

掩膜电化学沉积缺陷去除数值分析及实验研究

吴传冬,张彦,蔡康捷,赵涵涛,方成刚
(南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211899)

摘要:对掩膜电化学沉积中缺陷的去除进行数值分析及实验研究。阐述掩膜电化学沉积的缺陷形成原因以及缺陷去除原理;对缺陷去除过程进行电场分析以及数学计算,得到了“马鞍”正弦轮廓振幅随着电流和电流通过时间沉积的关系式,计算得到微柱顶端高度差降为 3 μm 的电解加工时间为 9.48 s。开展对比实验,实验结果表明:在电解平整加工后微柱阵列高度差从 13 μm 降低到 4.2 μm 。

关键词:数值分析;掩膜电化学沉积;缺陷去除;微柱

中图分类号:TH122 **文献标志码:**B **文章编号:**1671-5276(2023)05-0108-03

Numerical Analysis and Experimental Research on Defects Remove in Mask Electrochemical Deposition

WU Chuandong, ZHANG Yan, CAI Kangjie, ZHAO Hantao, FANG Chenggang

(School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech. University, Nanjing 211899, China)

Abstract: Numerical analysis and experimental research on the defects remove in mask electrochemical deposition were carried out. The formation reason of defects in mask electrochemical deposition and the principle of removing defects were described. During the defect removal process, electric field analysis and mathematical calculation were conducted to obtain the relationship between the amplitude of the sinusoidal profile of "saddle" shape and the deposition time of the current and the current passing time as well as the processing time as 9.48 s when the height difference of the top of the microcolumn decreased to 3 μm . The comparison of experimental results shows that the height difference of microcolumn array decreases from 13 μm to 4.2 μm after electrolytic leveling.

Keywords: numerical analysis; mask electrochemical deposition; defect removal; microcolumn

0 引言

金属阵列结构广泛应用于航空、航天、医疗以及其他领域,此类结构加工精度的优劣直接影响零件的性能^[1]。此类零件往往具有尺寸小、特征结构数量大、排列密集和加工精度要求高的特点,对加工制造技术提出极大挑战。同时,当前掩膜电化学沉积的方法制备此类金属微结构阵列,都会因为光刻膜的边缘电场线聚集导致电流密度分布不均而造成掩膜电化学沉积不均匀的问题。

针对电化学沉积技术^[2]加工金属微阵列及其均匀性改善,众多国内外学者展开了大量研究。韩国国立首尔大学的 KIM J J 等^[3]针对铸层均匀性改善进行了研究,优化了铜基底的前处理措施,从而获得均匀细致的电铸层;韩国庆尚大学的 YANG J M 等^[4]针对薄壁旋转零件电铸均匀性改善,提出采用正方形阴极并进行阴极轮廓优化设计,获得均匀电铸层;瑞士苏黎世联邦理工学院 YANG H 等^[5]针对镍电沉积中心厚度与边缘厚度不一致的问题,采用环形辅助阴极的方法进行实验,实验结果表明沉积后的边缘厚度与中心厚度比降低且不影响电化学沉积速率;印度的 RAM SANKAR P 等^[6]针对反向脉冲电流电铸铜金属器件的机械性能采用周期换向电流进行电

铸加工,发现可以提高铸层的表面质量;大连理工大学 ZHAI K 等^[7]针对在铜基底上沉积镍铸层的平面度不均问题,研制出一种超声复合电铸装置进行铸层平面度改善实验,发现双向交变超声复合电铸可以得到最低平面度铸层,平面度值只有 10.91 μm ;南京航空航天大学 ZHU Z W 等^[8]针对铸层厚度均匀性改善,提出优化阳极结构提高阴极电场线分布,使铸层厚度均匀性提高 60%;南京航空航天大学大学的 QU N S 等^[9]针对脉冲电流和换向脉冲电流在改善微电铸器件表面质量中的作用进行了理论和实验研究,发现反向脉冲电流能够获得较好的铸层质量,降低铸层的不均匀性。

本文首先分析掩膜电化学沉积缺陷形成及去除原理以及具体的加工过程,然后建立掩膜电化学沉积微结构轮廓模型,进行理论计算缺陷去除时间,最后开展掩膜电化学沉积缺陷去除前后对比实验,验证理论计算的正确性以及从实验方面证实缺陷去除工艺的有效性。

1 掩膜电化学沉积缺陷去除工艺原理

在掩膜电化学沉积阶段,氨基磺酸镍作为主盐配置电沉积工作液。在脉冲电流的作用下,镍离子从电沉积工作液中有序地沉积在掩膜表面型腔结构中的电结晶过程包括 5 个步骤:镍离子向阴极表面传递;镍离子在阴极表面

附近进行化学变化;阴极/溶液界面进行电子传递发生还原反应,生成镍原子;生成的镍原子吸附到阴极表面;镍原子置入阴极表面的金属晶格中,进行晶核的生成和长大。由于绝缘掩膜板屏蔽了非加工区域的电场,使得电场始终被限制在加工区域,从而大大提高了加工的定性,实现金属微柱阵列的高效制备。然而,由于电场聚集效应影响,导致掩膜电化学沉积所制备的金属微圆柱顶端表面呈现“马鞍”缺陷。

当掩膜电化学沉积加工过程完成,转换工作液。工作

液为 HCl 溶液,在电极间施加脉冲电流进行原位电化学加工,利用电解加工中的阳极溶解,在阴阳极之间有一定量的电解液存在,电解液的流动,带走阳极溶解后的离子等杂质。在电场力的作用下,阳极镍微柱发生氧化反应得到 Ni^{2+} 溶入电解液中,阴极发生还原反应, H^+ 得到电子析出氢气。由于金属微柱表面凹凸部分电位差,导致其电化学溶解速率不同,因此,通过电化学溶解可以快速实现微柱阵列的表面光整和高精度加工。掩膜电化学沉积缺陷去除工艺原理如图 1 所示。

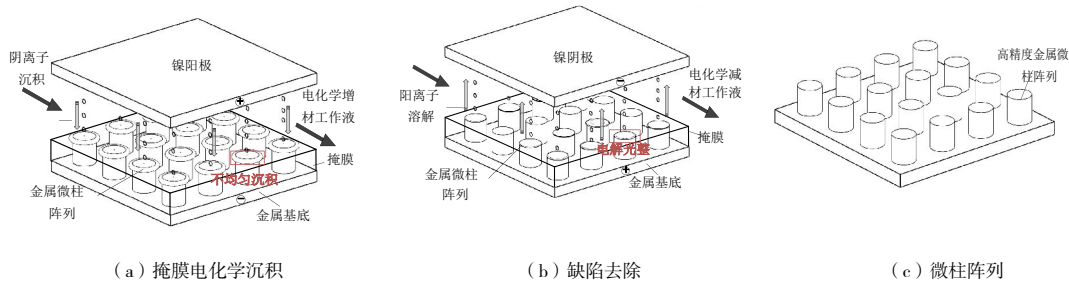


图 1 掩膜电化学沉积缺陷去除工艺原理

2 掩膜电化学沉积马鞍形缺陷去除计算

为实现掩膜电化学沉积缺陷去除后微柱在掩膜孔口处达到平整轮廓时的高度为 $50 \mu m$, 直径为 $200 \mu m$, 需要通过数值计算得到“马鞍”缺陷被去除的时间。将掩膜电化学沉积加工后的顶端轮廓近似为正弦函数, 针对该轮廓建立坐标系, 如图 2 所示, h 表示正弦函数的振幅, λ 表示正弦函数的波长, 则电化学沉积后的微柱顶端轮廓可近似用函数表示为

$$y = h \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (1)$$

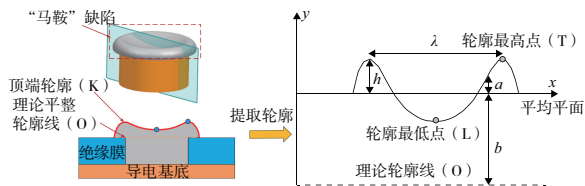


图 2 提取顶端轮廓线并建立坐标系

假设该电化学溶解加工过程中电解液各向同性,且运动黏度保持不变;忽略气泡、电解产物和温度对工作液电导率的影响,假设其为常数;忽略电化学溶解加工过程中电极表面极化影响,根据电场理论可知,上述电化学溶解加工的电场分布满足 Laplace 方程:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0 \quad (2)$$

CARL W^[10] 通过确定实验槽内的电势分布得到方程的特解:

$$\varphi(x, y) = B \left[y - h \exp\left(-\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right] \quad (3)$$

式中 B 为常数。

CARL W 通过对上述特解方程的进一步求解与近似

处理,得到了正弦轮廓的振幅 h 与初始振幅 h_0 和正弦函数初始轴相对理想轮廓线下移的距离 u 的关系式:

$$h = h_0 e^{-\frac{2\pi u}{\lambda}} \quad (4)$$

假设电化学溶解加工过程中电极表面仅进行确定原子价的金属电化学溶解,其他物质不发生反应,且电化学溶解过程中的阳极电流效率为 100%,则电极材料的去除量与通过的电量符合法拉第第一定律,其电极材料去除量满足:

$$m = kIt \quad (5)$$

式中: m 为阳极溶解的金属质量; k 为元素质量电化学当量; I 为电流强度; t 为电流通过时间。

为了进一步表征电极材料的几何变化,基于电极溶解质量可求出电极材料的去除体积,其体积去除量满足:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{kIt}{\rho} \quad (6)$$

本文以纯镍为唯一溶解形式,镍原子失去两个电子变为二价镍离子,则镍元素质量电化学当量:

$$k = \frac{M_{Ni}}{2F} \quad (7)$$

则 x 轴相对于理想轮廓线的位移 u 等价于单位阳极材料去除体积 V ,可由下式表达:

$$u = V = \frac{jM_{Ni}t}{2F\rho_{Ni}} \quad (8)$$

式中: j 为电流密度, A/cm^2 ; M_{Ni} 为镍的摩尔质量, g/mol ; F 为法拉第常数; ρ_{Ni} 为镍的密度, g/cm^3 。

所以将式(8)代入式(4),可得到正弦函数振幅 h 和电流密度与电流通过时间的关系式:

$$h = h_0 \exp\left(-\frac{\pi j M_{Ni} t}{F \rho_{Ni} \lambda}\right) \quad (9)$$

基于表达式(9),可以得到“马鞍”形轮廓随加工时间的动态变化过程,随着加工时间增加,“马鞍”形轮廓的振幅逐渐减小,微柱顶端得到平整。该理论计算为掩膜电化

学沉积马鞍缺陷去除过程提供了理论基础。

电化学溶解初设工作条件是在工作间隙 2 mm、电压 12 V、电解质电导率 57 s/m、占空比 50% 的条件下进行的,掩膜电化学沉积加工后顶端正弦轮廓最高点与最低点的差值为 13 μm ,即为二倍正弦函数的振幅 $2h_0$ 。当电解加工仿真后轮廓高度差为 3 μm ,即 h 为 1.5 μm ,此时顶端轮廓“马鞍”缺陷已经得到大幅改善。将上述的电化学溶解工作条件的各值代入式(9),可以得到幅值 h_0 降到 h 所需要的电解加工的时间,即电解加工时间近似解为 9.48 s。

3 掩膜电化学沉积马鞍缺陷去除前后对比实验研究

3.1 实验材料与参数设置

掩膜电化学沉积马鞍缺陷去除前后对比实验将用到两种不同的工作液,一是电化学沉积加工工作液,二是电化学溶解加工工作液。电化学沉积实验时选用氨基磺酸镍镀镍工作液配方,工作液成分及含量如表 1 所示。电化学溶解实验采用浓度为 2 mol/L 的 HCl 溶液。掩膜电化学沉积缺陷去除前后对比实验参数如表 2 所示。

表 1 掩膜电化学沉积工作液成分 单位:g/L

成分	质量浓度
氨基磺酸镍	300
氯化镍	20
硼酸	30
十二烷基硫酸钠	0.4
糖精	2.5

表 2 掩膜电化学沉积缺陷去除前后对比实验参数

项目	单一电化学沉积参数	电化学组合加工参数
电压/V	稳流	12
电流/A	0.08	稳压
频率/Hz	1 000	200
占空比/%	50	50
工作时间/s	5 400	9

3.2 掩膜电化学沉积缺陷去除前后对比实验

在理论计算基础上开展掩膜电化学沉积缺陷去除前后对比实验,得到两种微柱,利用扫描电镜拍摄沉积微柱的顶部三维形貌图,利用激光共聚焦显微镜测得剖面轮廓如图 3 所示。图 3 表明缺陷去除后相比较于掩膜电化学沉积,微柱顶端轮廓平坦化且微柱顶端最低点位置与最高点位置的高度差降低,且改善了微柱顶端表面的粗糙度。

利用激光共聚焦显微镜测得掩膜电化学沉积和缺陷去除后的微柱顶端最低位置与最高点位置高度差以及表面粗糙度如柱状图 4 所示。从顶端高度差柱状图 4 可以看出电化学增减材组合加工微柱顶端的高度差相比于单一电化学沉积加工的高度差大幅降低,从 13 μm 降低到 4.2 μm ，“马鞍”形貌问题得到解决。从表面粗糙度柱状图 4 可以看出电化学增减材组合加工在去除微柱“马鞍”

形貌的同时也大幅改善了微柱顶端表面的粗糙度,表面粗糙度从 $Ra1.8 \mu\text{m}$ 降低到 $Ra0.42 \mu\text{m}$ 。

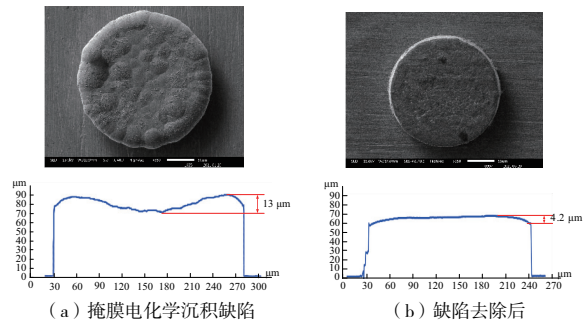


图 3 掩膜电化学沉积与缺陷去除后顶端轮廓图

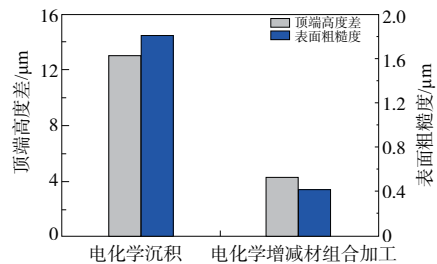


图 4 掩膜电化学沉积马鞍缺陷去除前后顶端高度差与表面粗糙度对比

利用上述对比实验的参数进行镍金属微结构阵列的掩膜电化学沉积缺陷去除加工实验,在将表面的绝缘干膜去除以后,利用扫描电镜拍摄单个微凸起结构的顶端形貌图如图 5 所示,采用优化后的金属微凸起结构直径在 200 μm 左右,高度在 50 μm 左右,顶端高度差减小至 4.2 μm 左右,具有较好的加工效果。

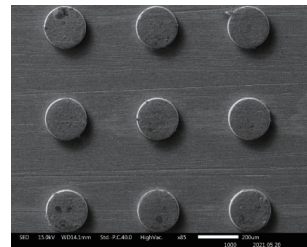


图 5 马鞍缺陷去除后微柱阵列结构

4 结语

本文针对掩膜电化学沉积缺陷去除,进行了数值分析及实验研究。阐述了掩膜电化学沉积时的缺陷形成原因以及缺陷去除原理;建立了掩膜电化学沉积“马鞍”轮廓模型,探究了“马鞍”缺陷在电化学溶解作用下的轮廓动态成型过程;进行了掩膜电化学沉积与缺陷去除对比实验,由实验验证了缺陷去除工艺的有效性。通过对缺陷去除过程的电场分析以及数学计算,得到了“马鞍”缺陷正弦轮廓振幅随着电流和电流通过时间沉积的关系式,通过公式计算得到微柱顶端高度差降为 3 μm 的加工时间为

(下转第 114 页)

不确定度方法所提供的区间相对于所描述的蒙特卡洛法给出的要向右偏移,由于样本中最大总压损失系数为0.118 5,故 GUM 不确定度方法提供的包含区间中的 [0.118 5,0.119 4] 部分是不合理的。

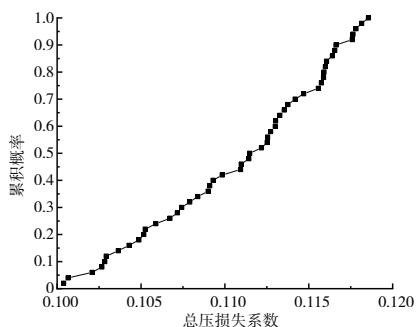


图 11 表面粗糙度总压损失系数的分布函数 $G_Y(\eta)$ 的近似

3 相关性分析

皮尔逊 (Pearson) 相关系数可以用来衡量两个变量的线性相关程度。通过散点图(图 5 和图 9)可以看出,安装角与总压损失系数及表面粗糙度与总压损失系数呈现线性相关关系,满足皮尔逊相关系数的适用条件。

皮尔逊相关系数采用下式进行计算:

$$r_{XY} = \frac{\text{Cov}(X, Y)}{S_X S_Y} \quad (4)$$

式中: $\text{Cov}(X, Y)$ 为样本的协方差; S_X 是 X 的样本标准差。

计算得到安装角与总压损失系数的相关系数 0.976 小于表面粗糙度与总压损失系数的相关系数 0.990,因此,在本文所选取的样本范围内,相较于安装角的影响而言,表面粗糙度与总压损失系数的相关性更强。

4 结语

针对涡轮叶栅出口马赫数 0.9 的工况进行定常数值

计算分析,利用蒙特卡洛方法和 GUM 方法研究了叶片安装角、表面粗糙度误差对叶栅损失系数不确定度的影响,得到的结论如下:

1) 随安装角、表面粗糙度的增大,叶栅总压损失系数随之增大;蒙特卡洛方法计算的叶栅损失不确定度范围较 GUM 方法更合理;

2) 在本文的安装角、表面粗糙度变化范围内,安装角与总压损失系数的相关系数要小于表面粗糙度与总压损失系数的相关系数,即表面粗糙度对叶栅总压损失系数的影响更强。

参考文献:

- [1] BMMERT K, SANDSTEDT H. Influences of manufacturing tolerances and surface roughness of blades on the performance of turbines[J]. Journal of Engineering for Power, 1976, 98(1): 29-36.
- [2] 姜正礼, 凌代军. 安装角和栅距变化对叶栅性能影响的研究[C]//中国航空学会航空百年学术论坛动力学分论坛. 北京:中国航空学会,2003.
- [3] 白涛, 王书贤. 表面粗糙度对涡轮叶片吸力面边界层的影响[J]. 西安工业大学学报, 2016, 36(8): 647-651.
- [4] 张学仪, 何小妹, 刘峻峰, 等. 基于蒙特卡洛法的叶片型面参数测量不确定度分析[J]. 航空制造技术, 2021, 64(12): 94-101.
- [5] 刘佳鑫, 于贤君, 孟德君, 等. 高压压气机出口级叶型加工偏差特征及其影响[J]. 航空学报, 2021, 42(2): 423796.
- [6] 周桃庚. 用蒙特卡洛法评定测量不确定度[M]. 北京:中国质检出版社,2013.
- [7] TAYLOR R P. Surface roughness measurements on gas turbine blades[J]. Journal of Turbomachinery, 1990, 112(2): 175-180.
- [8] 杨荣菲, 黄进, 杨小平, 等. 粗糙度对高/低雷诺数跨声压气机性能的影响[J]. 燃气涡轮试验与研究, 2017, 30(2): 37-44.

收稿日期:2022-04-08

(上接第 110 页)

9.48 s, 为实验提供了指导。通过对比试验,得出在掩膜电化学沉积 5 400 s 后,利用电化学溶解可以去除“马鞍”缺陷,使微柱高度从 13 μm 降低到 4.2 μm ,表面粗糙度从 $Ra1.8 \mu\text{m}$ 降低到 $Ra0.42 \mu\text{m}$,获得较好的加工效果。

参考文献:

- [1] 段国韬. 宏观尺度纳米结构阵列的电化学合成及其原型器件研究[D]. 合肥:中国科学院研究生院(合肥物质科学研究院),2007.
- [2] 张扬. 电化学沉积技术在电化学传感器和潜指纹显现中的应用[D]. 北京:北京科技大学,2017.
- [3] KIM J J, KIM S K. Optimized surface pretreatments for copper electroplating[J]. Applied Surface Science, 2001, 183(3/4): 311-318.
- [4] YANG J M, KIM D H, ZHU D, et al. Improvement of deposition uniformity in alloy electroforming for revolving parts [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2008, 48(3/4): 329-337.
- [5] YANG H, KANG S W. Improvement of thickness uniformity in

nickel electroforming for the LIGA process [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2000, 40(7): 1065-1072.

- [6] RAM SANKAR P, KHATTAK B Q, JAIN A K, et al. Electroforming of copper by the periodic reversal process [J]. Surface Engineering, 2005, 21(3): 204-208.
- [7] ZHAI K, DU L Q, WANG W T, et al. Research of megasonic electroforming equipment based on the uniformity of electroforming process [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 368-375.
- [8] ZHU Z W, ZHU D, QU N S, et al. Electroforming of revolving parts with near-polished surface and uniform thickness [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2008, 39(11/12): 1164-1170.
- [9] QU N S, CHAN K C, ZHU D. Surface roughening in pulse current and pulse reverse current electroforming of nickel [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 91(3): 220-224.
- [10] CARL W. Contribution to the theory of electropolishing [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1954, 101(5): 225.

收稿日期:2022-05-13