

模板微电铸工艺制备金字塔形镍纳米尖

胡亚明, 梁军生, 杨金鹤, 王大志, 王立鼎

引用本文:

胡亚明, 梁军生, 杨金鹤, 等. 模板微电铸工艺制备金字塔形镍纳米尖[J]. *光学精密工程*, 2020, 28(7): 1500–1509.

HU Ya-ming, LIANG Jun-sheng, YANG Jin-he, et al. Preparation of pyramidal Ni nano-tips using template-microelectroforming technique[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(7): 1500–1509.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/OPE.20202807.1500>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

在金属基底上制作高深宽比金属微光栅的方法

Fabrication of metal micro-grating with high aspect ratio on metal substrate

光学精密工程. 2015, 23(3): 700–707 <https://doi.org/10.3788/OPE.20152303.0700>

单晶硅各向异性湿法刻蚀的形貌控制

Morphologic control of wet anisotropic silicon etching

光学精密工程. 2016, 24(2): 350–357 <https://doi.org/10.3788/OPE.20162402.0350>

基于硅各向同性腐蚀工艺的三维曲面壳体微谐振器制备技术

Fabrication of microscale axial symmetric three-dimensional curved shell resonators based on silicon isotropic wet etching

光学精密工程. 2019, 27(6): 1293–1300 <https://doi.org/10.3788/OPE.20192706.1293>

多工位尖角电极电火花成形微尖槽结构

Micro sharp groove by EDM with multi-station shape-angle electrode

光学精密工程. 2019, 27(7): 1569–1576 <https://doi.org/10.3788/OPE.20192707.1569>

基于柔性纳米压印工艺制备中红外双层金属纳米光栅

Fabrication of bilayer metallic nano gratings in mid-infrared region based on flexible nanoimprint lithography

光学精密工程. 2017, 25(12): 3034–3040 <https://doi.org/10.3788/OPE.20172512.3034>

文章编号 1004-924X(2020)07-1500-10

模板微电铸工艺制备金字塔形镍纳米尖

胡亚明¹, 梁军生^{1,2*}, 杨金鹤^{1,3}, 王大志¹, 王立鼎^{1,2}

- (1. 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 116024;
2. 大连理工大学 精密与特种加工技术教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;
3. 海信新研发中心, 山东 青岛 266100)

摘要: 为了获得可靠的金属纳米尖的制作方法, 设计了基于模板微电铸工艺制备金字塔型纳米 Ni 尖的工艺流程并进行了实验验证。利用(100)型单晶硅的各向异性腐蚀特性在 40% 的 KOH 溶液中腐蚀以制备倒金字塔型的硅模具, 采用磁控溅射与正胶剥离工艺获得了厚度为 200 nm 的 Ni 种子层薄膜并进行金属图形化, 之后进行微电铸实验, 最后, 利用 KOH 腐蚀硅模具以释放金字塔型实体 Ni 纳米尖。实验结果表明: 利用 ICP 干法刻蚀代替 HF 酸腐蚀 SiO₂ 掩蔽窗口, 可将模具制作的相对误差降低约 9%; 金字塔型 Ni 纳米尖的底部边长尺寸约为 140 μm, 纳米尖最小曲率半径为 54 nm; 微电铸工艺复制精度约为 99%。采用微电铸工艺并结合硅片自停止刻蚀技术, 能够稳定可靠地制备出金字塔型 Ni 纳米尖, 实现了金属纳米尖的批量化制备, 从而降低了制造成本, 为纳米尖的广泛应用奠定了基础。

关键词: 纳米尖; 硅模具; 各向异性刻蚀; 微电铸; 种子层

中图分类号: TN205; TN305.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20202807.1500

Preparation of pyramidal Ni nano-tips using template-microelectroforming technique

HU Ya-ming¹, LIANG Jun-sheng^{1,2*}, YANG Jin-he^{1,3}, WANG Da-zhi¹, WANG Li-ding^{1,2}

- (1. Key Laboratory for Micro/Nano Technology and System of Liaoning Province, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
 2. Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
 3. Hisense New R & D Center, Qingdao 266100, China)
- * Corresponding author, E-mail: jsliang@dlut.edu.cn

Abstract: In order to obtain a reliable method for the fabrication of nanometer metal tips, the fabrication process for pyramidal Ni tips based on microelectroforming technology was designed and verified experimentally. First, silicon templates with inverted pyramidal pits were fabricated on (100) single crystal silicon wafers using anisotropic etching. Then, a 200 nm thick Ni thin film as seed layer was deposited onto the templates by magnetron sputtering combined with lift-off technology, followed by a Ni microelectroforming step. Finally, the pyramidal Ni nanotips were released by etching the silicon template in KOH solution. The results show that the relative error of square etch-windows on

收稿日期: 2019-12-12; **修订日期:** 2020-02-06.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51675085); 大连市科技创新基金资助项目(No. 2019JRGX042)

the silicon templates can be reduced by approximately 9% using inductively-coupled plasma dry etching instead of hydrofluoric acid etching in the patterning of the SiO₂ etch-windows. The bottom side length of the pyramidal Ni nanotip is approximately 140 μm, and the smallest radius of curvature of the nanotips is 54 nm. The replication accuracy from the templates to the nanotips reached as high as 99%. The results show that the template microelectroforming technique can be used to achieve stable and mass fabrication of Ni nanotips, which reduces the cost and lays a solid foundation for the application of metal nanotips.

Key words: nano-tips; silicon template; anisotropic etching; microelectroforming; seed layer

1 引 言

近年来,纳米尖在传感器^[1]、光学^[2]、医学^[3]等方面得到了广泛应用。目前,稳定可靠且容易控制的纳米尖制作工艺仍然面临着很多挑战。另一方面,单晶硅作为天然的各向异性半导体材料,由于其优良的机械性质及成熟的加工工艺,已经成为了微纳器件制造的首选材料^[4-5]。因此,国内外相关学者对硅基纳米尖的制备工艺展开了广泛的研究,主要包括湿法腐蚀^[6-7]和干法刻蚀^[8-9]。Resnik 等^[10]基于凸角腐蚀原理,利用 KOH、TMAH 和 HNA 腐蚀溶液分别刻蚀(100)晶向和(111)晶向的单晶硅片制备得到了纵横比为 0.5~1.2 的硅针尖;并且通过氧化锐化工艺将针尖曲率半径成功减小至 20 nm。崔岩等^[11-12]研究了掩模偏转方向对纳米尖端形貌的影响,成功地制备了四面体和八面体锥针。进一步地,他们还研究了刻蚀液的浓度,添加剂(IPA)和锐化方法对纳米尖端形貌的影响,为微悬臂梁探针的制备奠定了理论基础。随后,Han 等^[13]发现在 KOH 溶液中添加 I₂\KI 比添加 IPA 更易获得陡直的硅针(针尖顶部开口角度小至 28°)。但是在异向腐蚀工艺中硅尖的形貌容易受到实验环境变化的影响,比如刻蚀温度、腐蚀溶液浓度的变化,容易发生欠刻蚀或过刻蚀现象^[6,16]。对于各向异性腐蚀方法,后续的氧化锐化工艺常被用来进一步减小硅尖的曲率半径,这造成了工艺的繁琐同时又增加了针尖被破坏的风险。针对上述问题,Burt^[14]和 Li^[15]分别设计了三角形掩模和五边形掩模,这两种掩膜可以使尖端在腐蚀过程中具备自锐化能力,在一定程度上提高了工艺稳定性和实验效率。祝福生^[16]等提出通过优化刻蚀温度控制系统、改变槽体内刻蚀液的溢流方式以及改变刻蚀样片在

刻蚀液中的运动状态等方法,以优化湿法腐蚀设备来提高硅湿法刻蚀的均匀性。除了湿法腐蚀技术外,干法刻蚀也被尝试用来制造纳米硅尖。Zhang^[17]利用电感耦合等离子体干法刻蚀并结合 CsCl 掩模自组装技术制作出了纵横比高达 15 的纳米硅尖阵列。该方法可快速有效地应用于纳米硅尖的大面积制造。然而,由于 CsCl 自组装掩模位置和尺寸难以精确确定,该方法很难控制纳米尖的高度和位置。因此,该工艺不适用于对纳米尖的位置及高度有一定要求的场合。

综上所述,干/湿法刻蚀技术能够用来制造不同形状和具有不同深宽比的硅针以应用于微传感器、光学成像等众多场合^[1-4]。然而,这两种方法对操作条件,例如工作温度、溶液浓度、气体压力刻蚀剂成分等十分敏感,最小硅尖形成的时刻难以准确控制,以至于过刻蚀和欠腐蚀在加工程中频繁发生,刻蚀的均匀性和稳定性难以保证^[6,16]。因此,研究一种稳定可靠,容易控制的纳米尖制作工艺具有重要意义。

在微纳制造领域,模板剥离技术常用来制作具有某种尺寸和特殊结构的金属或聚合物器件,该技术主要包含三个步骤:模具制作、材料沉积和结构释放^[18]。Henzie 等^[19]通过制备倒金字塔型硅模具并结合电子束沉积工艺,制造出了带有锋利针尖的金字塔型金属纳米尖,用于贵金属的光学性质研究。随后相关学者对该技术又做了进一步研究^[20-22]。与干/湿法刻蚀技术相比,该工艺通过延长(100)硅片的自停止刻蚀时间,可精确获得具有纳米尺度尖端的金字塔型的锥坑,通过电子束沉积技术可成功复制得到纳米针尖,避免了过腐蚀和欠腐蚀现象的发生。然而,电子束沉积工艺由于复杂、昂贵,难以进一步推广,且该方法只能获得纳米级壁厚的针尖,机械强度有限,限制了金属纳米尖的应用。本文提出了基于硅模板微电铸工艺制备

金字塔型 Ni 纳米尖的方法,通过硅的各向异性湿法腐蚀制备高精度硅模具,利用微电铸工艺精确复制硅模具的形貌和尺寸,并在 KOH 溶液中腐蚀 Si 模具从而制得纳米 Ni 尖。实验结果表明,采用微电铸工艺并结合(100)硅片的各向异性腐蚀技术,能够均匀稳定地制作出金字塔型 Ni 纳米尖,为 Ni 纳米尖的大量制备和应用奠定了基础。

2 实验

在论文中,Ni 纳米尖的制作主要包含:硅模具的制作、微电铸工艺及 Ni 纳米尖释放这三个步骤。图 1 描述了 Ni 纳米尖制备的工艺流程,其中硅模具的制作步骤为图 1(a)~1(f),Ni 微电铸为图 1(g)~1(h),纳米尖释放为步骤图 1(i)。

2.1 硅模具制作

本实验采用天津市半导体研究所生产的 2 英寸 N 型(100)双面抛单晶硅片作为硅模具基板,其厚度为 $(220 \pm 10) \mu\text{m}$,电阻率为 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。硅模具制作工艺如图 1(a)~1(f)所示。首先在单晶硅片表面热生长一层厚度约为 $2.4 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 (4 英寸氧化炉,中国电子科技集团),氧化温度为 $1180 \text{ }^\circ\text{C}$,时间约为 10 h(图 1(a));其次在其上旋涂一层 BP212 正性光刻胶(北京科华微电子材料有限公司),低速 600 r/min ,9 s;高速 2400 r/min ,30 s,并置于 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 热板上前烘半小时,去除溶剂固化胶膜(图 1(b));接着利用曝光机(SUSS MA6)对 Si 片紫外曝光 45 s,将正方形掩模图形转移到光刻胶上(图 1(c));然后在 0.5% NaOH 溶液中显影,形成正方形胶膜窗口阵列,并置于 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 热板上后烘以去除残留的显影液(图 1(d));下一步利用湿法腐蚀(HF 酸缓冲液, HF: 氟化铵: 水 = 3: 6: 10)或干法刻蚀(八氟环丁烷,电感耦合等离子体干刻机 AMS100)图形化暴露的 SiO_2 ,形成正方形 SiO_2 窗口掩蔽阵列(图 1(e)),之后将硅片依次置于丙酮、乙醇和去离子水中各超声 5 min,去除表面的光刻胶膜;最后将硅片置于 $85 \text{ }^\circ\text{C}$,40% 的 KOH 溶液中,进行各向异性腐蚀(图 1(f))。为消除刻蚀过程中产生的 H_2 气泡带来的微掩模作用,整个过程中采用磁力搅拌^[6]使腐蚀均匀。模具刻蚀完毕后,再次利用丙酮、乙醇和去离子水将硅片清洗干净并用氮气吹干。

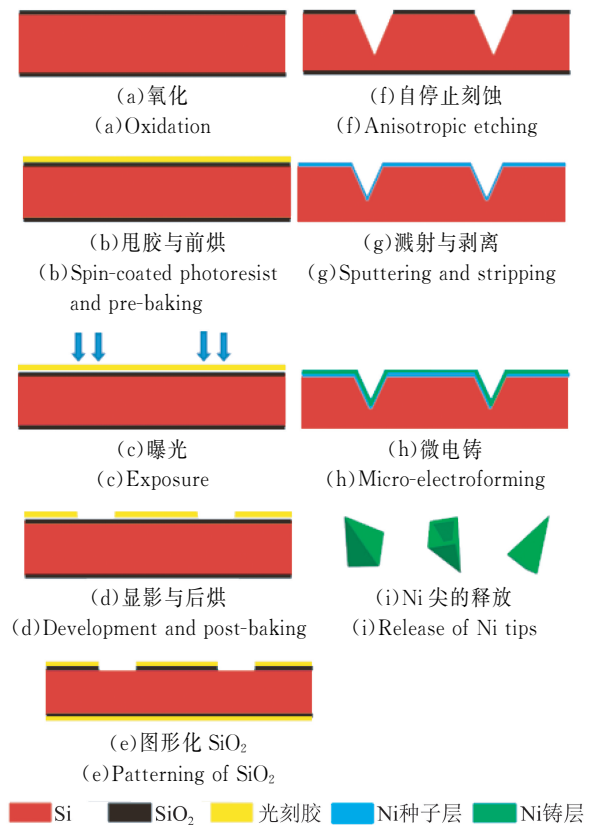


图 1 金字塔型 Ni 纳米尖的制作工艺流程

Fig. 1 Fabrication process of pyramidal Ni nanotips

2.2 Ni 纳米尖的微电铸工艺

实验采用的(100)单晶硅片的电阻率为 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$,为提高其导电性能,采用溅射与正胶剥离工艺制备了一层厚度为 200 nm 的 Ni 膜,当作微电铸的种子层。其制备过程如下:首先利用十字网格阵列掩模版,采用与上述相同的光刻工艺在硅模具表面制备一层 BP212 胶膜。接着在模具表面磁控溅射(薄膜沉积系统,LAB18)一层厚度为 200 nm 的 Ni 膜,并随即在丙酮中利用剥离工艺去除多余金属,形成相互连接的网格(图 1(g)),引导金属离子在微电铸过程中沉积在模具上以复制在模具上锥坑的形貌。然后将上述模具作为阴极与电铸电源负极相连进行电铸(图 1(h))。图 2 为微电铸装置的示意图,装置主要由脉冲电源、储液槽、阳极、阴极、恒温水浴和磁力搅拌器组成。其中,阳极为高纯镍板,可通过阳极溶解补充从电介质中取出的镍离子。同时,为了确保导电 Si 模板与电路之间的可靠连接,本文设计了专用不锈钢夹具,并将工件固定在不锈钢夹具中,构成电铸阴极。表 1 和表 2 给出了 Ni 电

铸液的基本成分及电铸条件^[23-24]。其中,硼酸作为缓冲剂能调节溶液的 PH 值,氯化镍作为阳极活化剂,可以改善溶液的分散性降低铸层应力。在电铸开始阶段采用小电流密度,使电铸金属晶粒细小保证金属层的致密性;后续增加电流密度以提高电铸速率。在电铸过程中,这里使用双槽双路精密电铸机,通过往复阴极移动和电铸液循环过滤的方式保持电铸液的均匀性,减少金属沉积层的缺陷。

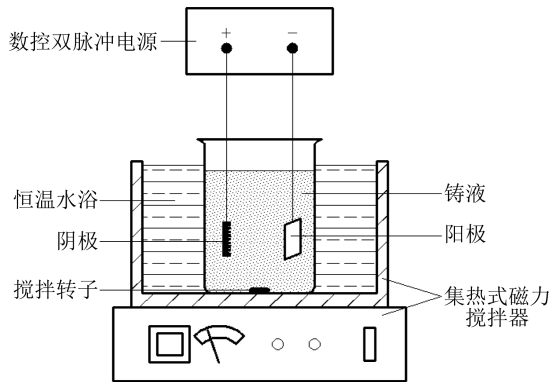


图 2 微电铸装置示意图

Fig. 2 Framework of micro-electroforming device

表 1 镍电铸液成分

Tab. 1 Solution of nickel electroforming

名称	含量/(g · L ⁻¹)
氨基磺酸镍	550
硼酸	30
氯化镍	10
润湿剂	0.1~0.3

表 2 微电铸的工作条件

Tab. 2 Conditions of micro-electroforming

名称	工艺参数
阴极电流密度/(A · dm ⁻²)	0.5~3
频率/Hz	1 000
占空比	2 : 10
pH	3.0~5.0
温度/°C	40~55

2.3 Ni 纳米尖释放

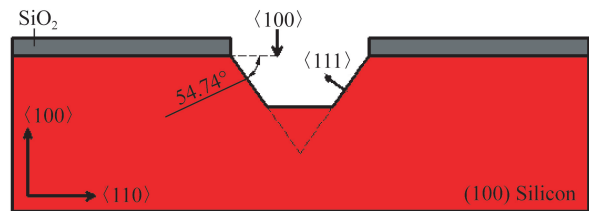
电铸完成之后,利用去离子水清洗模具 2~3 次,并用氮气吹干以去除残留的去离子水。为释

放铸层中的应力以防止金属蜷曲和剥落,将电铸后的模具在 380 °C 条件下真空退火 2 h,然后冷却至室温,以保证金字塔型 Ni 纳米尖的完整性。最后利用 KOH 溶液腐蚀 Si 模具来释放 Ni 纳米尖,如图 1(i) 所示。

3 结果和讨论

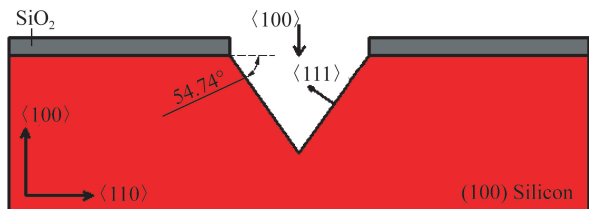
3.1 硅模具尺寸分析

在(100)单晶硅片的各向异性腐蚀过程中,(110)面的腐蚀速率最高,(111)面的腐蚀速率最低,这是由各晶面的原子密度及各原子之间的成键方式决定的^[25-26]。刻蚀的最终结果由腐蚀速率最低的晶面决定。图 3 描绘了倒金字塔型锥坑形成的过程:以正方形 SiO₂ 掩蔽窗口为例,在刻蚀开始时(100)晶面首先被腐蚀,随后在窗口边缘处暴露出与上表面成 54.74°的(111)面,随着腐蚀的进行(100)面逐渐缩小而 4 个(111)面逐渐增大,最后相交于一点形成倒金字塔型锥坑。与凸角腐蚀相比,该工艺操作简单、容易控制,不存在过刻蚀和欠腐蚀的现象,只要延长刻蚀时间便可稳定得到具有纳米尖的锥坑。



(a) 刻蚀进行中

(a) Etching is in progress



(b) 刻蚀自停止

(b) Etching stops automatically

图 3 倒金字塔型锥坑刻蚀过程

Fig. 3 Etching process of inverted pyramid pits

图 4 为刻蚀时间与锥坑刻蚀深度的关系,由图可见,刻蚀深度和刻蚀时间大体呈线性关系,拟合

直线的斜率即为刻蚀速率。在 85 °C, 40% 的 KOH 溶液中(100)晶面的刻蚀速率为 1.11 μm/min, 由此可计算出深度为 90 μm 的锥坑所需要的刻蚀时间约为 81 min。为使锥坑能够充分自停止刻蚀, 实验中将刻蚀时间延长至 100 min。在锥坑刻蚀完成后, 采用场发射扫描电镜(SUPRA55 德国)观察锥坑的刻蚀形貌, 图5(a)为倒金字塔型锥坑的整体俯视 SEM 图, 图5(b)为其底部的 SEM 放大图。由图 5(a)可以看出, 模具的俯视图中, 4 个(111)面侧壁的交线构成正方形对角线, 倒金字塔型锥坑底部汇于对角线交点上。图 5(b)为锥坑底部 120 000×倍率的 SEM 图, 可以看出锥坑的 4 个侧壁相对平整, 且经过自停止湿法刻蚀交于底部一点。

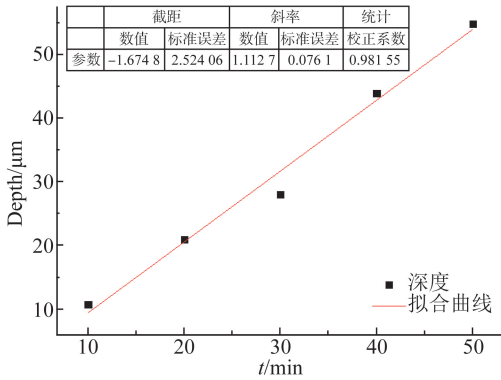


图 4 锥坑刻蚀深度与刻蚀时间的关系

Fig. 4 Fitting curve of depth and time for pyramid pits

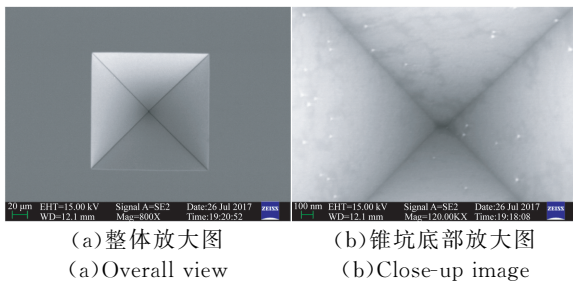


图 5 倒金字塔型锥坑的扫描电镜图

Fig. 5 Scanning electron micrographs (SEMs) of inverted pyramidal pits

为了分析模具的刻蚀精度, 这里在 SEM 视图中测量了锥坑上表面的长度和宽度。由于(100)单晶硅的自停止湿法刻蚀精度与其上 SiO₂ 图案化刻蚀窗口的制作精度密切相关, 本研究分

别对比了氢氟酸湿法刻蚀和 ICP 干法刻蚀这两种不同开窗口工艺下的硅模具上锥坑的开口尺寸。图 6 展示了采用 HF 溶液图形化 SiO₂ 掩蔽窗口后得到的锥坑 SEM 图, 图 7 为从图 6 测得的 8 组长、宽尺寸统计直方图。

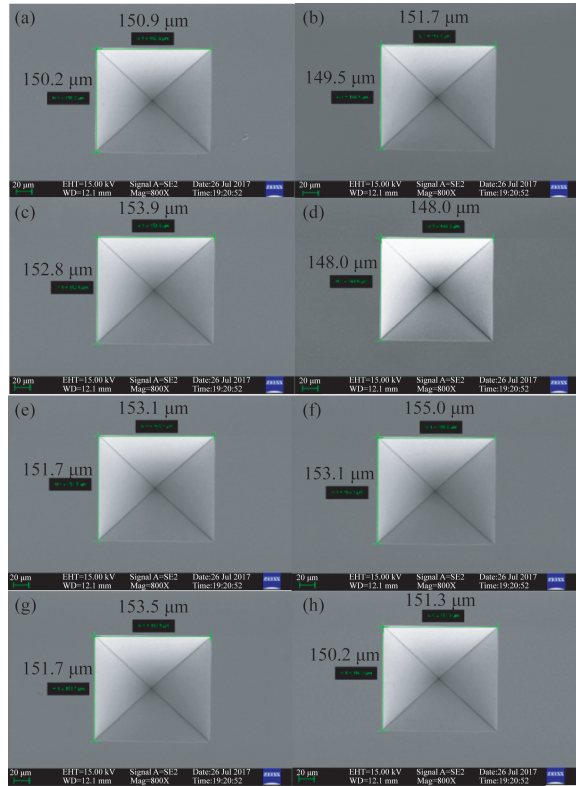


图 6 氢氟酸图案化的锥坑长/宽尺寸

Fig. 6 Length and width of statistical inverted pyramid silicon templates (HF etching of SiO₂)

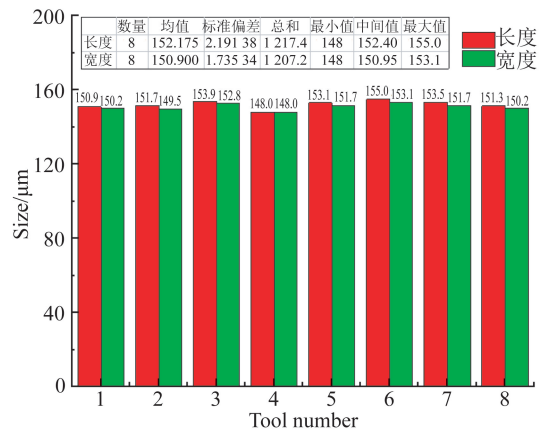


图 7 氢氟酸图案化锥坑尺寸直方图

Fig. 7 Statistical histogram of size of inverted pyramid pits (HF etching of SiO₂)

由图 7 可见,锥坑上表面的平均长度和宽度分别为 $152.175\ \mu\text{m}$ 和 $150.9\ \mu\text{m}$,与设计尺寸(正方形掩模尺寸) $128\ \mu\text{m}\times 128\ \mu\text{m}$ 相比,在自停止刻蚀中正方形窗口的长、宽双边总侧蚀量为 18.89%和 17.89%。总侧蚀量主要由 HF 溶液图形化 SiO_2 窗口的侧蚀量和单晶硅湿法刻蚀过程 SiO_2 掩膜下的侧蚀量构成。其中,以 HF 溶液流动性造成的 SiO_2 掩膜窗口的侧蚀为锥坑模具总侧蚀量的主要来源。

为进一步提高 SiO_2 锥坑掩膜窗口的制作精度,采用 ICP 干法刻蚀代替 HF 溶液图形化工艺。图 8 为采用 ICP 图案化后通过自停止湿法刻蚀获得的锥坑模具扫描电镜图,图 9 为由图 8 获得的锥坑顶部的长、宽尺寸统计直方图。可以看出,在该工艺下锥坑的长、宽的平均尺寸分别为 $140.25\ \mu\text{m}$ 和 $140.06\ \mu\text{m}$,与设计尺寸相比,总的双边侧蚀量分别为 9.57%和 9.42%,与 HF 图案化工艺相比,ICP 图案化工艺获得的锥坑模具侧蚀量小、分辨率高,尺寸误差降低了约 9%。

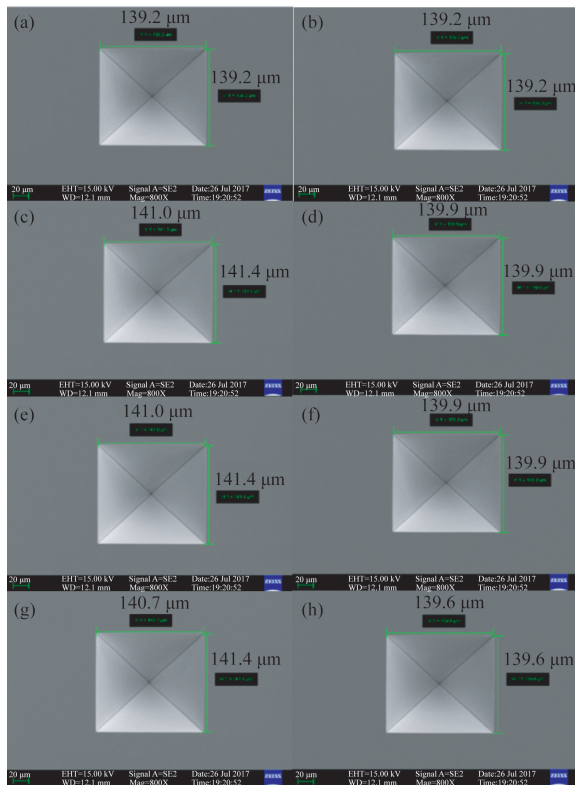


图 8 ICP 图案化的锥坑长/宽尺寸

Fig. 8 Length and width of statistical inverted pyramid silicon molds (ICP etching of SiO_2)

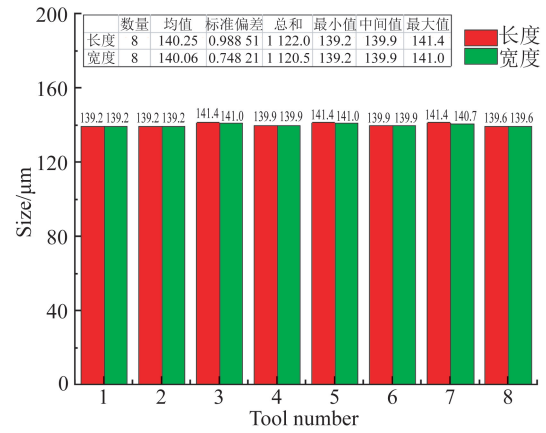


图 9 ICP 图案化锥坑尺寸直方图

Fig. 9 Statistical histogram of sizes of inverted pyramid silicon mold (dry etching of SiO_2)

3.2 硅模具表面形貌分析

在观察硅基锥坑模具形貌时,我们发现一些不明杂质颗粒散乱地分布在 Si 片表面及锥坑侧壁上,如图 10 所示。若不去除这些杂质,电铸 Ni 纳米尖的表面会出现蜂窝状缺陷,影响纳米尖的表面质量。为了分析杂质成分,采用能谱分析 (Energy Density Spectrum, EDS) 方法获得杂质的元素组成,测定结果如图 11 所示。其中, Si 峰来源于实验所用的单晶硅片本体,并包含 Ni, Fe, Cu, C 等杂质成分。表 3 列出了各元素的含量比。相关研究^[27]认为金属元素 Fe, Cu, Ni 等源于 KOH 颗粒,当 Si 片从 KOH 溶液中取出时,它们与 OH^- 反应生成颗粒沉积在硅片表面上。对于 C 元素,可以认为来自空气或实验器材上的有机杂质吸附在硅片表面上,因此保持实验环境的整洁是相当重要的。这些杂质颗粒大部分能被 H_2SO_4 去掉。

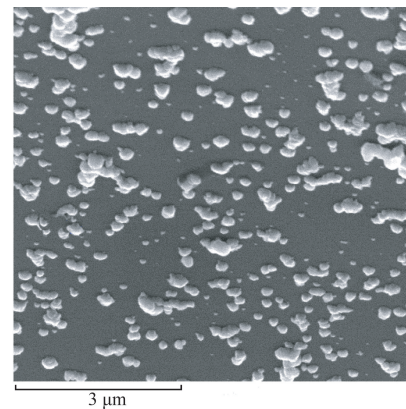


图 10 锥坑侧壁上沉积的杂质颗粒

Fig. 10 SEM image of impurity particle precipitation on sidewall of inverted pyramid pits

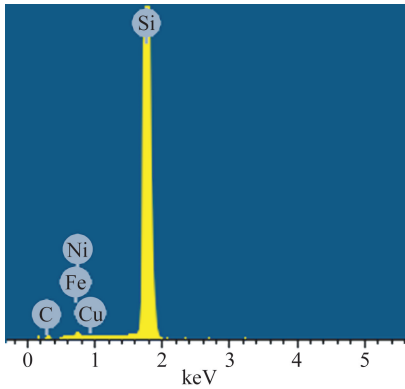


图 11 杂质颗粒的能谱分析结果

Fig. 11 Energy density spectrum of precipitated impurity particles

表 3 颗粒元素组成

Tab. 3 Elemental composition of precipitated particles

元素	重量比例/%	原子比例/%
Si	61.38	58.42
C	13.32	29.65
Fe	21.78	10.43
Cu	2.79	1.17
Ni	0.73	0.33
Total	100	100

3.3 Ni 纳米尖形貌分析

在微电铸过程中,当金属离子沉积为金属层时在铸层中会慢慢累积应力,沉积金属层越厚,应力越大,当沉积金属层间内应力大于沉积金属层与基底之间的结合力时,金属结构将被破坏,因此必须采取有效措施释放铸层中的应力。本实验中 Ni 纳米尖的厚度约为 $20 \mu\text{m}$ (小电流密度 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电铸 2 h,大电流密度 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电铸 1 h),在 380°C 的条件下真空退火 2 h,之后随炉冷却至室温。图 12(a)和 12(b)分别退火前后的 Ni 纳米尖形貌。由图 12(a)可以看出,未退火的 Ni 纳米尖表面存在 Ni 膜的蜷曲和剥落,而退火后的 Ni 纳米尖表面平整,如图 12(b)所示。因此,真空退火可有效释放铸层中的应力,保证结构的完整性。

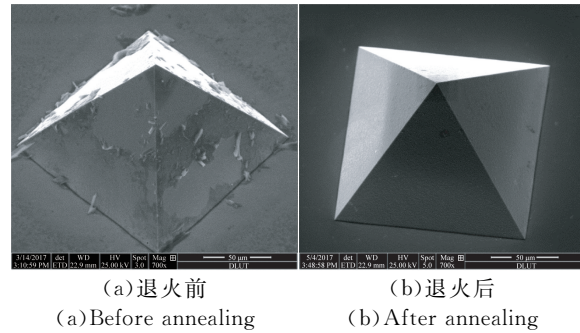


图 12 Ni 纳米尖的扫描电镜图

Fig. 12 SEM images of Ni pyramids

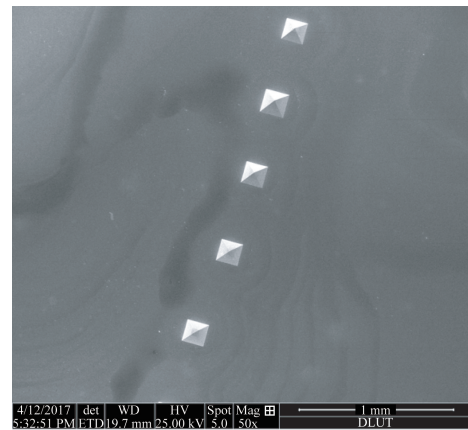


图 13 Ni 纳米尖的整体扫描电镜图像

Fig. 13 Overall SEM image of Ni nanotips

图 13 为电铸得到 Ni 纳米尖的整体扫描电镜图。在电铸实验中,通过制备不同的掩模版图形可以实现 Ni 金属尖端的大规模制备,并通过统计得到的 Ni 纳米尖以分析电铸实验的复制精度与尖端最小曲率半径。图 14 为 Ni 纳米尖的扫描电镜图,由图可以看出, Ni 纳米尖精确地复制了模板上的金字塔形状,4 个侧壁对应 4 个(111)面且相对平整,证明了微电铸工艺并结合(100)硅片的自停止刻蚀工艺制备纳米镍尖的可行性。为了分析微电铸 Ni 纳米尖对硅模板的复制精度,这里采用与分析硅模板制作精度相同的测量方法,通过 Ni 纳米尖的 SEM 图获得金字塔形 Ni 纳米尖的底部长宽尺寸,统计结果如图 15 的直方图所示。由图可见,金字塔型 Ni 纳米尖底部的场、宽尺寸的平均值分别为 $138.9 \mu\text{m}$ 和 $138.4 \mu\text{m}$,和图 8 中硅锥坑模具的长、宽尺寸 ($140.25 \mu\text{m}$ 和

140.06 μm)相比,电铸释放后图形的复制精度在长、宽方向分别达到 99.06%和 98.81%。因此,采用微电铸工艺可高精度复制出倒金字塔形硅锥坑模板的形状和尺寸。

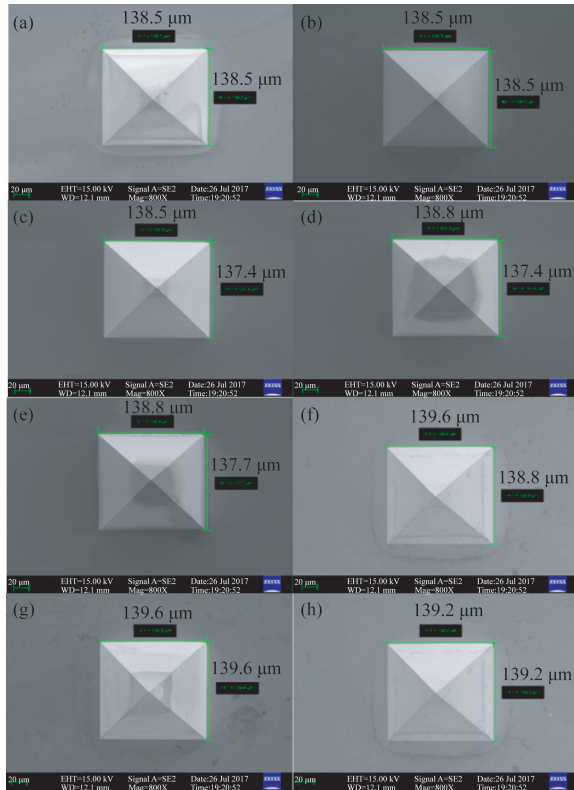


图 14 Ni 纳米尖底部的长度和宽度

Fig. 14 Length and width of bottom of Ni nanotips

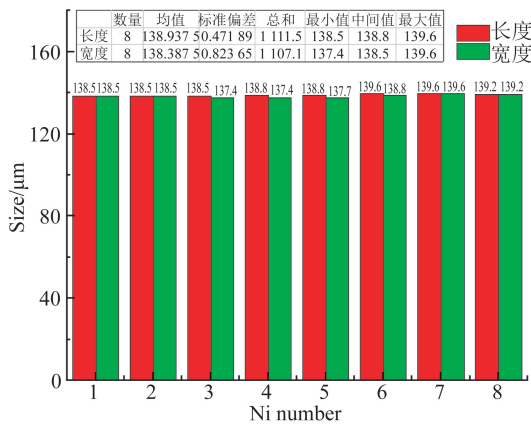
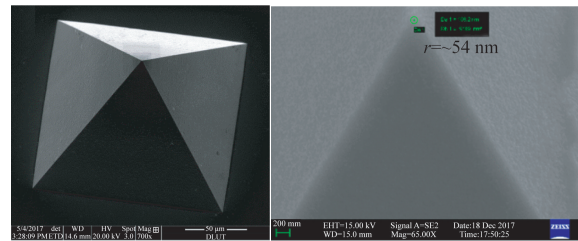


图 15 Ni 纳米尖底部长宽尺寸统计直方图

Fig. 15 Statistical histogram of Ni shell size

图 16 为模板微电铸获得的 Ni 纳米尖的尖端形貌扫描电镜图。由图 16(a)可见,金字塔形 Ni 尖各锥面平整光滑,各锥面棱边锐利清晰;图 16(b)为纳米尖端的放大图,通过扫描电镜自带测量工具,可直接测得针尖的曲率半径为 54 nm。由此可见,结合自停止湿法刻蚀硅模板的微电铸工艺,可以方便快捷、高精度地获得金字塔造型的 Ni 纳米尖。



(a)整体图 (b)尖端
(a)Overall (b)Tip

图 16 金字塔型 Ni 纳米尖的扫描电镜图

Fig. 16 SEM images of pyramid nanotips formed by microelectroforming

4 结 论

本文针对金属纳米尖难以稳定可靠制备的技术难题,设计了基于模板微电铸技术的 Ni 纳米尖制备工艺流程,采用(100)单晶硅片的自停止湿法刻蚀技术获得高精度的倒金字塔锥坑模具,进一步结合微电铸工艺实现 Ni 纳米尖的高复制率制备和释放,最后通过硅模板湿法刻蚀去除释放出金字塔型 Ni 纳米尖。对比研究了氢氟酸湿法刻蚀图案化和 ICP 干法刻蚀图案化工艺对硅模具加工精度的影响,探讨了硅模具的表面形貌及其成因,通过对工艺参数的精确调控最终获得表面平整、棱边分明的金字塔型 Ni 纳米尖,纳米尖对硅模具的复制率达到 99%,尖端最小曲率半径为 54 nm。上述结果表明,本文研究的模板微电铸工艺是一种制备金属纳米尖的有效方法,可实现金属纳米尖的高效、可靠制备,实现了金属纳米尖的批量化生产,降低了生产成本,该研究结果对扩展纳米尖的应用奠定了坚实的基础。

参考文献:

- [1] 李璐,张金英,杨天辰,等.基于硅尖阵列的 SF₆ 传感器制备及特性研究 [J]. 仪表技术与传感器, 2017(7):15-19.
LI L, ZHANG J Y, YANG T CH, *et al.*. Fabrication and properties of SF₆ sensor based on silicon tips array [J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2017(7):15-19. (in Chinese)
- [2] MINH P N, TAKAHITO O, MASAYOSHI E, *et al.*. *Fabrication of Silicon Microprobes for Optical Near-field Applications* [M]. CRC Press, 2018.
- [3] 李以贵,吴文渊,王欢,等. X 光光刻工艺微针阵列的制备、测试和仿真 [J]. 光学 精密工程, 2018, 26(5):1156-1164.
LI Y G, WU W Y, WANG H, *et al.*. Fabrication, testing and simulation of microneedle array based on X-ray lithography [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(5):1156-1164. (in Chinese)
- [4] 顾慈勇. 单晶硅表面金属微纳结构的制备及其表面增强拉曼散射特性研究 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2019.
GU C Y. *Preparation of Metallic Micro/nano-structures on the Surface of Crystalline Silicon and Their Surface Enhanced Raman Scattering Properties* [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2019. (in Chinese)
- [5] 姚明秋,唐彬,苏伟. 单晶硅各向异性湿法刻蚀的形貌控制 [J]. 光学 精密工程, 2016, 24(2):350-357.
YAO M Q, TANG B, SU W. Morphologic control of wet anisotropic silicon etching [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2016, 24(2):350-357. (in Chinese)
- [6] 刘伟伟,吕菲,常耀辉,等. MEMS 中硅各向异性腐蚀特性研究 [J]. 电子工业专用设备, 2018, 47(4):14-17.
Liu W W, LÜ B, CHANG Y H, *et al.*. The study of anisotropic etching characteristics of silicon in MEMS [J]. *Equipment for Electronic Products Manufacturing*, 2018, 47(4):14-17. (in Chinese)
- [7] LEE D B. Anisotropic etching of silicon [J]. *Journal of Applied Physics*, 1969, 40(11): 4569-4574.
- [8] HAMDANA G, PURANTO P, LANGFAHL-KLABES J, *et al.*. Nanoindentation of crystalline silicon pillars fabricated by soft UV nanoimprint lithography and cryogenic deep reactive ion etching [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 283: 65-78.
- [9] SHIN Y, KIM Y, LEE S, *et al.*. Single-mask fabrication of micro-probe electrode array with various tip heights and sharpness using isotropic and anisotropic etching [J]. *Micro & Nano Letters*, 2018, 13(9): 1245-1247.
- [10] RESNIK D, VRTACNIK D, ALJANCIC U, *et al.*. Different aspect ratio pyramidal tips obtained by wet etching of (100) and (111) silicon [J]. *Microelectronics Journal*, 2003, 34(5-8):591-593.
- [11] 石二磊,崔岩,夏劲松,等. 各向异性腐蚀制备纳米硅尖 [J]. 微纳电子技术, 2008, 45(12):724-728.
SHI E L, CUI Y, XIA J S, *et al.*. Fabrication of nano-silicon-tips based on anisotropic wet etching technique [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2008, 45(12): 724-728. (in Chinese)
- [12] 崔岩,石二磊,夏劲松,等. 掩模偏转方向对硅尖形状的影响 [J]. 光学 精密工程, 2009, 17(8):1865-1869.
CUI Y, SHI E L, XIA J S, *et al.*. Effect of changing mask direction on tip shape [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(8):1865-1869. (in Chinese)
- [13] HAN J Q, LU S Y, LI Q, *et al.*. Anisotropic wet etching silicon tips of small opening angle in KOH solution with the additions of I₂/KI [J]. *Sensors and Actuators A Physical*, 2009, 152(1):75-79.
- [14] BURT D P, DOBSON P S, DONALDSON L, *et al.*. A simple method for high yield fabrication of sharp silicon tips [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85(3):625-630.
- [15] LI J D, XIE J, XUE W, *et al.*. Fabrication of cantilever with self-sharpening nano-silicon-tip for AFM applications [J]. *Microsystem Technologies*, 2013, 19(2):285-290.
- [16] 祝福生,夏楠君,赵宝君,等. 湿法刻蚀提高硅刻蚀均匀性技术研究 [J]. 电子工业专用设备, 2019, 48(5):13-16.
ZHU F SH, XIA N J, ZHAO B J, *et al.*. Research on technology of improving silicon etching uniformity by wet etching [J]. *Equipment for Electronic Products Manufacturing*, 2019, 48(5): 13-16. (in Chinese)
- [17] ZHANG X S, LIU J, WANG B, *et al.*. Fabrication of silicon nanotip arrays with high aspect ratio by cesium chloride self-assembly and dry etching [J]. *AIP Advances*, 2014, 4(3):916.
- [18] LINDQUIST N C, NAGPAL P, MCPEAK K M, *et al.*. Engineering metallic nanostructures for

- plasmonics and nanophotonics [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 75(3):036501.
- [19] HENZIE J, KWAK E S, ODOM T W. Mesoscale metallic pyramids with nanoscale tips [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(7):1199-1202.
- [20] SUN C H, LINN A C, JIANG P. Templated fabrication of periodic metallic nanopyramid arrays [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18):4551-4556.
- [21] JOHNSON T W, LAPIN Z J, BEAMS R, *et al.*. Highly reproducible near-field optical imaging with sub-20-nm resolution based on template-stripped gold pyramids [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10):9168-9174.
- [22] CHERUKULAPPURATH S, JOHNSON T W, LINDQUIST N C, *et al.*. Template-stripped asymmetric metallic pyramids for tunable plasmonic nanofocusing [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11):5635-5641.
- [23] 马雅丽,刘文开,刘冲,等. UV-LIGA 技术在制作细胞培养器微注塑模具型腔中的应用 [J]. *光学精密工程*, 2013, 21(5):1228-1233.
- MA Y L, LIU W K, LIU CH, *et al.*. Application of UV-LIGA technology to machining micro-injection mold cavity of cell culture device [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(5):1228-1233. (in Chinese)
- [24] 杜立群,鲍其雷,赵明,等. 在金属基底上制作高深宽比金属微光栅的方法 [J]. *光学精密工程*, 2015, 23(3):700-707.
- DU L Q, BAO Q L, ZHAO M, *et al.*. Fabrication of metal micro-grating with high aspect ratio on metal substrate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(3):700-707. (in Chinese)
- [25] BEAN K E, BEAN K E. Anisotropic etching of silicon [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1978, 25(10):1185-1193.
- [26] 唐彬,袁明权,彭勃,等. 单晶硅各向异性湿法刻蚀的研究进展 [J]. *微纳电子技术*, 2013, 50(5):327-333.
- TANG B, YUAN M Q, PENG B, *et al.*. Development of the anisotropic wet etching on the single-crystalline silicon [J]. *Micronano-electronic Technology*, 2013, 50(5):327-333. (in Chinese)
- [27] NIELSEN C B, CHRISTENSEN C, PEDERSEN C, *et al.*. Particle precipitation in connection with KOH etching of silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(5):G338-G342.

作者简介:



胡亚明(1993—),男,河南商丘人,硕士研究生,2016年于沈阳工业大学获得学士学位,主要从事微纳针尖及脉冲电射流打印喷头制备工艺的研究。
E-mail:huym666@dlut.edu.cn

通讯作者:



梁军生(1973—),男,广西桂林人,博士,研究员,博士生导师,1995年于合肥工业大学获得学士学位,2003年于桂林电子科技大学获得硕士学位,2007年于大连理工大学获得博士学位,主要从事微纳米制造与器件、微纳机电系统的研究。E-mail:jsliang@dlut.edu.cn