

精密模具大面积微结构电铸制备工艺研究

郑文书 郭钟宁 江树镇 陈 日 罗红平

(广东工业大学机电工程学院, 广州, 510006)

摘要:对精密模具大面积微结构的电铸制备工艺进行了研究。研究了掩膜厚度、化学微蚀刻、二次辅助阴极对精密模具大面积微结构电铸成型的影响。结果表明,化学微蚀刻能进一步去除显影残胶,提高镀层微结构与模具基板的结合力。在曝光时间为 100 s,曝光能量为 $750\sim 810\text{ mJ/cm}^2$ 的曝光工艺条件下,掩膜厚度在 $130\sim 160\text{ }\mu\text{m}$ 时,可以得到线宽为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 侧壁陡直度较好的精密模具微结构。采用外加电势的二次辅助阴极三电极电铸体系可以提高铸层的均匀性。

关键词:大面积微结构;均匀性;电化学沉积;侧壁陡直度;二次辅助阴极

中图分类号: V261.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2014)05-0804-06

Study on Electroforming Process in Precision Mold with Large Area Microstructures

Zheng Wenshu, Guo Zhongning, Jiang Shuzhen, Chen Ri, Luo Hongping

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: Electroforming process in precision mold with large area microstructures is studied. Effects of micro-chemical etching, mask thickness and secondary auxiliary cathode on large area microstructures of precision mold fabricated by the electroforming process are discussed. The results show that, it can be strengthened by micro-chemical etching step for further removing the developing adhesive residue and improving the coating adhesion between the microstructure and the mold substrate. The microstructures with best sidewall angle can be obtained in the conditions that the exposure time is 100 s, the exposure energy is $750\text{--}810\text{ mJ/cm}^2$, the mask thickness is $130\text{--}160\text{ }\mu\text{m}$, and the precision dies is with the line width of $100\text{ }\mu\text{m}$ side. Furthermore, the three-electrode electroforming system with a potential secondary auxiliary cathode can improve the uniformity of the electrodeposition layer.

Key words: large area microstructures; uniformity; electrochemical deposition; sidewall angle; secondary auxiliary cathode

精密模具中常常涉及到大面积微结构的制造,这种大面积的微结构常常是在数平方厘米的区域上集中了大量的特征尺寸在 $50\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 的复杂微结构^[1-2],其排列往往复杂多变,难以通过精密数控机床等进行加工,或者采用精密数控加工但成本较高。

电铸是一种重要的增材成型制造工艺,其本质上属于电化学沉积工艺,理论上这类工艺能达到纳米级的制造精度,适应于制造形状复杂、精度要求高的金属零部件,而且电铸成型工艺加工过程简单方便、成本低,便于大批量生产,使得电铸工艺具备广阔的应用前景^[3]。

基金项目:国家自然科学基金(U1134003)资助项目;国家自然科学基金青年基金(51105080)资助项目;广东省自然科学基金博士启动基金(S2011040003991)资助项目。

收稿日期: 2013-10-01; **修订日期:** 2014-03-01

通信作者: 郭钟宁,男,教授,博士生导师, E-mail: znguo@gdut.edu.cn。

基于热压成型、浇铸成型、注塑成型的精密模具快速成型工艺中经常要求制造加工含有大规模微结构的精密模具,普遍采用照相制版技术和化学蚀刻加工的工艺进行加工^[4-6]。由于化学蚀刻过程各向同性蚀刻现象,造成加工得到的微结构侧面成型精度较低,表现为粗糙度和侧壁陡直度严重偏离理论图纸加工尺寸,本文采用电铸工艺来制备大面积微结构精密模具,并对电铸工艺制备的微结构侧壁陡直度、铸层均匀性等进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

1.1.1 实验材料

精密模具基板材料采用商品化的塑料模具钢,实验试样尺寸为(50 mm×50 mm×5 mm)。掩膜层采用负性紫外感光胶(Fuji Photo Film Co., Ltd, Japan)。氨基磺酸镍、氯化镍、硼酸、润湿剂、三氯化铁等加工过程中所用化学试剂均为分析纯。

1.1.2 实验设备

实验中所采用的匀胶设备 KW-4A 型台式匀胶机(中国科学院微电子研究所)。所采用的镀前化学微蚀刻设备型号为:XDH-2013BO308,其示意图见图 1。电铸成型加工装置为自行设计的精密电铸微细加工机床(见图 2)。微结构表征仪器为 OLS4000 型激光共聚焦显微镜(Olympus Corporation, Japan)。

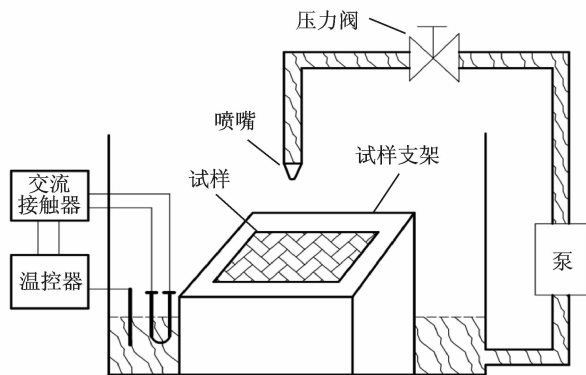


图 1 化学微蚀刻装置

Fig. 1 Schematic diagram of micro-chemical etching setup

1.2 精密模具大面积微结构成型工艺流程

精密模具大面积微结构加工的基本步骤包括:模具基板清洗烘干、匀胶、前烘、曝光、显影、后烘、化学微蚀刻、微细电铸、去胶等,其基本步骤流程见图 3。

先将模具基板用市售洗涤剂进行清洗,然后再用蒸馏水超声清洗 10 min,最后在 100 °C 烘箱中

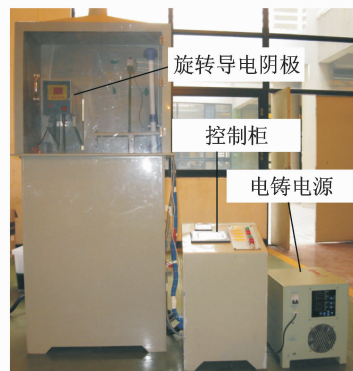


图 2 电化学沉积装置

Fig. 2 Electrochemical deposition apparatus

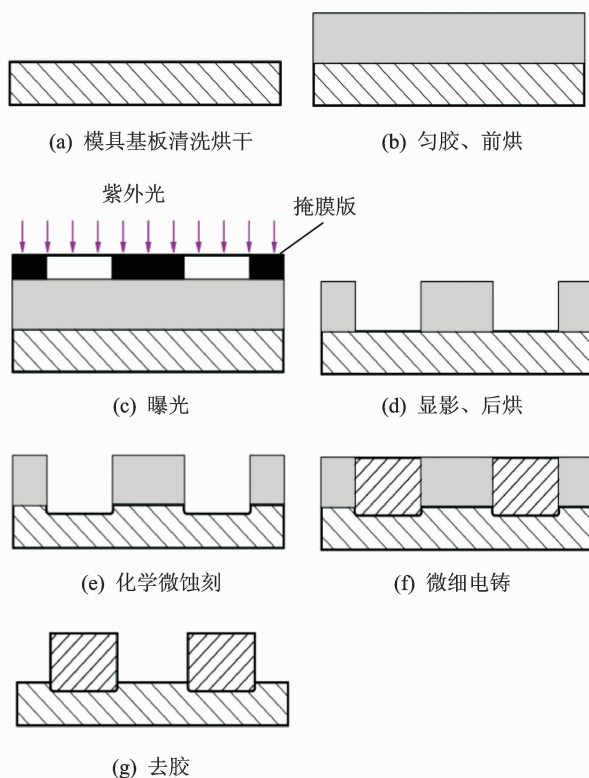


图 3 试验工艺基本步骤

Fig. 3 Basic steps of experiment process

烘干。在清洗烘干的模具基板上用匀胶机涂上一层厚度的紫外线感光胶,在线宽为 100 μm 下,实验设计的掩膜厚度为 40, 55, 70, 85, 100, 115, 130, 150, 180, 200 μm。接着根据精密模具的尺寸要求选用一定特征尺寸的掩膜版,进行曝光、显影。在进行微细电化学沉积之前,先用化学微蚀刻的方法对模具基板进行预处理,化学微蚀刻的工艺^[7]见表 1。电铸试验选用氨基磺酸镍镀液,其配方及电铸工艺见表 2。阴极为经过化学微蚀刻处理的模具基板,阳极为镍板。

表1 化学微蚀刻液配方及工艺条件

Tab. 1 Micro-chemical etching solution formulations and process conditions

项目	含量或条件
三氯化铁/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	300
温度/ $^{\circ}\text{C}$	30 ± 1
刻蚀液压力/Pa	4×10^4
刻蚀时间/s	45

表2 微电铸液配方及工艺条件

Tab. 2 Micro-electroforming solution formulations and process conditions ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

成份	含量
氨基磺酸镍	400
氯化镍	15
硼酸	35
润湿剂	0.08

2 结果与讨论

2.1 化学微蚀刻对精密模具微结构的影响

借助激光共聚焦显微镜观察化学微蚀刻前后阴极基片形貌(见图4,5)。感光掩膜之后的样品(见图4)经过化学微蚀刻之后,得到如图5所示的加工效果,从图4,5的对比中可以看出,化学微蚀刻一方面能进一步去除显影残胶,同时能粗化、活化基底表面,从而提高铸层与阴极基片的结合力。另一方面,由于各向同性化学微蚀刻中存在一定侧蚀现象,微蚀刻后的线缝宽度比掩膜宽度大。因此,采取一定条件的化学微蚀刻工艺后,阴极基底产生的微坑能增大电化学沉积金属层与基底金属层的金属键合面积,从而提高镀层与基底之间的结合力。

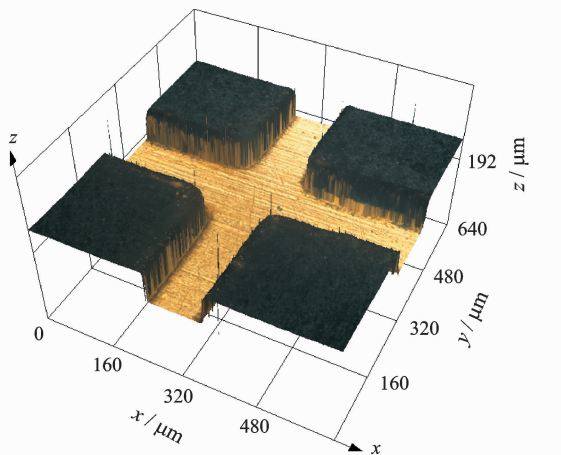


图4 化学微蚀刻前阴极基片形貌

Fig. 4 Substrate morphology before micro-chemical etching

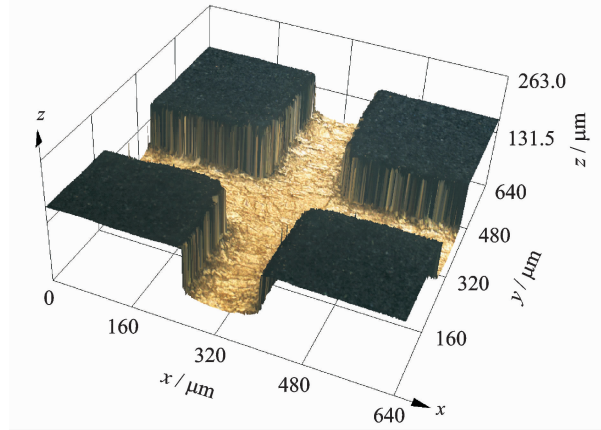


图5 化学微蚀刻后阴极基片形貌

Fig. 5 Substrate morphology after micro-chemical etching

2.2 掩膜厚度对精密模具微结构的影响

实验设计了线宽为 $100 \mu\text{m}$ 时,掩膜厚度分别为 $40, 55, 70, 85, 100, 115, 130, 150, 180, 200 \mu\text{m}$, 每个掩膜厚度做4个实验样品。感光掩膜的曝光时间为 100 s , 曝光能量是 $750 \sim 810 \text{ mJ/cm}^2$, 显影时间 3 min 。在电流密度为 2.5 A/dm^2 , 镀液 pH 值为 3.8 , 镀液温度为 $48 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 进行电铸成型, 然后使用 OLS4000 型激光共聚焦显微镜检测成型后微结构的侧壁陡直度(见图6)。

从图6可以看出, 随着掩膜厚度的增加, 微结构的侧壁陡直度先升高, 然后下降。当掩膜厚度从 $40 \mu\text{m}$ 升高到 $60 \mu\text{m}$ 时, 侧壁陡直度从 80.4° 升高到 84.7° , 微结构的侧面成型精度有了很大的改善, 这主要是由于, 在曝光时间为 100 s , 曝光能量为 $750 \sim 810 \text{ mJ/cm}^2$ 的曝光工艺条件下, 过多的紫外线穿过较薄厚度的感光胶, 未被感光胶完全吸收, 多余的紫外线穿过较薄厚度的感光胶, 受基底

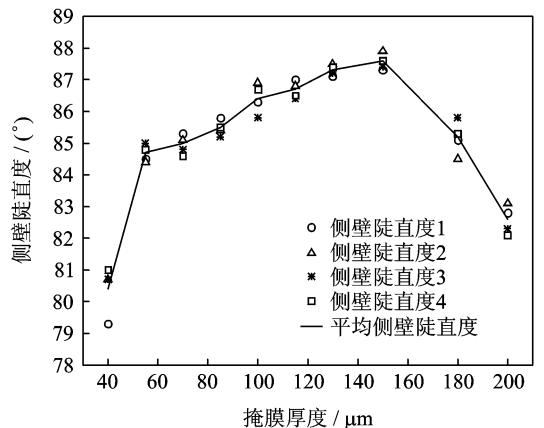


图6 掩膜厚度对微结构侧壁陡直度的影响

Fig. 6 Effect of mask thickness on sidewall angle of microstructures

金属的漫射,造成底层靠近金属基底的感光胶吸收的紫外线能量比上层的感光掩膜要多,导致显影之后的掩膜缝隙横截面呈现上宽下窄的“倒梯形”结构。这与文献[8,9]中对负性感光胶 SU-8 的研究结果相似。

当掩膜厚度在 130~160 μm 时,能够获得侧壁陡直度较高的微结构,这主要是由于在一定的曝光条件下,紫外线的能量在适当范围内,在这种情况下,由于紫外线在感光掩膜层中的能量逐渐降低,在多余紫外线到达金属基底之前,上层吸收的紫外能量比下层多,当适当能量的紫外线穿过感光掩膜层后,这部分紫外线能量再经过金属基底进行漫射,对下层感光掩膜进行“二次补偿曝光”,从而使得上下层的感光掩膜吸收的紫外能量基本一致,在经过显影,便得到横截面上下宽度一致的掩膜缝隙。

当掩膜厚度大于 160 μm 时,微结构的侧壁陡直度迅速降低,获得的微结构尺寸精度下降,这是由于当感光胶较厚时,在一定的曝光工艺条件下,紫外线能量没有多余,不会发生多余的紫外线穿过感光掩膜层的现象,而紫外线在感光掩膜层中的能量逐渐降低,因此上半层感光胶吸收的紫外线能量比下半层的感光胶要多,显影之后,掩膜缝隙横截面呈现梯形,从而导致电化学沉积成型后微结构侧壁陡直度下降。

图 7 为 4 种不同掩膜厚度的电铸成型模具微结构图,从图 7 中可以看出,微结构的侧壁陡直度变化的趋势与上述分析一致。

2.3 二次辅助阴极对精密模具微结构的影响

微细电铸中常常会遇到铸层不均匀的现象(如图 8 所示),导致微结构铸层边缘比中间的铸层高,铸层均匀率^[10]可以用微结构沉积层边缘的高度与中心的高度比值 R 进行比较

$$R = \frac{h_C}{h_E} \quad (1)$$

式中: h_C 为铸层中心的高度, h_E 为铸层边缘高度。

实验采用二次辅助阴极来提高铸层的均匀性,电铸装置示意图如图 9 所示。二次辅助阴极为框架形式,其框架内部面积与一次阴极沉积面积相当。一次阴极和二次辅助阴极距离为 1.5 cm,一次阴极电流密度分别取 1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 A/dm^2 ,二次辅助阴极电流密度取 0,1.5 A/dm^2 两种,镀液 pH 值取 3.8,镀液温度取 48 ± 1 $^\circ\text{C}$,在该条件下进行电铸成型。通过 OLS4000 型激光共聚焦显微镜对模具表面铸层微结构尺寸进行检测表

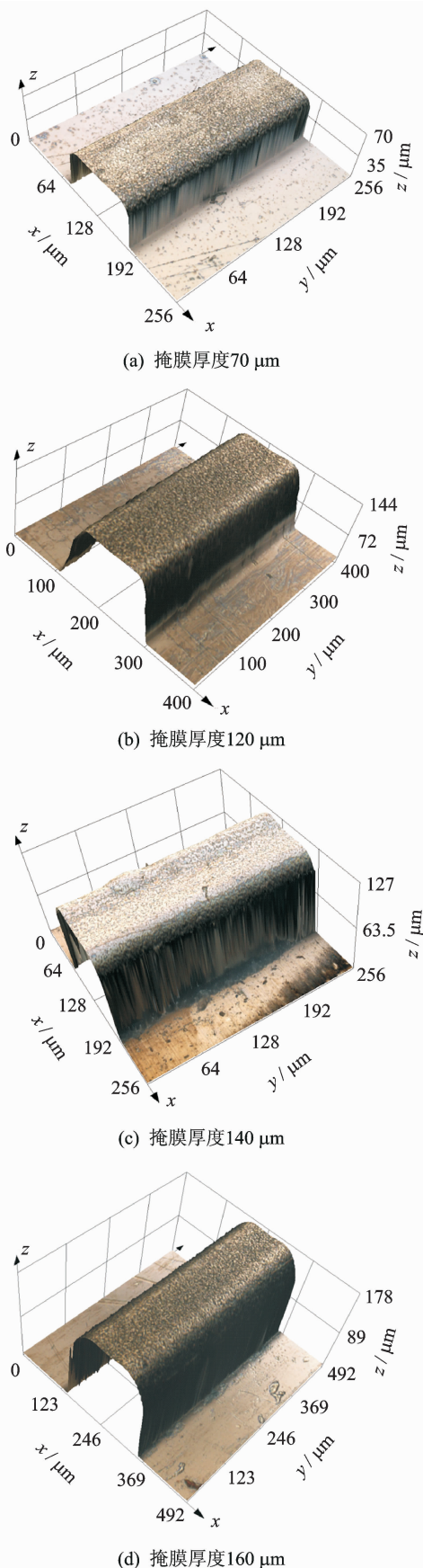


图 7 不同掩膜厚度下的微结构形貌
Fig. 7 Microstructure morphology under different mask thickness

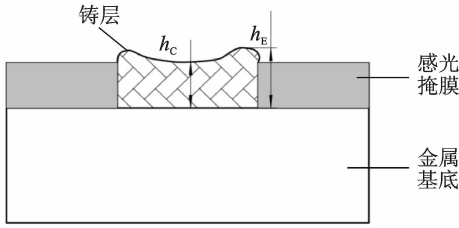


图8 不均匀铸层微结构示意图

Fig. 8 Schematic diagram of nonuniformity electrodeposition layer

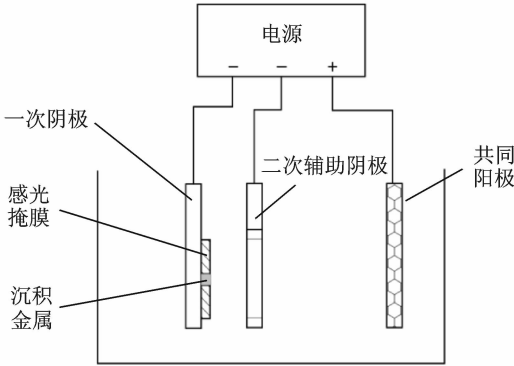


图9 采用二次辅助阴极三电极电铸体系示意图

Fig. 9 Schematic diagram of three-electrode electroforming system with secondary auxiliary cathode

征,然后根据式(1)计算得到铸层均匀率,绘制得到图10。

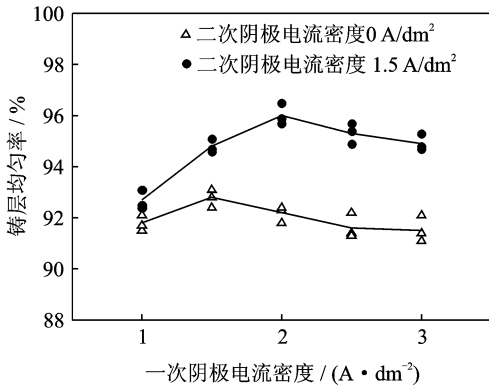


图10 一次阴极电流密度与铸层均匀率关系

Fig. 10 Effects of primary auxiliary cathode current density on uniform thickness ratio of electrodeposition layer

从图10可以看出,二次辅助阴极外加电势时(电流密度为1.5 A/dm²)得到的铸层均匀率比没有外加电压(电流密度为0 A/dm²)提高5%左右,铸层均匀率可提高到96%左右。

二次辅助阴极能够改善电流的二次分布,从而

提高铸层均匀率,一方面是改善了电流的几何分布,另一方面是弱化边缘效应对电化学沉积速度的影响。假设阴极表面附近的扩散层厚度为 δ ,阴极表面($x=0$)的金属沉积速率为 h_0 ,则距离阴极表面高度为 x ($0 \leq x \leq \delta$)的某处金属沉积速率 h_x 可以表示^[11]为

$$h_x = h_0 \exp\left[\frac{KzFD(C_0 - C_s)}{\rho\delta^2}t\right] \quad (2)$$

式中: K 为电化当量, z 为金属离子价数, F 为法拉第常数, D 为扩散系数, C_0 为金属离子在溶液深处的浓度, C_s 为金属离子在电极表面附近的浓度, δ 为扩散层厚度, ρ 为金属密度, t 为时间变量。一定时间 t 下, $x=0$ 处的扩散电流密度方程可以表示为

$$J = \frac{zFD(C_0 - C_s)}{\delta} \quad (3)$$

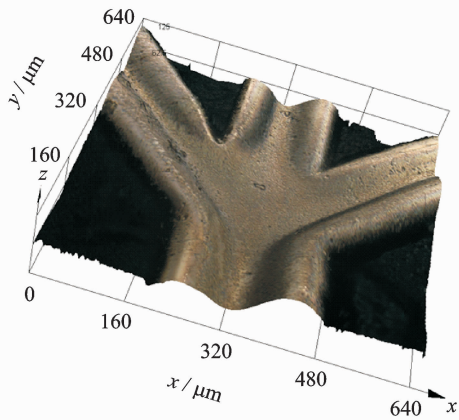
将式(3)代入式(2),得到

$$h_x = h_0 \exp\left[\frac{KJ}{\rho\delta}t\right] \quad (4)$$

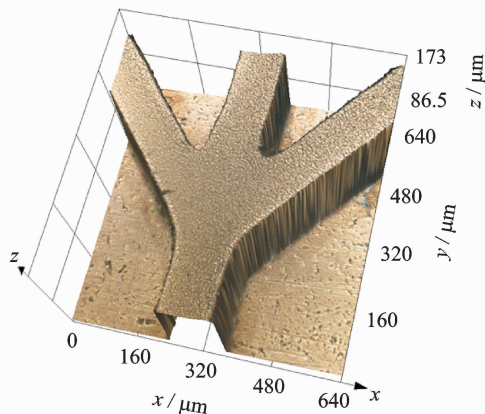
由式(4)可以看出,阴极较高处的金属沉积速率 h_x 是阴极低处 h_0 的指数倍,并且随着时间的增长,速率快速提高。

在二次辅助阴极未施加电势(电流密度为0 A/dm²)时,电解质溶液中的电场只是由一次阴极和阳极两电极体系形成,虽然二次辅助电极在空间形状上约束了电场在一次阴极边缘的分布情况,一定程度地改善了一次阴极电场分布的不均匀程度,但降低的程度不明显,一次阴极边缘的电势相对其中心仍然较高,过电位较大,边缘处的电流密度比中心处的电流密度大,由式(4)可知,阴极边缘的金属沉积速率比阴极中间快。

当二次辅助阴极施加一定的电势(电流密度为1.5 A/dm²)时,电解质溶液中形成了一次阴极与阳极、二次辅助阴极与阳极、一次阴极与二次辅助阴极两两之间的电场,当二次辅助阴极电位相对一次阴极电位较负时,一次阴极边缘的电场分布与一次阴极中心的电场强度相当,从而使得一次阴极的边缘和中心的电流密度相差较小,金属在整个阴极上的沉积速率基本一致,从图10也可以看出,当一次阴极电流密度大于一次阴极电流密度(1.5 A/dm²)时,铸层均匀率比一次阴极电流密度为1.0 A/dm²时提高的更多。图11是两种二次辅助阴极电流密度下得到的铸层微结构形貌,从图中看出,二次辅助阴极在外加电势的条件下,可以明显地提高铸层的均匀性,从而改善电铸成型精度。



(a) 二次辅助阴极电流密度为 0 A/dm^2 的铸层微结构



(b) 二次辅助阴极电流密度为 1.5 A/dm^2 的铸层微结构

图 11 二次辅助电极对铸层均匀性的影响

Fig. 11 Effect of secondary auxiliary cathode on nonuniformity electrodeposition layer

3 结 论

(1) 采用电铸工艺可以制备大面积微结构的精密模具。

(2) 电铸前处理中的化学微刻蚀一方面能去除残胶,另一方面能增大电化学沉积金属层与基底金属层的金属键合面积,从而提高铸层与基底之间的结合力。

(3) 掩膜厚度对电铸成型制备大面积微结构精密模具有重要影响,在一定工艺条件下,随着掩膜厚度的增加,微结构的侧壁陡直度先升高,然后下降,在曝光时间 100 s , 曝光能量是 $750 \sim 810 \text{ mJ/cm}^2$ 的曝光工艺条件下,当掩膜厚度在 $130 \sim 160 \mu\text{m}$ 时,可以得到线宽为 $100 \mu\text{m}$ 侧壁陡直度较好的精密模具微结构。

(4) 采用含有外加电势二次辅助阴极的三电极电铸体系可以提高铸层的均匀性。

参考文献:

[1] 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(4): 368-371.

Xiao Risong, Du Liqun, Liu Chong, et al. Research on fabrication of micro-mould based on MEMS technology[J]. Chinese High Technology Letters, 2006, 16(4): 368-371.

- [2] 黄红光,郭钟宁,王冠,等. 模具钢表面阵列微结构蚀刻工艺的实验研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(2): 194-196.
Huang Hongguan, Guo Zhongning, Wang Guan, et al. Research on large area microstructure of die steel in etching[J]. Corrosion Science & Protection Technology, 2014, 26(2): 194-196.
- [3] Mc Geough J A, Leu M C, Rajurkar K P, et al. Electroforming process and application to micro/macro manufacturing[J]. CIRP Annals—Manufacturing Technology, 2001, 50(2): 499-514.
- [4] Cakir O, Temel H, Kiyak M. Chemical etching of Cu-ETP copper[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 162(2): 275-279.
- [5] Rao P N, Kunzru D. Fabrication of microchannels on stainless steel by wet chemical etching[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007, 17(12): N99.
- [6] Ho S, Nakahara T, Hibbard G D. Chemical machining of nanocrystalline Ni[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 208(1): 507-513.
- [7] Li C W, Cheung C N, Yang J, et al. PDMS-based microfluidic device with multi-height structures fabricated by single-step photolithography using printed circuit board as masters[J]. Analyst, 2003, 128(9): 1137-1142.
- [8] 李雄,徐智谋,易新建,等. 不同波段近紫外光在 SU-8 胶中穿透深度的研究[J]. 微细加工技术, 2004(1): 38-40.
Li Xiong, Xu Zhimou, Yi Xinjian, et al. Research of penetration length of near ultraviolet in SU-8 layers [J]. Microfabrication Technology, 2004(1): 38-40.
- [9] 刘世杰,杜惊雷,肖啸,等. 厚层抗蚀剂显影轮廓分析[J]. 光学与光电技术, 2003, 1(4): 43-46.
Liu Shijie, Du Jinglei, Xiao Xiao, et al. Analysis of development profile of thick resists [J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2003, 1(4): 43-46.
- [10] 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.
- [11] Wong K P, Chan K C, Yue T M. A study of surface finishing in pulse current electroforming of nickel by utilizing different shaped waveforms[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 115(2): 132-139.