电化学三维微沉积技术及其研究进展

明平美*, 李欣潮, 张新民*, 秦歌, 闫亮, 张峻中, 刘筱笛

河南理工大学特种加工技术与装备研究所, 焦作 454003

* E-mail: mingpingmei@163.com; hpuzxm@163.com

收稿日期: 2017-06-10; 接受日期: 2017-11-02; 网络发表日期: 2017-12-29

国家自然科学基金(批准号: 51475149)、河南省高校科技创新团队支持计划(编号: 15IRTSTHN013)和河南省基础与前沿技术研究计划(编号: 162300410025)资助项目

摘要 电化学沉积加工技术是一种以原子量级逐层堆叠方式来进行金属基材料制备与零件制造的特种加工技术, 具有适用材料广、实施温度低(一般70℃以下)、应用形式灵活、易于控性控形、不受尺寸限制等优点, 在面向金属微增材制造方面颇具发展潜能。本文主要介绍了以电化学沉积工艺为主体来制造三维金属微结构与零件的代表性技术, 包括掩膜电沉积、即膜沉积、electrochemical fabrication (EFAB)、局域生长电沉积、喷射电沉积、电化学打印、月牙形电解液约束三维电沉积成形、电化学扫描隧道显微镜技术等, 着重阐释了它们的工艺原理、关键技术、优势与不足以及存在的主要问题和挑战, 并对该技术领域未来的发展趋势和研究重点进行了展望。

关键词 电化学沉积, 金属微增材制造, 掩膜电沉积, EFAB, 喷射电沉积, 电化学打印

1 引言

电化学沉积技术, 简称电沉积, 是一种典型的以逐层堆积方式成形的增材式加工方法。基于水溶液的电沉积技术一般具有适用材料广泛、操作温度低(一般70℃以下)、组织-形貌-性能可协同控制、应用形式灵活等工艺优势。理论上, 只需诱导经氧化还原反应而成的金属原子或晶粒按设计意图可控地堆叠起来, 就能利用电沉积技术来加工或打印成任意形状的金属基结构与零件。为此, 学界和业界已从多个角度对电沉积三维微制造技术进行了研究, 以增强其工艺能力和微增

材制造潜能。至今, 已有近10种面向金属基三维微结构与零件制造的电沉积技术被开发出来, 主要有掩膜电沉积(through-mask electroplating), 即膜沉积(instant masking, IM), EFAB (electrochemical fabrication), 局域生长电沉积(localized electrodeposition, LECD), 喷射电沉积(jet electrochemical deposition, Jet ECD), 电化学打印(electrochemical printing, EcP), 月牙形电解液约束三维电沉积成形(meniscus-confined 3D electrodeposition, MCED), 电化学扫描隧道显微镜(electrochemical scanning tunneling microscopy, EC-STM)等。这其中, 有些已经获得了良好的商业应用效果。本文对上述电化学

引用格式: 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. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 347–359

Ming P M, Li X C, Zhang X M, et al. Research progress of electrochemical three-dimensional micro-deposition technology (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 347–359, doi: [10.1360/N092017-00172](https://doi.org/10.1360/N092017-00172)

三维微沉积技术进行介绍与分析。

2. 电化学三维微沉积技术

2.1 掩膜电沉积(through-mask electroplating)

掩膜电沉积(through-mask electroplating)是一种在精确定义的微图形空腔内电沉积填充金属或合金材料进而最终获得所需几何形状特征的金属微增材制造技术。掩膜电沉积技术发展于20世纪60年代末,最初它主要服务于集成电路、印刷电路板等领域的金属互联结构体(如线、连接柱)的制备^[1]。掩膜电沉积一般主要包括基底预处理(包括导电化)、涂敷光致抗蚀剂、前烘、曝光、显影、后烘、电沉积、抗蚀剂去除等工艺环节。掩膜制备是掩膜电沉积技术的核心和关键环节,而掩膜制备的技术基础是光致抗蚀剂技术与光刻技术。为此,光致抗蚀剂技术与光刻技术的进步推动着掩膜电沉积技术的发展,而掩膜电沉积新的应用需求又不断地驱动上述技术的发展与创新。常规掩膜电沉积所用的光致抗蚀剂一般为对紫外光敏感的湿膜光刻胶和干膜光刻胶,所用的光源有紫外光、深紫外光和极紫外光等,以满足不同厚度、精度与解析度的掩膜图形结构制备要求。湿膜光刻胶具有解析度高、厚度适用范围较广等优点,但限于涂布技术能力的限制,它一般只能应用于平面工件或基底,且胶膜厚度难以精确控制。干膜光刻胶具有厚度规格化、易于操作、胶膜等厚性好等应用优势,但存在解析度不高、厚度定值化、难以超薄化等不足。目前,两种类型的光致抗蚀剂都广泛应用于工业生产中。为实现高精度、高深宽比微细结构与零件的制造,德国Ehrfeld等人^[2]于1986年开发出LIGA(Lithografie, Galvanoformung, Abformung三个德文词的缩写)技术。该技术主要包括光刻、电铸和复制三个工艺环节。与常规掩膜电沉积技术不同的是,LIGA技术不但采用了超厚正性光致抗蚀剂PMMA和具有超强穿透力的高能X射线曝光源,以大幅度提高工艺能力和突破某些制造极限,而且集成了复制工艺环节,以通过注塑、模压等复制步骤来拓宽材料的应用范围(不限于金属与合金材料)和降低工艺成本。据报道^[3],LIGA技术已实现深宽比最高可达到500、侧壁垂直度大于89.9°、侧壁表面粗糙度小于10 nm微结构与零件的制造。Wang等人^[4]利用LIGA技

术制造了由159个同心圆筒组成的微槽光学器件(micro-slot optics, MSO)。Bai等人^[5]利用LIGA技术制造出用于药物输送的Ni微针阵列(高达150 μm),如图1所示。Ehrfeld等人^[2]利用LIGA技术通过同步辐射光刻加工出高度为350 μm 、壁厚4 μm 、深宽比近90的PMMA蜂窝结构,如图2所示。但是,LIGA技术需应用极其昂

图1 基于LIGA制造的微针阵列

图2 LIGA制备的PMMA蜂窝结构。(a) 低放大倍数微结构;(b) 高放大倍数微结构

贵的同步粒子加速器来产生X射线,加之需要特殊的掩模板,使得该技术在工业应用中受到很大限制.为此,一些基于常规辐射光源(如紫外光系列、准分子激光、电子束等)和灵敏度更高、流动性更好的光敏抗蚀剂的准LIGA技术,如采用紫外光的UV-LIGA、采用准分子激光的Laser-LIGA、采用电子束的EB-LIGA等被开发出来.这些工艺成本大幅度降低的准LIGA技术大都采用厚光敏抗蚀剂如SU-8负胶和AZ正胶等,以期获得接近LIGA技术的工艺能力.目前,准LIGA技术在工程应用中广受欢迎,已在微机械、生物医药、光学等领域中发挥了很好的应用效果.如Bischofberger等人^[6]利用紫外光线照射负性光致抗蚀剂光敏聚酰亚胺制造出了厚130 μm 、模数为40的镍微齿轮. Yang等人^[7]基于UV-LIGA利用SU-8胶制备出了聚合物微透镜阵列. Kuboyama等人^[8]基于UV-LIGA制造了一种电容式倾斜传感器.随着电沉积技术的发展,掩膜电沉积技术除了在二维(2D)微结构与零件制造方面继续展现良好工程应用价值外,还在3D微制造方面有一些新的突破.比如, Marques等人^[9]采用改进的LIGA技术在镍圆柱面上制备出格状微结构阵列,如图3所示. Wang等人^[10]采用柔性掩膜制备出宽度约220 μm 、厚度约110 μm 、直径为6.35 mm的NiFe螺旋状线圈,如图4所示.近年来,也有人尝试多层掩膜电沉积技术的研究与探索.如Malekabadi和Paoloni^[11]提出了一种基于多层SU-8胶的UV-LIGA并以此制造出适用于亚太赫兹频率范围的金属波导.

尽管掩膜电沉积技术主要服务于2D微结构器件的制造,但因其与标准的微电子制造工艺有很好的对接性和兼容性,目前在微机械、微机电系统、金属模板、精密五金等领域中应用极其广泛.不过需要指出的是,它在复杂形状3D微零件制造、操作简便性等方面尚不能很好地满足应用需求.

2.2 即膜沉积(instant masking, IM)

在掩膜电沉积的基础上, Cohen等人^[12]提出了一种能实时选择性高速电沉积金属结构层的技术——即膜沉积(instant masking plating, IM),其加工原理如图5所示.即膜沉积时,将含有待复制图形结构特征的电绝缘掩膜固定在阳极上,阳极周期性地压贴在阴极基底上,即,在压贴时通电沉积、在分离时断电换液.利用该工艺, Zhang等人^[13]制造出了厚度约为12 mm的铜微

图3 基于LIGA技术在圆镍轴上制造的高深径比微结构(高约300 μm). (a) 低放大倍数的微结构; (b) 高放大倍数的微结构

图4 利用掩膜电沉积加工技术加工的三维NiFe线圈结构的SEM图

结构层,如图6所示.由上可知,理论上,该技术易于获得超厚的微细电沉积件,且可一模复用,但它要实现工

图5 即膜沉积的工作原理图

程应用还要解决诸多挑战性难题，如提高沉积速度、增大阳极掩膜的寿命、掩膜与阴极基底上已形成图案的快速精确对准等。

2.3 Electrochemical fabrication (EFAB)

在即膜沉积的基础上，美国南加州大学Cohen等人^[12,14,15]发明了EFAB技术，并获多项专利授权。EFAB技术实质上是金属结构层电沉积(pattern deposition of structural metal)、平坦化(planarization)、牺牲层电沉积(blanket deposition of sacrificial metal)共3个主要工艺环节的组合与复用，并以层层叠加的方式来加工3D金属微结构和零件。典型的EFAB技术工艺路线如图7

图6 即膜沉积制造的铜沉积层(厚度约为12 mm)

所示：(1) 利用即膜沉积工艺在阴极基底上沉积金属层(结构层或牺牲层)，如图7(a)所示；(2) 利用常规电沉积工艺在上述金属层上叠加新的金属层(若步骤(1)的沉积层为牺牲层，则叠加结构层，反之为牺牲层)，如图7(b)所示；(3) 利用微细铣削、精密磨削等手段对上述材料层进行平整化处理，如图7(c)所示；(4) 根据需要，不断地循环上述3个加工步骤，直到满足结构层数要求，如图7(d)所示；(5) 用电化学或化学腐蚀法去除所有牺牲层材料，最终获得所需的微结构或零件，如图7(e)所示。由上述工艺过程可知，通过合理组合和复用EFAB的3个工艺环节，它可以制造厚度足够高的3D复杂金属或合金微结构与零件。比如Alper等人^[16]利用EFAB技术制成了深宽比为100，厚度为240 μm 的微陀螺仪，如图8所示。目前，被称为最有发展前景的3D金属电化学加工技术—EFAB，已被Microfabrica Inc公司

图7 (网络版彩图)EFAB的原理和工艺流程

图 8 EFAB制造的陀螺仪. (a) 陀螺仪的扫描电子显微镜; (b) 陀螺仪的局部放大图

注册为EFAB商标, 并正在全面推广应用. 据报道^[17,18], EFAB技术能实现的最小宽度为 $10\ \mu\text{m}$ 、最小厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 、加工精度为 $2\ \mu\text{m}$ 、表面粗糙度 $R_a < 0.8\ \mu\text{inch}$ ($1\ \text{inch} = 2.54\ \text{cm}$, 下同)、总厚达 $10\ \text{mm}$ 、侧壁几乎垂直的复杂三维微结构体的制造. 至今, EFAB技术已在多个领域展现了较好的应用价值. 图9是利用EFAB技术制造的一些微结构件、零件和部件^[17,18]. 尽管EFAB技

术在加工精度、表面质量、批量成形、可实现的深宽比和高度等方面都表现不俗, 但也存在操作复杂(如需多次制备或应用实时掩膜、研磨、沉积牺牲层等辅助工序)、工艺成本高、各层结合力难以控制等不足, 加之每层结构层的电沉积都要以极高的即时掩膜定位与对准精度为前提, 因此, EFAB技术在工业应用能力和适用性方面还有不少提升空间.

图 9 EFAB技术制造的一些微结构件、零件和部件. (a) 散热片微结构, (II)为(I)的局部放大图; (b) 塔型微结构; (c) 齿轮及其装配体; (d) 微手术工具

2.4 局域生长电沉积(localized electrodeposition, LECD)

局域生长电沉积(LECD)是一种无膜三维电化学沉积技术。它是由美国麻省理工学院Madden和Hunter^[19]于1995年提出,并于1997年获美国专利授权。LECD技术是利用尖端定向的局域电场来诱导电化学反应,以在导电基底上成形具有三维形状特征的金属、合金、导电聚合物或半导体结构与零件。LECD的核心理念是:把电场分布进行局域化,从而使沉积金属仅局限在与阳极(一般为铂、金等不溶性导电体的平面型微小端部)正对的微小阴极区域内,如图10所示。若驱动阳极相对于阴极作精细的空间运动,以诱导金属层按设计的方向生长,便可形成所需形状的微特征体,理论上,LECD所能实现的最小截面尺寸与成形精度主要由阳极端部的几何形状与大小决定的,且能成形复杂形状的三维结构。如Madden和Hunter^[20]利用LECD技术制造出镍螺旋微弹簧,如图11所示。

因为LECD具有很好的自由实体制造潜能,因此

图 10 (网络版彩图)LECD原理图

图 11 LECD制造出的镍螺旋弹簧

吸引了不少人^[21-23]进行探索与研究。如Wang等人^[21]研究了电压和极间初始间隙对沉积的铜柱表面形貌和沉积速率的影响,并利用COMSOL Multiphysics软件仿真分析了铜柱直径与阴极电场分布间的关系。Kamaraj等人^[22]尝试利用LECD技术实现电化学增材制造(electrochemical additive manufacturing, ECAM),并利用该技术制造出30层厚(每层厚度约10 μm)的“C”形微结构和高达600 μm 、悬臂长600 μm 的悬臂体结构,分别如

图 12 ECAM制造的“C”型微结构

图 13 ECAM制造的悬臂型微结构

图12和13所示。

由上可知, LECD在复杂自由体的制造方面有很大优势, 且易于调控沉积件的组织结构与性能, 但仍存在沉积速度偏低、制件表面质量较差、精度较低、孔隙较多等不足。如Pellicer等人^[23]利用LECD技术制造出的Cu-Ni微柱含有较多孔隙, 如图14所示。这可能是由其加工机理决定的: 点(阳极面积极小)-面(阴极面一般比较大)型开放式阴阳极配置方式必然导致电流分布的极度不均; 仅依靠自发无序的氢气(泡)(电化学反应产物)的微搅拌效应(不能施加外力强制搅拌, 否则可能引起微电极振动、甚至损坏)来承担传质重任, 难免会导致流场分布的不均与失控以及传质的受限。此外, 利用LECD构造复杂微细结构与零件时, 需要实现对阳极尖端位移的动态控制以及对沉积物顶端的定向控制^[24], 但如何实现两者的协同尚有待进一步研究解决。因此, LECD要满足高品质3D微增材制造要

图 14 LECD加工的Cu-Ni微柱

求, 还任重而道远。

2.5 喷射电沉积技术(Jet ECD)

基于高速射流的喷射电沉积技术(或称射流电沉积)(jet electrochemical deposition, Jet ECD)是一种有60多年发展史的选择性电沉积加工技术。它是由美国Zimmerman^[25]在1956年提出, 并于1959年获美国专利授权。1972年, 美国国家航空航天局(NASA)以该高速射流选择性电沉积(high speed selective jet electrodeposition, HSSJE)技术为基础, 发明了扫描喷嘴电沉积加工系统并于1974年获美国专利授权^[26]。Jet ECD工作时, 从喷嘴高速射出的“阳极化”的电解液液束冲击阴极表面, 与此同时, 液束中的金属离子在电场的作用下被还原为原子并堆积在阴极上, 进而实现选择性电沉积加工, 如图15所示。理论上, 该技术具有很好的应用潜能。这是因为, 一方面, 该技术以高速射流的形式不断向阴极沉积区提供新鲜电解液, 进而有极好的液相传质环境, 使得可达的极限电流密度显著提高, 相应地, 可获得比常规电沉积高数十倍以上(最大电流密度达 400 A/dm^2)的沉积速度; 另一方面, 高强度的液流冲刷作用有利于把沉积过程中可能析出的氢气(泡)及时排离电沉积区, 进而减小铸层的针孔和麻点等缺陷。此外, Jet ECD的金属沉积往往只能发生在限定区域, 使得沉积的金属层有较高的选择性和限域性, 因此, 该技术一诞生便吸引着很多科技工作者的不懈探索。如Chalupa等人^[27]分析了浸没式方形射流在阴极面上的流场分布特性。Rajput等人^[28]建立并实验验证了沉积速率和沉积高度的数学模型, 给出了阴极基底表面上的电位梯度分布以及射束内的电位分布。当然, 也有不少学

图 15 (网络版彩图)Jet ECD加工原理图

者对射流电沉积层的形貌特征、组织结构与性能进行了重点研究。如Bocking^[29]研究了喷射工艺参数(包括喷头到基底的距离、电流密度、电解液喷射速度、温度、电解液成分、喷嘴尺寸等)对沉积层成分、微观组织结构及性能的影响。此外,也有基于喷射电沉积工艺来制备复合或合金镀层的尝试。如Thiemig等人^[30]利用射流电沉积技术制造出了铜-氧化铝纳米复合膜。

射流电沉积技术的基础理论不断发展的同时,工艺与应用方面的创新也在持续推进。美国IBM公司^[31]开发出激光辅助喷射电沉积技术(laser-jet plating, 激光束与射流束同轴复合),并获得了非常不错的工艺效果:更高的选择能力与沉积速度(高达50 $\mu\text{m/s}$)、更好的镀层形貌质量与结合力等。而射流电沉积制造3D金属微结构的最早研究可能是由英国拉夫伯勒理工大学(现为拉夫堡大学)的Bocking等人^[32]开启的。他们于1995年报道了基于射流电沉积工艺快速制造出电火花加工工具电极与注射模具,并在研究分析其工艺特性与质量的基础上指出:该技术几乎不能用于制造高度大于0.5 mm的零件(如图16所示),除非辅以整平工艺或施以精细电流控制技术。这是因为,沉积区内传质速率和电流密度分布的不均必然会导致沉积层的组织结构、形貌质量与成形精度难以达到理想水平,而且水会并随时间推进持续恶化。日本Kato等人^[33]于1997采用周期性重复“扫描式射流电沉积+研磨”的方法制备出厚度为1 mm的零件,验证了前者的观点。在进一

图 16 (网络版彩图)Jet ECD制造的微铜柱

步完善工艺的基础上, Kunieda等人^[34]于1998年报道了基于同样方法加工出2 mm左右厚的铜微结构,但花费20 h(其中研磨时间占2/3)。Wang等人^[35]利用摩擦电沉积(模板、研磨与数控射流电沉积的有机结合)制造出了表面较为平整、光滑、尺寸精度较高的金属镍制件,如图17所示。射流电沉积的研究虽然已经取得了一定的成果,但令人遗憾的是,因沉积高度局域化(或高度选择性)、沉积微区传质速度与电场分布均匀化及沉积层畸变的即时抑制等关键难题尚未获得实质性突破,因此,射流电沉积至今几乎仍无法用于金属3D微结构与零件的工程化增材制造。

2.6 电化学打印技术(electrochemical printing, EcP)

旨在克服Jet ECD和LECD等技术的不足而整合其优点,2003年美国华盛顿大学Nelson等人^[36]开发出电化学打印(electrochemical printing, EcP)技术,如图18所示。该技术的主要特征是:用带有微喷口的管状电极(即喷管电极)代替LECD中的实心微电极,喷管电极(阳极)与阴极呈小间隙正对状态;加工时,阴阳极都浸入电解液中且喷管电极持续喷出射流;阳极在计算机控制下相对于阴极作精细的空间运动,进而在阴极基底上形成连续性图案或斑点阵列。通过调整微射流的射程、电解液流量和电流密度等工艺参数,可改变打印图案结构的分辨率和材料的组织结构。图19所示的是基于EcP技术形成的图案结构^[37]。虽然EcP在制备薄层微图案方面有一定优势,但在形成三维复杂结构方面尚未见有突破性进展的报道。

2.7 月牙形电解液约束三维电沉积成形 (meniscus-confined 3D electrodeposition, MCED) 技术

MCED是以持续稳定地形成于极间间隙的微纳米

图 17 (网络版彩图)Jet ECD制造的镍制件。(b)为(a)的局部放大图

图 18 EcP加工原理图

图 19 ECP制造的金微图案

尺度弯月形电解液团为电化学微反应池, 并使电沉积局限于微池内以成形3D微结构的一种特殊工艺. Hu等人^[38]于2010年报道该技术, 该技术的基本加工系统如图20所示. MCED的工作原理为: 在微量移液管(内含不溶性导电微丝体、出口直径100 nm至数微米)出口与阴极间形成连续稳定的微液桥, 并在在电场作用下微液桥内的金属离子还原为原子并堆积在阴极上, 在此过程中, 实时控制出液量、电流量、移液管三维微移动方向与移动量等参数, 以获得所设计的三维微结构体. 至今, Hu等人^[38,39]利用MCED成功制备出螺旋微型线圈结构(图21)和集成芯片铜/铂微连接线(图22). 虽

图 20 Meniscus-confined 3D沉积装置的示意图

图 21 MCED制造的金螺旋微线圈

然MCED能实现复杂线状结构体的成形, 且制造纳米级结构时具有较好的灵活性以及相对较低的成本, 但是在沉积时, 需要使微喷嘴以与沉积速度相匹配的速度作微量和精确的空间运动^[40], 因此, 该技术的实施条件要求苛刻, 且加工速度极慢.

2.8 电化学扫描探针显微镜(electrochemical scanning probe microscopy, EC-SPM)

电化学扫描探针显微镜(EC-SPM)是将扫描探针显微镜技术应用到电化学体系中的统称, 主要包括电

图 22 MCED制造的金微引线

化学扫描探针显微镜(electrochemical scanning tunneling microscope, EC-STM), 电化学原子力显微镜(electrochemical atomic force microscope EC-AFM)和扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscope, SECM). EC-SPM经过10余年的发展, 尽管还存在一些尚未解决的理论和和技术问题, 但该技术的应用一直在持续拓展. 电化学扫描隧道显微镜由Kolb等人^[41]于1997年提出. 它的工作原理如图23所示. EC-SPM与“蘸水笔”技术很类似, 首先在扫描隧道显微镜(STM)探针上沾蘸带有 Cu^{2+} 的溶液, 再移到金基片上通过电沉积形成铜纳米团簇. 此方法的加工精度非常高, 团簇的直径一般在亚纳米级, 高度可以控制在几个纳米. Kolb等人^[41]利用该技术制造出了由12个Cu原子簇团形成的圆形阵列, 如图24所示. Wang等人^[42]提出SECM-STM (SECM技术与EC-STM的组合)方法, 一方面, 它可以利用STM尖端进行定位, 确保高空间分辨率; 另一方面, 用于探索基底的局部化学活性, 最终制造出了长70 nm宽55 nm的金纳米粒子, 如图25所示. 然而, 由于很多金属的还原电位低于氢析出电位, 很难在水溶液中通过电沉积的方法得到纳米团簇或微/纳米结构.

3 结语与展望

本文综述了几种代表性的面向三维金属微结构与

图 23 电化学扫描隧道显微镜原理图

图 24 EC-SPM制造的铜团簇阵列

图 25 (网络版彩图)SECM-STM制造的金纳米粒子

零件制造的电化学沉积加工技术的研究现状, 分析它们各自的优势、不足和存在的主要问题, 如表1所示. 比较而言, EFAB在加工精度、表面质量、批量成形、三维复杂结构成形、实现的高深宽比等方面都表现不俗, 而喷射电沉积技术具有较高的选择性、沉积速度和操作自由度等, 因此这两种技术具有更好的发展前景. 据此, 本文认为未来研究工作的着力点应聚焦以下几个方面:

- (1) 发展EFAB技术各金属工艺层的结构优化设计理论与技术, 以使辅助工艺时间最小;
- (2) 进一步提高喷射电沉积技术的定域性, 开发金

表 1 电化学三维微沉积技术特点比较

技术名称	有无掩膜	加工材料	加工精度	是否能制造任意三维结构	加工速度	存在的不足
掩膜电沉积	有	金属、陶瓷及塑料	亚微米级 微米级	否	慢	操作复杂, 生产周期长, 难以制造复杂形状3D微结构
即膜沉积	有	金属	—	否	慢	沉积速度慢, 阳极掩膜的寿命较短, 即时掩膜定位与对准精度对设备要求较高
EFAB	有	金属	≥2 μm	否	慢	操作复杂、工艺成本高、各层结合力难以控制、即时掩膜定位与对准精度对设备要求较高
LECD	无	金属、合金、导电聚合物及半导体	亚微米级至纳米级	是	慢	难以满足高品质3D微增材制造的要求
Jet ECD	无	金属	—	是	快	成形精度不高, 表面较粗糙
EcP	无	金属	—	是	—	难以制造三维复杂结构
MCED	无	金属	纳米级	是	极慢	实施条件苛刻, 加工速度极慢
EC-SPM	无	金属	亚纳米级	是	—	仅适用少数金属和纳米尺度结构

属层在线在位致密化处理技术, 研究解决工艺实施中所需的辅助支撑结构的实现问题;

(3) 开发LECD和MECD的实时监测技术, 以实现
对阳极顶端位移运动和沉积层生长过程的动态精确控制, 以制造复杂精细的微结构体;

(4) 研究开发活泼金属电沉积层的表面氧化即时抑制技术和层间结合力增强技术;

(5) 探索发展无膜电化学沉积加工(如喷射电沉积、电化学打印、电解液约束三维电化学沉积等)制件表面的在线在位光整技术.

致谢 国内外同行的研究成果构成了本文的认识基础, 向他们表示感谢.

参考文献

1 Braun T M, Schwartz D T. The emerging role of electrodeposition in additive manufacturing. *Interf Mag*, 2016, 25: 69–73

2 Becker E W, Ehrfeld W, Hagmann P, et al. Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofforming, and plastic moulding (LIGA process). *Microelectron Eng*, 1986, 4: 35–56

3 邓扬明. 基于准LIGA技术制作微齿轮的研究. 硕士学位论文. 北京: 北京工业大学, 2005

4 Wang Y, Yi F, Zhang T, et al. Design and property study of micro-slot optics. *Opt Commun*, 2017, 386: 14–21

5 Bai W Q, Li Y G, Yang C S, et al. Fabrication of metal micro needle array by liga process. *Adv Mater Res*, 2011, 418-420: 1911–1914

6 Bischofberger R, Zimmermann H, Staufert G. Low-cost HARMS process. *Sensors Actuat A-Phys*, 1997, 61: 392–399

7 Yang R, Wang W, Soper S A. Out-of-plane microlens array fabricated using ultraviolet lithography. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 161110

8 Kuboyama Y, Nishida S, Noda D, et al. Fabrication of micro-capacitive inclination sensor using the LIGA process. *Key Eng Mater*, 2012, 523-524: 592–597

9 Marques C, Desta Y M, Rogers J, et al. Fabrication of high-aspect-ratio microstructures on planar and nonplanar surfaces using a modified LIGA process. *J Microelectromech Syst*, 1997, 6: 329–336

10 Wang W, Holl M R, Schwartz D T. Rapid prototyping of masks for through-mask electrodeposition of thick metallic components. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: C363–C368

- 11 Malekabadi A, Paoloni C. UV-LIGA microfabrication process for sub-terahertz waveguides utilizing multiple layered SU-8 photoresist. *J Micromech Microeng*, 2016, 26: 095010
- 12 Cohen A L, Frodis U, Tseng F G, et al. EFAB: Low-cost automated electrochemical batch fabrication of arbitrary 3D microstructures. In: Symposium on Micromachining and Microfabrication. Santa Clara, 1999. 236–247
- 13 Zhang G. Precise micromolding of patterned silicone layers for formation of plating Instant-masks. In: American Society for Precision Engineering (ASPE) Annual Meeting. 2007
- 14 Cohen A L. Method for electrochemical fabrication: US Patent 6027630, 2000-02-22
- 15 Cohen A, Chen R, Frodis U. Microscale metal additive manufacturing of multi-component medical devices. *Rapid Prototyp J*, 2010, 16: 209–215
- 16 Alper S E, Ocak I E, Akin T. Ultrathick and high-aspect-ratio nickel microgyroscope using EFAB multilayer additive electroforming. *J Microelectromech Syst*, 2007, 16: 1025–1035
- 17 Cohen A. MICA Freeform vs Selective Laser Melting. A white paper. 2014. <http://www.microfabrica.com/resources.html>[OL]
- 18 Jain A, Cohen A. Ultra-Precision Metal Additive Manufacturing for Thermal Management of Microelectronics. A white paper. <http://www.microfabrica.com/resources.html>[OL]
- 19 Madden J D, Lafontaine S R, Hunter I W. Fabrication by electrodeposition: building 3D structures and polymer actuators. In: Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science. IEEE, 1995. 77–81
- 20 Madden J D, Hunter I W. Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition. *J Microelectromech Syst*, 1996, 5: 24–32
- 21 Wang F, Xiao H, He H. Effects of applied potential and the initial gap between electrodes on localized electrochemical deposition of micrometer copper columns. *Sci Rep*, 2016, 6: 26270
- 22 Sundaram M M, Kamaraj A B, Kumar V S. Mask-less electrochemical additive manufacturing: A feasibility study. *J Manuf Sci Eng*, 2015, 137: 021006
- 23 Pellicer E, Pané S, Panagiotopoulou V, et al. Localized electrochemical deposition of porous Cu-Ni microcolumns: Insights into the growth mechanisms and the mechanical performance. *Int J Electrochem Sci*, 2012, 7: 4014–4029
- 24 徐晨, 刘德荣, 刘磊, 等. 微区电沉积技术及其研究进展. *功能材料*, 2016, 10: 10036–10043
- 25 Zimmerman E M. Method of jet plating. US Patent 2873232, 1959-02-10
- 26 Fletcher J C. Scanning nozzle plating system. US Patent 3810829, 1974-05-14
- 27 Chalupa R, Chen M, Modi V, et al. High Schmidt mass transfer in a turbulent impinging slot-jet flow. *Int J Heat Mass Transfer*, 2001, 44: 3775–3785
- 28 Rajput M S, Pandey P M, Jha S. Modelling of high speed selective jet electrodeposition process. *J Manufactur Process*, 2015, 17: 98–107
- 29 Bocking C E. High speed selective jet electrodeposition of gold and gold alloys using single circular jets. Dissertation of Doctoral Degree. Loughborough: Loughborough University, 1994
- 30 Thiemiig D, Osborne S, Sweet W, et al. Electroplating of copper-alumina nanocomposite films with an impinging jet electrode. *ECS Trans*, 2008, 11: 35–44
- 31 Gelchinski M H, Romankiw L T, Vigliotti D R, et al. Laser-enhanced jet-plating and jet-etching: High-speed maskless patterning method. US Patent 4497692, 1985-02-05
- 32 Bocking C E, Dover S J, Bennett G. An Investigation into the suitability of high speed selective jet electrodeposition for rapid tooling. In: First National Conference on Rapid Prototyping and Tooling Research. 1995. 157–173
- 33 Katoh R, Yoshida M, Kunieda M. Rapid prototyping of metal parts with electrolyte jet chemical machining. In: Proceeding of JSPE Spring Meeting. 1997. 1113–1114
- 34 Kunieda M, Katoh R, Mori Y. Rapid prototyping by selective electrodeposition using electrolyte jet. *CIRP Ann*, 1998, 47: 161–164
- 35 Wang G F, Tian Z J, Liu Z D, et al. Preparation of nickel parts by jet electro-deposition technique based on templates and grinding. *Inter J Electrochem Sci*, 2015, 10: 6844–6854
- 36 Nelson J B, Wisecarver Z, Schwartz D T. Electrochemical printing: mass transfer effects. *J Micromech Microeng*, 2007, 17: 1192–1199
- 37 Whitaker J D, Nelson J B, Schwartz D T. Electrochemical printing: software reconfigurable electrochemical microfabrication. *J Micromech Microeng*, 2005, 15: 1498–1503
- 38 Hu J. Interfacial physics in meniscus-confined electrodeposition and its applications for fabricating electronic structures. Dissertation of Doctoral Degree. Urbana-Champaign: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011

- 39 Hu J, Yu M F. Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds. *Science*, 2010, 329: 313–316
- 40 Farahani R D, Chizari K, Theriault D. Three-dimensional printing of freeform helical microstructures: A review. *Nanoscale*, 2014, 6: 10470–10485
- 41 Kolb D M. Nanofabrication of small copper clusters on gold(111) electrodes by a scanning tunneling microscope. *Science*, 1997, 275: 1097–1099
- 42 Wang F F, Wang W, He X, et al. Nanofabrication of the gold scanning probe for the STM-SECM coupling system with nanoscale spatial resolution. *Sci China Chem*, 2017, 60: 649–655

Research progress of electrochemical three-dimensional micro-deposition technology

MING PingMei, LI XinChao, ZHANG XinMin, QIN Ge, YAN Liang,
ZHANG JunZhong & LIU XiaoDi

Institute of Non-traditional Machining and Equipment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China

Electrochemical deposition is a nontraditional machining process for preparation of metal-based materials and manufacture of metal-based components by stacking layer by layer. It has a great potential as an alternative for metal additive micromanufacturing because of its some advantages that include widely available materials, low operating temperature, flexible operation, ease of shape and properties control and less limitation in article sizes. In this paper, we mainly introduce several representative electrochemical deposition processes for fabricating three-dimensional metal microstructures and microparts, including through-mask electroplating, instant masking, electrochemical fabrication (EFAB), localized electrodeposition, jet electrochemical deposition, electrochemical printing, meniscus-confined 3D electrodeposition, electrochemical scanning tunneling microscopy etc., and emphasize each process's working principle, key technologies, advantages and disadvantages, and main problems and challenges. Finally, the future development trends and research focuses of this field are discussed.

electrochemical deposition, metal additive micromanufacturing, through-mask electroplating, EFAB, jet electrochemical deposition, electrochemical printing

doi: 10.1360/N092017-00172