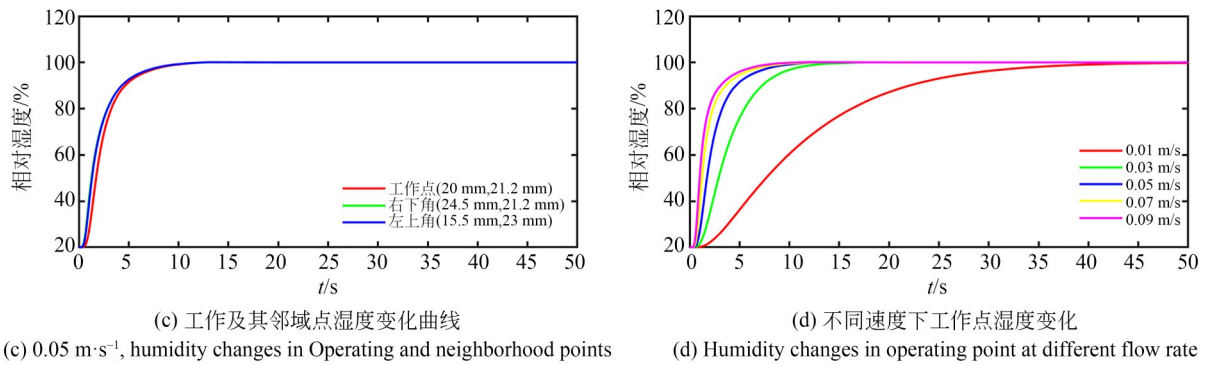


图 4 $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 10 s 时刻的速度和相对湿度云图及其工作邻域点湿度变化
Fig. 4 $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, speed and relative humidity cloud at 10 s and relative humidity curve

图 4(d) 是双侧速度相等, 不同速度下充气时, 相对湿度随时间变化曲线, 从图中可以看出, 虽然充气速度越快, 最终达到稳态的时间越短, 但是其对沉积点的速度扰动必定越大, 因此, 本文仿真了在速度由 $0.01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (实验流量计限制) 条件下速度对沉积工作点的扰动大小; 从图 5(a) 可以看出, 在 $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的充气速度下, 左上角速度扰动达到了 $0.025 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (蓝色曲

线), 然而, 在隔板中心工作点处扰动速度则相对较小 (红色曲线); 图 5(b) 为工作点的速度扰动曲线, 在 $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度下, 扰动速度达到 $150 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由于是微纳制造系统, 速度扰动将会对微纳加工的结构和检测精度造成影响, 因此, 本文以工作点速度扰动为 $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 为限定条件, 通过图 5(b) 可以看出, 充气速度不能大于 $0.06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

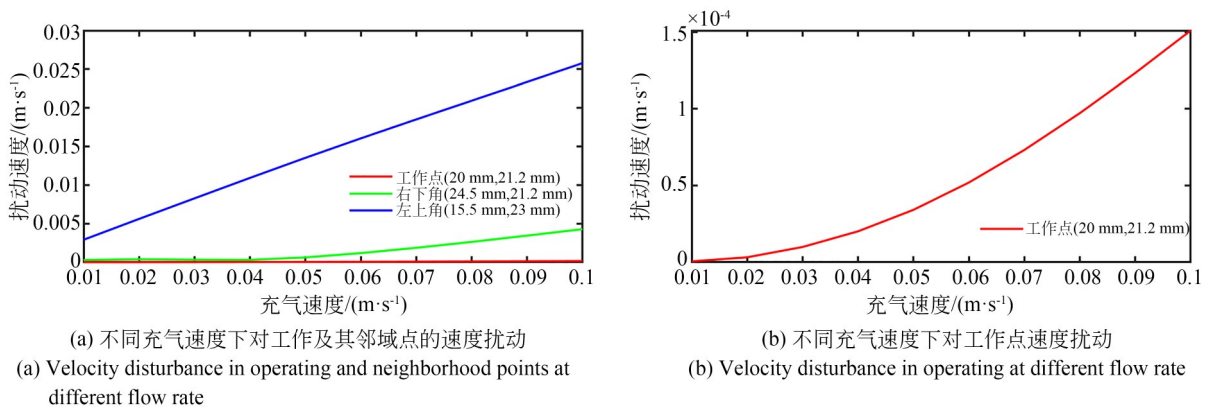


图 5 双侧充气速度对工作邻域点速度扰动的影响

Fig. 5 Influence of bilateral inflation rate on operating neighborhood points velocity disturbance

4 实验结果与讨论

4.1 实验平台搭建

图 6(a) 是自制的微环境控制平台, 选择 STM32F103 为主控制器, 控制系统首先将混合室的相对湿度作为控制目标, 调节流量泵的速度调节干、湿空气在混合室进行混合, 控制混合室

内湿度为预设的湿度; 流量计用于观测流入混合室和工作室的气体的流速; 图 6(b) 为自主设计的混合室。图 6(d) 是选用 SHT35 自制的无线湿度传感器采集单元和微纳检测与制造的工作室 (湿度范围 $0\sim 100\% \text{ RH}$, 精度 $1.5\% \text{ RH}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时); 温度范围, $-40 \text{ }^\circ\text{C}\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$, 精度 $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 转换时间, 20 ms)。图 6(c) 为自主搭建的微移液管探针

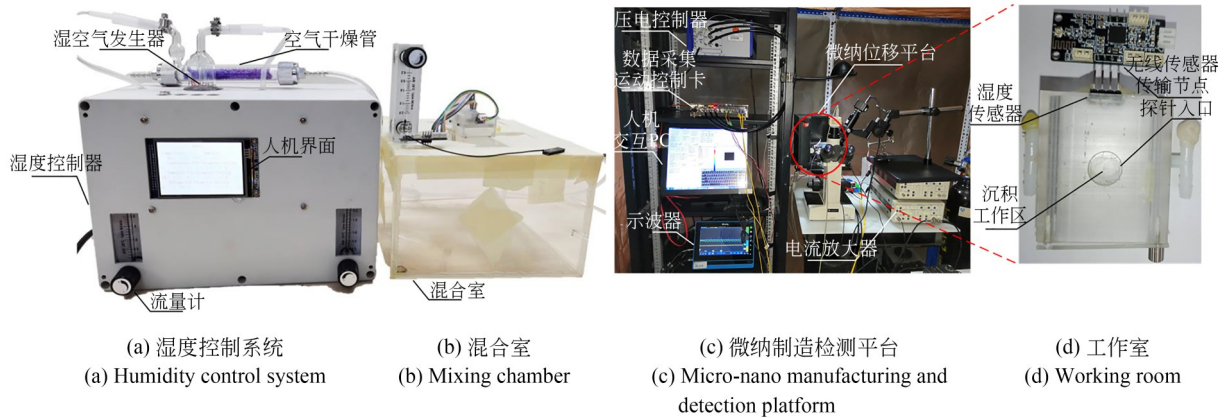


图 6 系统实物图

Fig. 6 System physical map

微纳制造与检测系统,系统硬件主要由前置电荷放大器(美国 Stanford Research 公司生产,型号 SR570)、X/Y/Z 压电陶瓷(德国 Physik Instruments 公司生产,X/Y 压电陶瓷型号 P-621. 2CL, Z 向压电陶瓷型号 P-621. ZCL)、X/Y/Z 微电机、纳米微探针、控制电路板、上位机软件、Ag/AgCl 电极、以及直流偏置电源等构成。核心数据采集

和控制板是基于 FPGA 芯片自主设计实现,主要由 XILINX SPARTAN-6 芯片、16 位高精度 AD 和 DA、串口通讯模块和电源模块等组成^[24]。实验使用的微探针是由 NARISHIGE 公司的 PC-100 拉管机制备而成。探针选用 Sutter 公司生产的外径 1.0 mm、内径 0.58 mm、长度 10 cm 的硼硅酸盐毛细管。实验过程中通过设置参数,控制

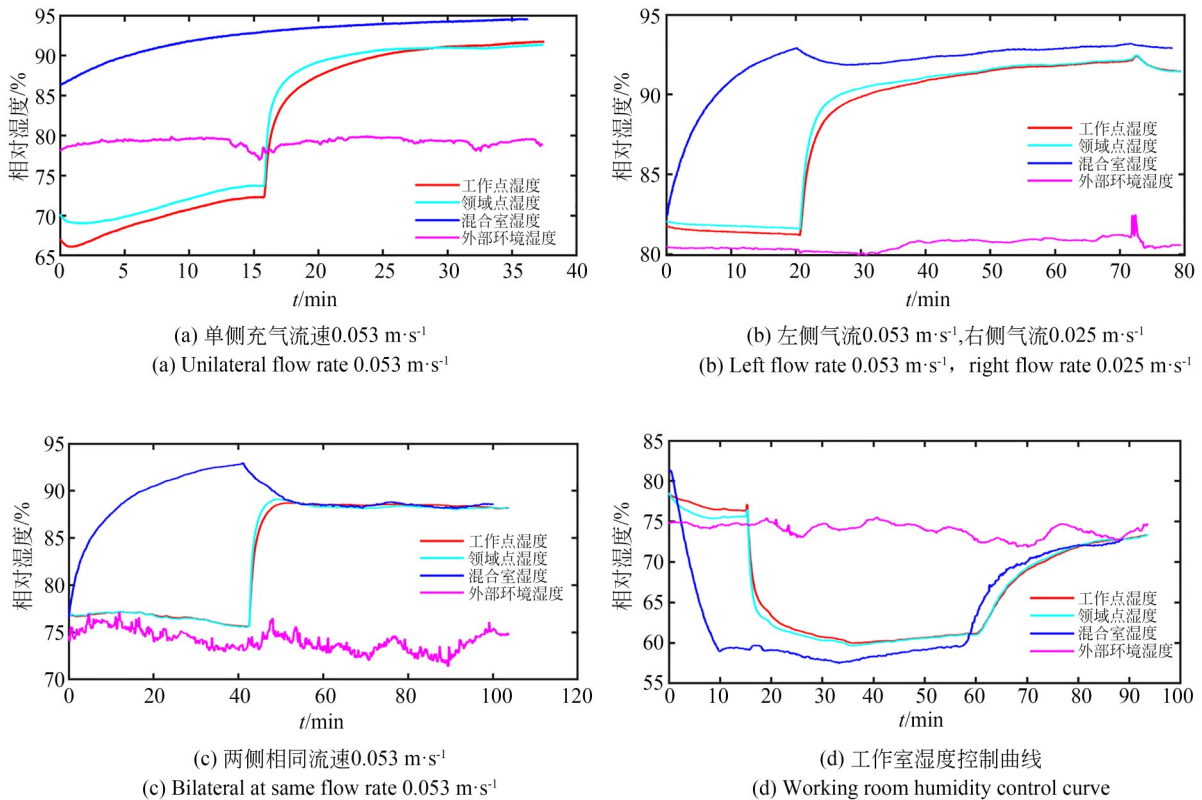


图 7 相对湿度控制曲线

Fig. 7 Control curve of relative humidity

的微探针开口半径直径约为 $1\ \mu\text{m}$; 在采用 SECCM 进行扫描时采用的是溶液由 $1\ \text{mM FcMeOH}$ 和 $0.1\ \text{M KCL}$ 组成; 进行 MCED 沉积制造时采用的是 $0.05\ \text{ML}$ 的 CuSO_4 水溶液。

4.2 相对湿度控制实验

为了评判控制系统的性能, 本文以控制系统中的稳态误差(稳定性)和上升时间(快速性)为指标对系统的性能进行评判。图 7 中红色线表示工作点处湿度随时间变化曲线, 青色线表示工作邻域点处湿度随时间变化曲线, 蓝色线表示混合室湿度变化曲线, 粉色线表示室外空气湿度变化曲线。对比图 7(a)(单侧充气, 流速 $0.053\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 和图 7(b)(双侧充气, 左侧 $0.053\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 右侧 $0.025\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 发现, 当系统稳定后, 工作室湿度和混合室湿度均存在一定的稳态误差; 充气流量越大, 稳态误差越小, 上升时间越短, 其影响规律如表 1 所示, 可以看出随着充气流量不断增加, 工作室相对湿度稳态误差从 8.22% 降低到 6.2% , 上升时间从 10.5 分钟下降到 8.3 分钟。

图 7(c) 为两侧同时充气(流速均为 $0.053\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 时的湿度变化曲线。从图中可以看出, 在 40 分钟时刻, 开启微流量泵阀门向工作室充气, 混合室相对湿度有明显下降的趋势, 最终工作室和混合室保持一致; 图 7(d) 为设定不同的相对湿度稳定点的控制效果图, 从图中可以看出, 在 18 分钟时刻混合室湿度调节到设定值(相对湿度 60%) 后, 打开工作室的阀门以流速 ($0.053\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 向工作室充气, 可以在 5 分钟内将工作室湿度调节到给定值。在保持向工作室充气阀门开启的状态下,

在 58 分钟时刻调节混合室湿度为 70% , 双侧流速相同 ($0.053\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 工作室的相对湿度能够较好的跟随混合室湿度变化。如表 1 所示, 相比不同流速, 左右相同流速下, 工作室相对湿度的上升时间从 8.3 分钟下降到 4.9 分钟, 稳态误差从 6.2% 降低到 2.59% 。

表 1 不同流速下工作室相对湿度控制结果

Tab.1 Control results of relative humidity at different flow rates

	稳态误差	上升时间(分钟) (工作点/邻域点)
单侧流速 ($0.053\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	8.22%	$10.5/8.5$
双侧流速 ($0.053\sim 0.025\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	6.2%	$8.3/7.6$
双侧同流速 ($0.053\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	2.59%	$4.9/4.5$

4.3 相对湿度对扫描质量和沉积质量的影响

4.3.1 相对湿度对扫描过程的影响

图 8(a) 为扫描样本光学显微镜图像, 样本采用飞秒激光在铜箔上加工的凸台结构, 凸台边长为 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$, 间距为 $5\ \mu\text{m}$, 高度为 $1.5\ \mu\text{m}$ 。图 8(b) 和图 8(c) 为不同湿度条件下利用 SECCM 进行结构形貌扫描的结果, 在环境湿度为 80% 时, 能够较好对结构形貌进行完整成像。而在环境湿度为 50% 的条件下采用 SECCM 进行形貌成像, 扫描进行过程中, 探针尖端出现了结晶异变, 影响了扫描正常完成。

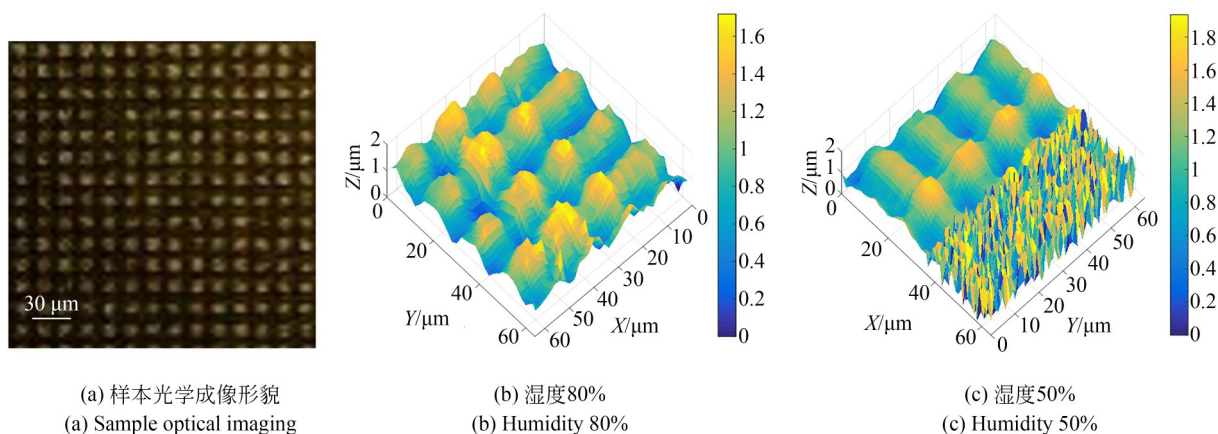


图 8 不同环境湿度下扫描成像结果

Fig. 8 Scanning imaging results under different environmental humidity

4.3.2 相对湿度对沉积速度的影响

MCED 实质是沉积物质原子堆积,在 MCED 过程中,已有关于湿度对 MCED 沉积速度和质量影响的文献^[9-10],其沉积速度根据法拉第公式^[8]

$$V_m = 4iM/nF\rho\pi D_w^2, \quad (11)$$

其中: i 表示电流, M 表示金属原子的摩尔质量, n 表示金属离子还原成原子需要的电子个数, F 表示法拉第常数, ρ 表示金属的密度, D_w 表示沉积线的宽度。因此,根据检测的法拉第电流大小可以测算其生长速度,其不同湿度条件下沉积速度如表 2 所示。从表 2 可以看出,随着湿度不断升高,法拉第电流不断减小,生长速度也随之降低。

4.3.3 相对湿度对沉积质量的影响

图 9 是在不同相对湿度下采用 MCED 方法进行微纳结构沉积后探针尖端状态。图 10 是在不同湿度下微纳沉积结构的 SEM 图。实验选用如图 9(a)所示的探针,其尖端开口约为 $1\ \mu\text{m}$;图 9(b)为在相对湿度为 38% 的环境下进行微结构

表 2 在不同的相对湿度下的沉积速度(管径约为 $1\ \mu\text{m}$, $0.05\ \text{ML}\ \text{CuSO}_4$ 溶液,电极电压 $0.05\ \text{V}$)

Tab.2 Deposition speed at different relative humidity (probe tip diameter is $1\ \mu\text{m}$, $0.05\ \text{ML}\ \text{CuSO}_4$, electrode voltage $0.05\ \text{V}$)

相对湿度	38%	65%	75%	90%
生长速度/ $(\text{n}\cdot\text{ms}^{-1})$	152.3	92.1	82.5	35.2
法拉第电流/nA	4.64	3.02	1.78	0.82

沉积后探针尖端的状态,观察可以发现,相对湿度较低(38%)的情况下,探针尖端出现了明显的结晶现象,而严重影响沉积的质量。对沉积的微结构 SEM 成像,如图 10(a)所示,沉积的结构晶粒较大,沉积结构基本无法成型,且极易出现堵管现象(图 10(a)插图);在相对湿度为 55%、60% 和 65% 的条件下沉积的微结构分别如图 10(b)、10(c)和 10(d)所示,实验结果显示,该湿度环境下能够很好进行 MCED 沉积加工,沉积的结构,质地紧密,容易成型,且沉积完成后探针尖端状态良好,如图 9(c)所示。在相对湿度为 80% 时,

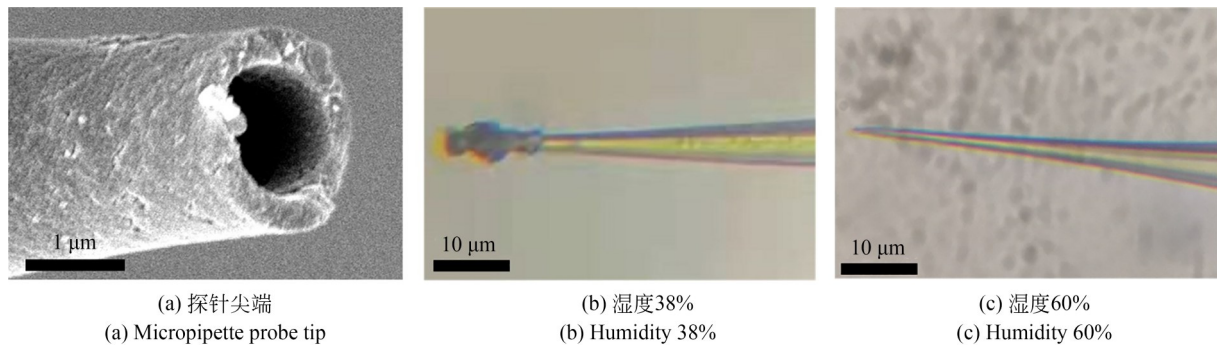


图 9 不同湿度环境下 MCED 沉积后探针状态

Fig. 9 Probe status after MCED deposition in different humidity environments

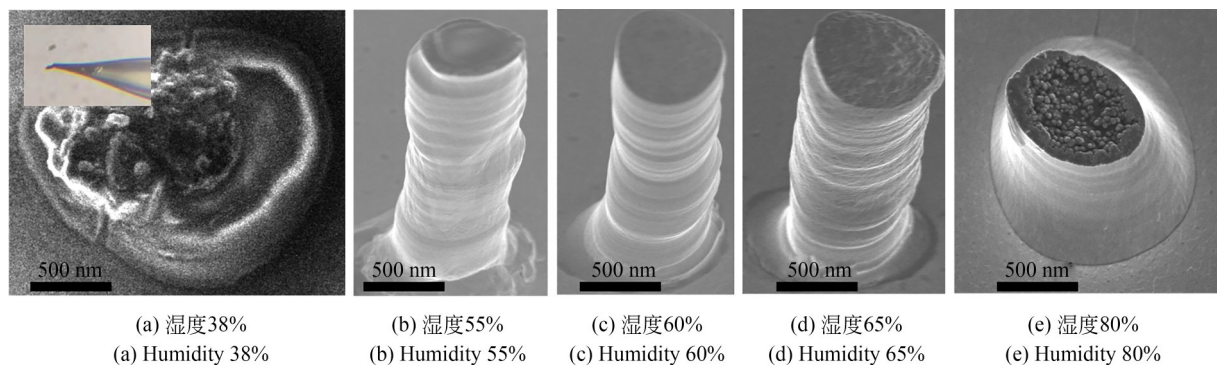


图 10 不同湿度环境下 MCED 沉积结构

Fig. 10 MCED deposition structure under different humidity environments

如图 10(e), 沉积结构表面光滑, 但是在同等时间内沉积速度过慢, 因此, 采用 MCED 进行微结构沉积时, 建议湿度控制在 60% 左右。

5 结 论

本文在设计混合室和工作室的双气室结构的基础上, 通过在工作气室内设置隔板并均匀开微孔的方法, 保证了沉积室湿度相对均匀且减小了气流对微液滴扰动的影响。通过数值有限元建模并分析验证, 欲获得给定湿度且分布较为均匀的沉积工作湿度环境, 通过直接工作室混合的方法不可行, 系统设置混合室进行混合是必要的。充气气流速度会影响相对湿度上升的快慢; 但是仿真发现, 在充气速度小于 $0.06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 气

流对微液滴位置的气流扰动速度小于 $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 对微纳加工影响较小; 自主设计环境湿度控制平台实验验证发现, 该控制方法能够在双侧同速充气条件下, 5 分钟内将工作室相对湿度的稳态误差控制在 2.59%。通过微环境湿度控制, 在不同湿度条件下进行 SECCM 扫描实验和 MCED 微结构沉积, 实验发现, 在相对湿度 80% 时, SECCM 能够完整的完成形貌成像; 相对湿度 60% 左右, 比较适合 MCED 进行稳定的微纳结构制造。

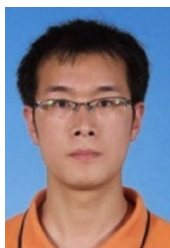
因此, 该方法的提出可以为基于微移液管微结构读写方法提供可靠和稳定的湿度环境。同时, 为其他类似的微纳操作环境湿度控制的应用, 如 Direct Ink Writing^[25]、Dip Pen Nanolithography^[26]等前沿技术也提供很好的借鉴, 必将在未来的微纳制造和检测领域中得到应用。

参考文献:

- [1] 明平美, 李欣潮, 张新民, 等. 电化学三维微沉积技术及其研究进展[J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(4): 347-359.
MING P M, LI X CH, ZHANG X M, *et al.* Research progress of electrochemical three-dimensional micro-deposition technology [J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2018, 48(4): 347-359. (in Chinese)
- [2] 张小舟, 王佩红, 刘星, 等. 电化学沉积法制备 ZnO 柔性纳米发电机[J]. 光学精密工程, 2018, 26(9): 2223-2229.
ZHANG X ZH, WANG P H, LIU X, *et al.* Fabrication of ZnO flexible nanogenerator by electrodeposition [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(9): 2223-2229. (in Chinese)
- [3] HU J, YU M F. Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds[J]. *Science*, 2010, 329(5989): 313-316.
- [4] KIM J T, SEOL S K, PYO J, *et al.* Three-dimensional writing of conducting polymer nanowire arrays by meniscus-guided polymerization [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(17): 1968-1970.
- [5] LEI Y, GAO F P, GUO J J, *et al.* Microfabrication of conductive copper patterns by meniscus-confined electrodeposition [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2018, 190(1): 164-172.
- [6] LEI Y, ZHANG X Y, XU D D, *et al.* Dynamic “scanning-mode” meniscus confined electrodeposition and micropatterning of individually addressable ultraconductive copper line arrays [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(9): 2380-2387.
- [7] YI Z, LEI Y, ZHANG X, *et al.* Ultralow flexural properties of copper microhelices fabricated via electrodeposition-based three-dimensional direct-writing technology [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(34): 12524-12532.
- [8] MORSALI S, DARYADEL S, ZHOU Z, *et al.* Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of nozzle speed and diameter [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(21): 214305.
- [9] MORSALI S, DARYADEL S, ZHOU Z, *et al.* Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of environmental humidity [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(2): 024903.
- [10] SEOL S K, KIM D, LEE S, *et al.* Electrodeposition-based 3D printing of metallic microarchitectures with controlled internal structures [J]. *Small*, 2015, 11(32): 3896-3902.
- [11] CHEN X L, LIU X H, CHILDS P, *et al.* A low cost desktop electrochemical metal 3D printer [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(10): 1700148.
- [12] LASLAU C, WILLIAMS D E, KANNAN B, *et al.* Scanned pipette techniques for the highly localized electrochemical fabrication and characterization of conducting polymer thin films, microspots, mi-

- roribbons, and nanowires [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(24): 4607-4616.
- [13] HU J. *Interfacial Physics in Meniscus-confined Electrodeposition and its Applications for Fabricating Electronic Structures*[D]. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
- [14] DARYADEL S, BEHROOZFAR A, MORSALI S R, *et al.* Localized pulsed electrodeposition process for three-dimensional printing of nanotwinned metallic nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(1): 208-214.
- [15] WILLIAMS C G, EDWARDS M A, COLLEY A L, *et al.* Scanning micropipet contact method for high-resolution imaging of electrode surface redox activity [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(7): 2486-2495.
- [16] EBEJER N, SCHNIPPERING M, COLBURN A W, *et al.* Localized high resolution electrochemistry and multifunctional imaging: scanning electrochemical cell microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(22): 9141-9145.
- [17] TAO B L, UNWIN P R, BENTLEY C L. Nanoscale variations in the electrocatalytic activity of layered transition-metal dichalcogenides [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(1): 789-798.
- [18] TAKAHASHI Y, KUMATANI A, MUNAKATA H, *et al.* Nanoscale visualization of redox activity at lithium-ion battery cathodes [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5450.
- [19] MAXWELL J M, HUSON M G. Using the scanning probe microscope to measure the effect of relative humidity on sample stiffness [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(10): 3520-3524.
- [20] STUKALOV O, MURRAY C A, JACINA A, *et al.* Relative humidity control for atomic force microscopes [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(3): 033704.
- [21] 庄健,高丙立,王志武,等. 扫描电化学池显微镜阿基米德螺旋快速扫描方法的研究[J]. 仪器仪表学报, 2019, 40(12): 175-184.
- ZHUANG J, GAO B L, WANG ZH W, *et al.* Study on the Archimedes spiral rapid scanning method for scanning electrochemical cell microscope [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2019, 40(12): 175-184. (in Chinese)
- [22] 计时鸣,马宝丽,谭大鹏. 结构化表面环境下软磨粒流的流场数值分析[J]. 光学精密工程, 2011, 19(9): 2092-2099.
- JI SH M, MA B L, TAN D P. Numerical analysis of soft abrasive flow in structured restraint flow passage [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(9): 2092-2099. (in Chinese)
- [23] 刘鹏,宋力,余志武. 不同干湿条件下混凝土表层内水分传输[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(8): 2830-2838.
- LIU P, SONG L, YU ZH W. Water transport in concrete cover under different drying-wetting conditions [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2014, 45(8): 2830-2838. (in Chinese)
- [24] 庄健,王志武,廖晓波. 应用于高速离子电导扫描成像的双压电定位平台[J]. 光学精密工程, 2020, 28(10): 2203-2214.
- ZHUANG J, WANG ZH W, LIAO X B. Dual-stage piezo nanopositioner for high-speed ion conductance microscopy imaging [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2020, 28(10): 2203-2214. (in Chinese)
- [25] LEWIS J, Direct ink writing of 3D functional materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(17): 2193-2204.
- [26] PINER, ZHU, XU, *et al.* "Dip-Pen" nanolithography [J]. *Science*, 1999, 283(5402): 661-663.

作者简介:



廖晓波(1982—),男,湖北天门人,西安交通大学机械工程博士研究生,2008年于西南科技大学获得硕士学位,现为西南科技大学制造科学与工程学院讲师,主要研究方向为微纳检测与制造,机器视觉伺服控制。E-mail:liaoxiaobo@swust.edu.cn

通讯作者:



庄健(1974—),男,江苏南通人,博士,教授,博士生导师,1999年于西安交通大学获得硕士学位,2002年于西安交通大学获得博士学位,主要研究方向为微纳测量技术、智能优化算法、机电控制系统。E-mail: zhuangjian@mail.xjtu.edu.cn