

文章编号 1004-924X(2024)16-2492-12

镍基阵列微针的薄胶微电铸制备工艺

王华安¹, 李晓建¹, 尹鹏和¹, 宋佳忻¹, 张 宇¹, 梁军生^{1,2*}

(1. 大连理工大学 辽宁省微纳技术及系统重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 高性能精密制造全国重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:阵列镍微针具有机械强度高、导电性好等优点, 广泛应用于生物工程等领域。微电铸工艺凭借其复制精度高、适应性广等优点, 已成为制备镍微针的可靠方法。然而, 在微电铸工艺中, 通常需要使用与铸层厚度相同的光刻胶模具, 导致厚胶微电铸时面临微结构处存留残胶、胶层难以去除等问题。为了解决上述问题, 获得尖端曲率半径为纳米尺度的阵列镍微针, 我们提出了镍基阵列微针的薄胶微电铸制备工艺并进行实验验证。首先, 利用(100)型单晶硅的各向异性刻蚀特性制备阵列锥坑硅模具; 接着, 在硅模具表面溅射一层厚度为 200 nm 的镍种子层; 然后, 使用光刻工艺制备微针支撑梁薄胶模具; 最后, 对硅模具进行微电铸, 释放阵列镍微针。实验结果表明: 本实验采用的方法可以在不损伤硅模具的前提下, 得到尺寸平均偏差 1.7 μm 、绝对位置平均偏差 1.8 μm 、尖端平均曲率半径 150 nm 的阵列镍微针; 使用厚度为 $\sim 2 \mu\text{m}$ 的 RFJ-60 负性光刻胶作为微电铸的模具, 成功制备出厚度为 $\sim 24.3 \mu\text{m}$ 的阵列镍微针支撑梁。此外, 通过将 SiO_2 侧蚀量补偿进光刻掩模版图形尺寸的方法, 将镍微针相对尺寸误差降低至 1%。结合微电铸工艺和单晶硅的各向异性刻蚀特性, 能够高质量、高效率地制备阵列镍微针, 为阵列镍微针的批量化制备奠定了基础。

关键词:阵列镍微针; 硅模具; 微电铸工艺; 侧蚀量补偿

中图分类号: TN205; TN305.7 文献标识码: A doi: 10.37188/OPE.20243216.2492

Preparation of Ni microneedle array using thin photoresist microelectroforming technique

WANG Huan¹, LI Xiaojian¹, YIN Penghe¹, SONG Jiabin¹, ZHANG Yu¹, LIANG Junsheng^{1,2*}

(1. Key Laboratory for Micro/Nano Technology and System of Liaoning Province,

Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. State Key Laboratory of High-performance Precision Manufacturing,

Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

* Corresponding author, E-mail: jsliang@dlut.edu.cn

Abstract: With the advantages of high mechanical strength and good electrical conductivity, Ni microneedle arrays are widely used in bioengineering and other fields. By virtue of the advantages of high replication accuracy and wide adaptability, the microelectroforming technique has become a reliable method for preparing Ni microneedles. However, it is usually necessary to use photoresist template with the same thickness as that of the casting layer in the microelectroforming technique. Thick photoresist microelectroforming faces problems such as residual photoresist at the microstructure, difficulty in removing the photoresist. In

收稿日期: 2024-02-05; 修订日期: 2024-03-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51675085); 中央高校基本科研业务费项目 (No. DUT22YG214)

order to solve the above problems, obtain Ni microneedle arrays with tip curvature radius on the nanometer scale, the fabrication process for Ni microneedle arrays based on the thin photoresist microelectroforming technique was designed and experimentally verified. First, a silicon template with arrays of pits was fabricated on (100) single crystal silicon wafers. Next, a Ni seed layer with a thickness of 200 nm was sputtered onto the surface of the silicon template. Then, a thin photoresist template of the microneedle support beam was prepared using the photolithography technique. Finally, Ni microneedle arrays were released after microelectroforming. The experimental results show that Ni microneedle arrays with an average deviation in size of $1.7\ \mu\text{m}$, an average deviation in absolute position of $1.8\ \mu\text{m}$, and an average curvature radius of 150 nm at the tip were obtained by this method without damaging the silicon template. Using RFJ-60 negative photoresist as a template for microelectroforming with a thickness of $-2\ \mu\text{m}$, microneedle support beams with a thickness of $-24.3\ \mu\text{m}$ were successfully prepared. Ni microneedle relative dimensional error was reduced to 1% by compensating SiO_2 lateral erosion into lithographic mask. Combining the microelectroforming technique and the anisotropic etching property of monocrystalline silicon, the Ni microneedle array can be prepared with high quality and high efficiency, which lays the foundation for the batch preparation of Ni microneedle arrays.

Key words: Ni microneedle array; silicon template; microelectroforming technique; lateral erosion compensation

1 引言

近年来,阵列微针在生物医疗(如药物输送^[1]、辅助疾病治疗^[2]、皮肤穿刺^[3]等)和传感器(如加速计^[4]、 SF_6 等有害气体检测^[5]、生物传感器^[6]等)方面得到了广泛应用。目前阵列微针的主流加工技术有拉延光刻工艺^[7]、3D 打印技术^[8]、热压成型工艺^[9]和 UV-LIGA 工艺^[10-11]等,多种多样的加工技术丰富了阵列微针的种类^[12-13],但其加工对象主要是光刻胶和聚合物等材料,制备的阵列微针机械强度较低,且尖端曲率半径较大。相比之下,体硅微加工工艺^[5]可以得到机械强度高、尖端曲率半径小的阵列硅微针。然而,无论是湿法腐蚀还是干法刻蚀,对于刻蚀时间^[14]的精确控制至关重要。过刻蚀会降低微针高度,欠刻蚀则会增大微针尖端曲率半径,二者很难保证加工完成后阵列微针的一致性及加工精度^[15-16]。

在微纳加工领域,模板剥离技术被广泛应用于制作具有特定尺寸和结构的功能器件,该技术可分为三个步骤:模具制备、材料沉积和结构释放^[17]。Pan 等人^[18]使用微铣削工艺制备了阵列式倒圆锥形金属模具,并用超声熔化 PP 颗粒填充

模具,脱模后得到了具有较高精度的阵列微针,但微针尖端曲率半径仅达到 $50\ \mu\text{m}$ 。Lee 等人^[19]使用激光烧蚀工艺制备了 PDMS 模具,然后进行浇铸和脱模,得到了尖端曲率半径较小的 PMMA 阵列微针,但微针的尺寸精度和机械强度较差。Choi 等人^[20]使用 UV-LIGA 工艺和反应离子刻蚀工艺得到了 SU-8 负性光刻胶阵列微针,并以此为基础制备了 PDMS 阵列微针模具,浇铸脱模后得到了 PMMA 阵列微针。为了进一步提高微针机械强度,他们在微针表面沉积了一层厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的镍,该方法虽然可得到尖端曲率半径为 $15\ \mu\text{m}$ 的阵列微针,但其工艺周期长且流程繁琐。Henzie 等人^[21]利用(100)型单晶硅的各向异性刻蚀特性制备了锥坑硅模具,然后在硅模具上进行电子束沉积,释放后得到了最小尖端曲率半径为 100 nm 的金字塔形微针。然而,电子束沉积是一种自下而上的沉积方法,制备高度较大的微针时加工难度和成本较高。胡亚明等人^[22]在上述硅模具的基础上,使用微电铸工艺复制其表面形貌,释放后得到了尖端平均曲率半径为 48 nm、高度为 $120\ \mu\text{m}$ 的镍微针。Henzie 和胡亚明等人的方法虽然可制备尖端曲率半径为纳米尺度的金属微针,但二者均未考虑到金属微针的

支撑结构,导致其工艺无法制备高位置精度的阵列微针,此外,需要使用 KOH 溶液完全破坏硅模具以释放镍微针,无法实现阵列微针的批量化制备。Su 等人^[23]使用 SU-8 负性光刻胶在锥坑硅模具上制备了厚度为 20 μm 的支撑梁模具,采用微电铸工艺成功获得了含有支撑梁结构的镍微针。然而,在当前的制作工艺中,使用 SU-8 等厚度较大的光刻胶作为微电铸模具,存在如下问题:(1)微结构处留存残胶^[24-25],导致微电铸后镍微针尖端曲率半径增大;(2)与金属衬底结合力差^[26],需要先制备一层 BN303 光刻胶膜作为黏附层;(3)去胶工艺仍处于研究阶段^[27],微电铸完成后光刻胶难以去除,影响后续封装应用。

为了解决上述问题,得到机械强度高、精度高、针尖表面光洁、尖端曲率半径小的阵列微针,本文提出了镍基阵列微针的薄胶微电铸制备工艺,通过(100)型单晶硅的各向异性刻蚀特性制备高精度阵列式倒金字塔型锥坑硅模具,采用负胶光刻工艺在硅模具表面制备阵列镍微针支撑梁薄胶模具,通过微电铸工艺精确复制硅模具的形貌和尺寸,释放后便可得到阵列镍微针。使用厚度为 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 的负性光刻胶 RFJ-60 作为微电铸的模具,成功制备出厚度为 $\sim 24.3\ \mu\text{m}$ 的阵列镍微针支撑梁。与 SU-8 等厚胶模具相比,使用 RFJ-60 薄胶模具进行微电铸在满足铸层厚度要求的同时,具有显影后不留残胶、与金属衬底结合力好和去胶简单等优点,提高了加工精度,缩短了加工周期,增强了与后续工艺的兼容性。另外,将 SiO_2 侧蚀量作为补偿计入光刻掩膜版图尺寸,提高湿法腐蚀的精度并降低成本。实验结果表明,本实验采用的方法能够稳定制备高一致性的阵列镍微针,微针表面光洁平整,微针厚度满足设计要求。此外,硅模具无损伤,清洗后可再次使用,缩短了工艺周期,降低了加工成本,为阵列微针的批量化制备奠定了基础。

2 实 验

在本实验中,阵列镍微针的制备主要包含:(1)利用(100)型单晶硅各向异性刻蚀特性制备阵列式倒金字塔型锥坑硅模具;(2)精密微电铸

工艺复制硅模具表面形貌;(3)释放阵列镍微针。图 1 描述了本实验制备阵列镍微针的工艺流程,其中,(a)~(f)为硅模具的制备流程,(g)~(i)为微电铸工艺流程,(j)~(k)为阵列镍微针释放流程。

2.1 阵列式倒金字塔型硅模具制备

本实验选取直径 2 寸、厚度为 $320 \pm 10\ \mu\text{m}$ 的双面抛硅片。首先使用标准 MEMS 清洗工艺将单晶硅片进行清洗(图 1(a))。然后在硅片表面使用干氧—湿氧交替的方法热生长一层 SiO_2 薄膜,氧化温度 1 180 $^\circ\text{C}$,时间约 10 h(图 1(b))。接着在硅片背面旋涂一层 BP212 正性光刻胶,低速 600 r/min,9 s;高速 2 400 r/min,30 s,并置于 85 $^\circ\text{C}$ 热板上坚膜 30 min,除去胶膜中的溶剂,然后在其正面进行相同匀胶坚膜操作,接着使用 SUSS MA6 光刻机对硅片正面进行曝光,曝光剂量为 350 mJ/cm^2 ,随后在 0.5wt% 的 NaOH 溶液中显影,经去离子水漂洗后置于 85 $^\circ\text{C}$ 热板上烘干水汽(图 1(c))。下一步将硅片置于氢氟酸缓冲液(HF :氟化铵:水=3:6:10)中,腐蚀暴露在光刻胶胶层外的 SiO_2 ,累计腐蚀 45 min。完成后将其依次置于丙酮、无水乙醇、去离子水中各超声 5 min 去除光刻胶(图 1(d))。最后将硅片放入深

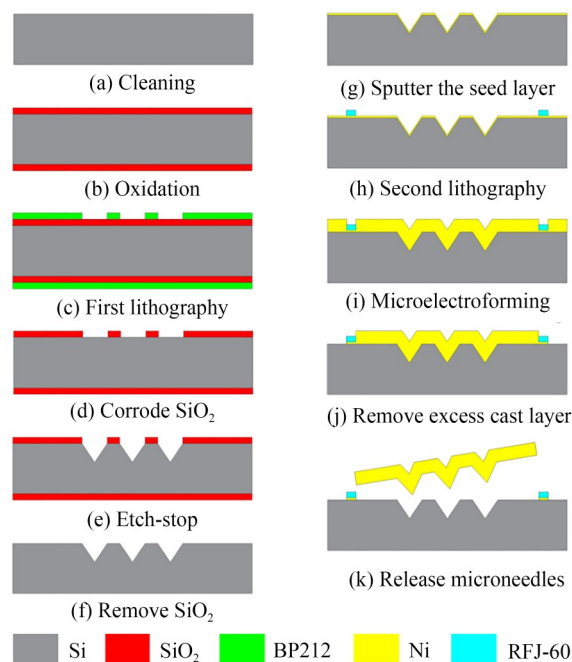


图 1 阵列镍微针制备的工艺流程

Fig. 1 Fabrication process of Ni microneedle arrays

硅腐蚀机,以图形后的 SiO_2 为掩膜,完成硅片的各项异性刻蚀,腐蚀溶液为 40wt% 的 KOH 溶液,温度为 85 °C,腐蚀时间为 150 min(图 1(e))。腐蚀完成后,将其置于氢氟酸缓冲液中去除表面氧化层,清洗后干燥,为后续微电铸工艺做准备(图 1(f))。

2.2 阵列镍微针微电铸工艺

为了提高硅模具导电性,防止在电铸过程中电压过大,采用磁控溅射工艺在其正面沉积一层镍膜,作为微电铸工艺的种子层,并使用负胶光刻工艺制备一层胶膜,作为阵列镍微针支撑梁的模具用以隔开多余铸层,具体制备流程如图 1(g)~1(i)所示。

首先在硅模具正面磁控溅射一层厚度 200 nm 左右的镍膜,溅射功率为 300 W,时间为 3 min(图 1(g))。接着在硅模具正面旋涂一层 RFJ-60 负性光刻胶,低速 600 r/min,9 s;高速 2 400 r/min,30 s,并置于 85 °C 热板上坚膜 30 min,然后对硅模具正面进行曝光,曝光剂量为 350 mJ/cm²,使用负胶显影液显影 90 s,负胶漂洗剂漂洗 30 s,丙酮漂洗 15s,最后置于通风橱中静待丙酮自然挥发(图 1(h))。下一步使用专用亚克力夹具夹持硅模具,将夹具与脉冲电源阴极相连后进行微电铸,电铸液温度为 45 °C,磁力搅拌速度为 30 r/min,脉冲为 1kHz,占空比为 20%,为使微电铸工艺能完整复制硅模具表面形貌且铸层具有足够的厚度用以保证支撑梁强度,采用小电流密度 0.5 A/dm² 电铸 2 h,大电流密度 1 A/dm² 电铸 1h(图 1(i))。

2.3 阵列镍微针释放

微电铸完成后,将夹具置于空气中冷却至室温,打开夹具取下电铸后的硅模具,使用镊子在平行于支撑梁方向上轻轻揭下多余铸层(图 1(j))。然后将硅模具置于去离子水中,放入超声清洗机,一段时间后,开始收集从硅模具上脱落带有阵列镍微针的支撑梁(图 1(k))。

3 结果与讨论

3.1 薄光刻胶层模具微电铸厚铸层可行性分析

与厚胶模具中光刻胶图案即为微电铸结构图案不同,薄胶模具中光刻胶图案将整体铸层分为支撑梁和多余铸层两部分。图 2 为本实验

第二次光刻采用的掩膜版,该掩膜版决定了薄胶模具微电铸后的铸层结构。进行电铸时,黑色矩形图案为阵列镍微针的支撑梁,其余黑色图案为多余铸层,白色图案为负性光刻胶膜。该设计的作用一方面作为阵列镍微针支撑梁的模具,另外一方面将电铸过程中产生的残余应力集中到周围面积较大的多余铸层上,防止支撑梁处因铸层应力集中而破碎,损坏阵列镍微针结构。

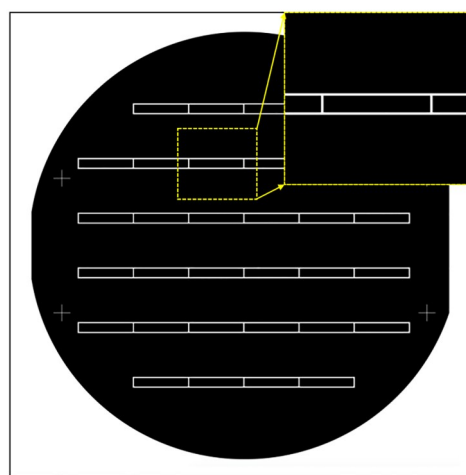


图 2 第二次光刻采用的掩膜版

Fig. 2 Mask used for second lithography

在前文所述 RFJ-60 负性光刻胶的匀胶参数下,得到的胶层厚度为 $\sim 2 \mu\text{m}$,但为了保证制备的阵列镍微针及其支撑梁具有足够强度,本实验微电铸铸层厚度需达到 $\sim 20 \mu\text{m}$,为了探究其可行性,本文使用 COMSOL 对硅模具支撑梁横截面铸层生长过程进行了仿真,结果如图 3 所示。

图 3(a)展示了微电铸刚开始时硅模具表面形貌及溶液中镍离子浓度分布,其中,倒三角形为我们利用(100)型单晶硅各向异性刻蚀特性制备的倒金字塔型锥坑, $150 \times 2 \mu\text{m}$ 矩形凸起结构为我们使用负胶光刻工艺制备的光刻胶模具,用以分隔阵列镍微针与多余铸层。微电铸开始后,硅模具所在的阴极处镍离子在外加脉冲电源的作用下,得到电子形成原子沉积到硅模具上,随着时间的推移,铸层厚度逐渐增大,阴极处镍离子浓度亦随之减小。图 3(b)展示了铸层达 20 μm 时硅模具的表面形貌及溶液中镍离子浓度分

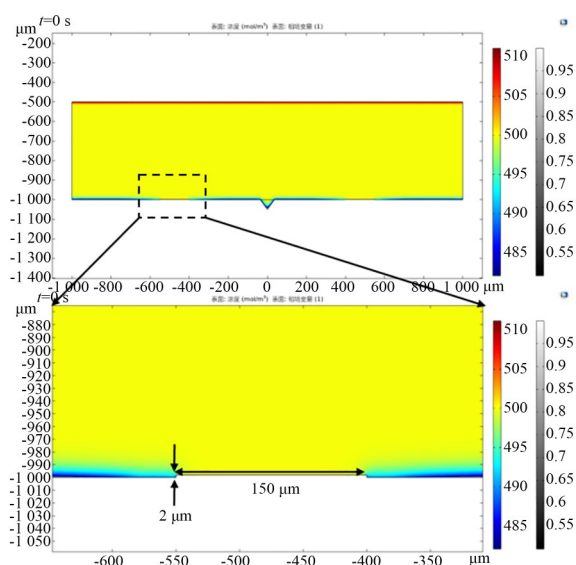
布,从图中我们可以看出,在光刻胶模具处,铸层在纵向生长的同时,也发生了横向生长,且铸层纵向生长量大于其横向生长量,我们认为是在镍离子被还原过程中,由于光刻胶模具上方铸层生长,形成槽型结构,镍离子反应后,新的镍离子由于槽型结构的影响,未能及时补充到光刻胶模具上方处,从而导致该处镍离子浓度小于铸层上方

镍离子浓度,进而使该处镍离子还原速率降低,铸层横向生长速度降低,图中镍离子浓度分布也验证了这一结论。当铸层达 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时, $150\text{ }\mu\text{m}$ 宽的光刻胶模具上仍有 $117\text{ }\mu\text{m}$ 宽的铸层缝隙,该缝隙足够用于剥离多余铸层,阵列镍微针支撑梁宽度虽因此增大 $34\text{ }\mu\text{m}$,但并不会对其特征结构产生任何影响,故我们使用厚度为 $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 光刻胶制备 $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铸层是可行的。

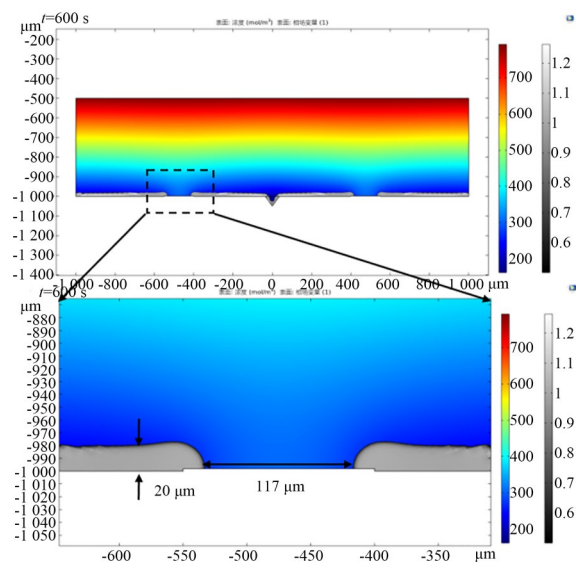
3.2 阵列镍微针形貌分析

在阵列镍微针的制备流程中,硅模具的制备(图 1(a)~1(f))周期占比最大,如果在释放阵列镍微针后,硅模具可再次使用,将大大节省整个工艺流程的周期,对于降低加工成本、提高加工效率具有重要意义。完成微电铸后,剥离多余铸层,矩形支撑梁及其上阵列镍微针仍存在于硅模具上,我们采用超声释放的方法对硅模具上的阵列镍微针进行了释放。图 4 为使用场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察超声释放后的阵列镍微针,该图表明,阵列镍微针支撑梁的厚度范围为 $18.9\sim 24.3\text{ }\mu\text{m}$,证明了本实验使用厚度为 $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 光刻胶制备 $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铸层是可行的。然而,使用超声清洗的方法虽然可以释放阵列镍微针,但微针尖端曲率半径范围为 $7.6\sim 13.8\text{ }\mu\text{m}$,分辨率较低,限制了阵列微针的广泛应用。

经过分析超声清洗的原理可知,我们采用超声释放的方法是通过超声波在去离子水中传播,在铸层与硅模具结合处的液体中产生空化气泡,



(a) 电铸造开始时
(a) At the beginning of electroforming



(b) 铸层厚度为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时
(b) At a cast layer thickness of $20\text{ }\mu\text{m}$

图 3 薄胶层硅模具微电铸过程

Fig. 3 Microelectroforming process for thin photoresist silicon template

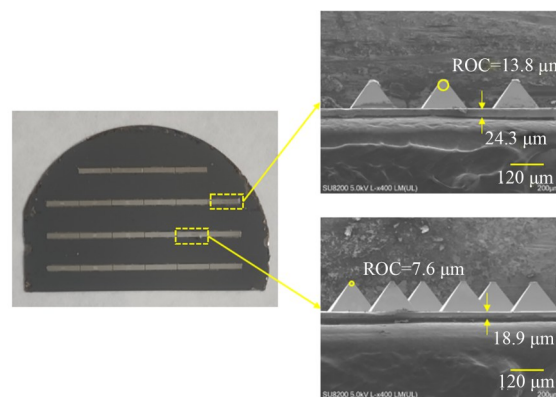


图 4 超声释放后的阵列镍微针

Fig. 4 Ni microneedle arrays after ultrasonic release

该气泡闭合时,在其周围产生巨大压力,破坏铸层与硅模具的吸附,导致铸层与硅模具脱离。然而,该种脱离并不能同时完成,致使镍微针尖端在超声的作用下,与硅模具发生快速碰撞,最终导致镍微针尖端曲率半径增大。并且SEM视图中的镍微针尖端平台呈现挤压状,不是标准的棱台。故我们认为阵列镍微针尖端曲率半径较大的原因是超声释放损坏了镍微针尖端,并非各向异性刻蚀未完成及光刻胶未完全去除等问题导致。

为了验证上述结论,我们对该硅模具中的另外一部分使用化学腐蚀的方法将阵列镍微针进行释放。该方法操作流程如下:将该部分硅片放入 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{wt}\%$ 的 KOH 溶液中,等待阵列镍微针表面的硅完全被腐蚀后,使用聚四氟乙烯镊子将其取出,放入去离子水中漂洗。化学释放后阵列镍微针的 SEM 视图如图 5 所示,使用化学释放的方法可以将阵列镍微针尖端曲率半径减小至 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ 。但是硅模具在腐蚀过程中,由于存在各组阵列镍微针在 KOH 溶液中相互碰撞,镊子夹持等无法避免的操作,导致镍微针尖端依旧呈现挤压状,限制了镍微针尖端曲率半径进一步减小。

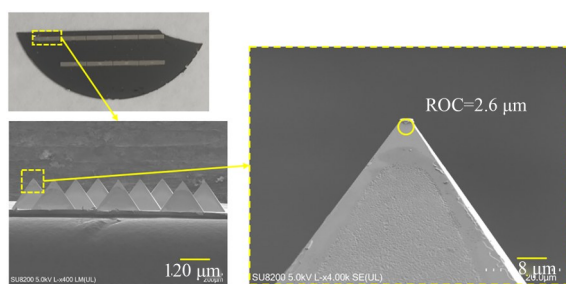


图 5 化学释放后的阵列镍微针

Fig. 5 Ni microneedle arrays after chemical release

为了得到曲率半径更小的阵列镍微针,同时不损坏硅模具,便于下一次电铸,我们重新设计了铸层结构,旨在将完整阵列镍微针同时释放,避免阵列镍微针释放后再次与其他结构接触碰撞。重新设计后第二次光刻的新掩膜版如图 6 所示,较于早期掩膜版,新掩膜版支撑梁的尺寸更小,并且在其上增添了数条直线将铸层进一步分割,二者目的均是为了进一步减小电

铸过程中产生的残余应力。新掩膜版微电铸后释放阵列镍微针的方法为物理方法,具体表现为剥离多余铸层时,由于支撑梁与多余铸层相连,阵列镍微针亦随之脱离,使用特殊刀具将支撑梁与多余铸层分离即可得到我们所需阵列镍微针。

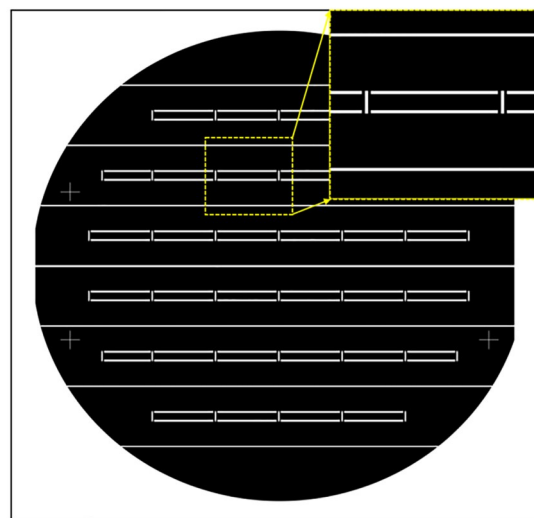


图 6 第二次光刻采用的新掩膜版

Fig. 6 New mask used for second lithography

图 7 为物理释放后阵列镍微针的 SEM 视图,从图中可以看出, 3×1 阵列镍微针、 3×2 阵列镍微针、 3×3 阵列镍微针均精确地复制了阵列式倒金字塔型锥坑硅模具的表面形貌,每个镍微针的 4 个侧壁对应模具上锥坑的 4 个 (111) 面,镍微针表面光洁无杂质,针尖顶端无损伤。个别微针出现的侧壁不完整现象是由铸层生长速率不均匀导致,并不影响阵列镍微针其功能。

图 8 展示了随机选取 8 个不同曲率半径 ($86\sim 244\text{ nm}$) 镍微针的 SEM 视图。镍微针尖端平均曲率半径减小至 150 nm , 最小曲率半径减小至 86 nm 。证明了相比于超声释放和化学释放,我们采用的物理释放阵列镍微针的方法可有效减小尖端曲率半径。

少部分微针顶端出现种子层剥落现象,这是由第二次光刻后锥坑底部存留残胶所导致,可采取进一步延长显影时间或使用等离子去胶机处理硅模具等措施,避免该类问题发生。

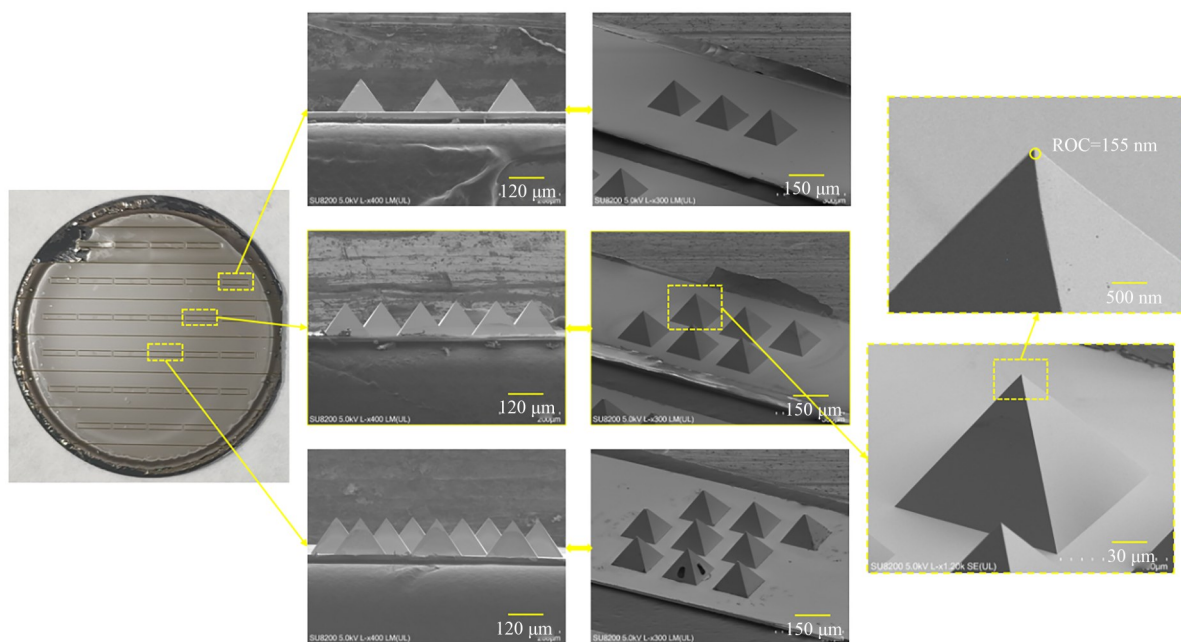


图7 物理释放后的阵列镍微针

Fig. 7 Ni microneedle arrays after physical release

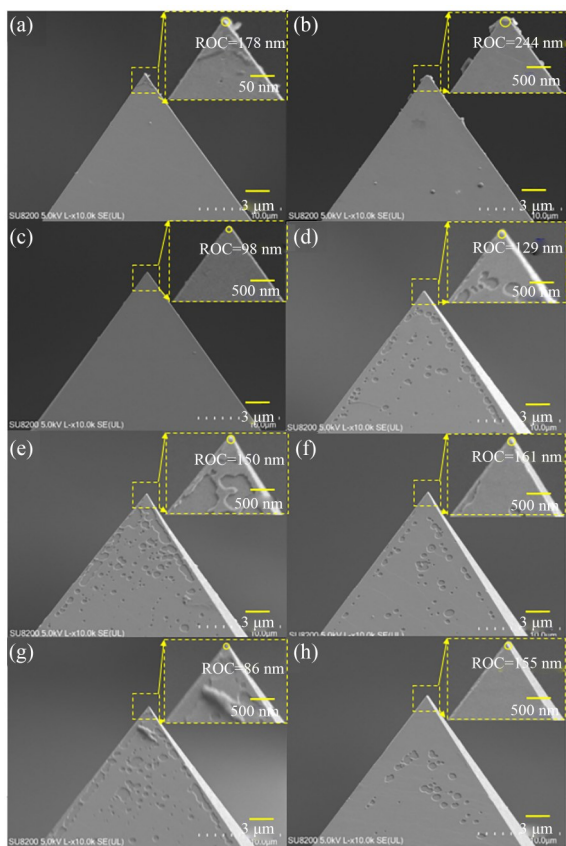


图8 镍微针尖端SEM图

Fig. 8 SEM image of Ni microneedle tip

3.3 阵列镍微针加工精度分析

为了进一步降低加工成本,避免干法刻蚀中的微负载效应,我们采用湿法腐蚀的方法腐蚀 SiO_2 。但由于湿法腐蚀中腐蚀液的流动性, SiO_2 窗口会发生横向刻蚀,相较于上一步光刻得到的光刻胶窗口尺寸,腐蚀完成后的 SiO_2 窗口尺寸会扩大。为了精准控制其横向刻蚀量,并在光刻掩膜版上缩小相应的尺寸来达到设计所需的窗口尺寸,基于本实验中使用的 SiO_2 薄膜参数,我们对腐蚀条件做出了详细探索,发现在 40°C 水浴条件下,采用腐蚀3 min— 100°C 热板坚膜7 min—腐蚀3 min交替进行的方法,当累计腐蚀时间达45 min时,可以完成 SiO_2 窗口腐蚀,并将其横向单边侧蚀量控制在 $5\ \mu\text{m}$ 左右。本实验阵列镍微针底面边长的设计尺寸为 $176\ \mu\text{m}$,故将掩膜版上相应图形的尺寸设置为 $166\ \mu\text{m}$ 。为了分析最终阵列镍微针的尺寸精度及各镍微针间的一致性,本实验在SEM视图中测量了阵列镍微针底面的长度和宽度,测量结果如图9所示。其中,图9(a)~9(c)为 3×1 阵列镍微针,图9(d)~9(f)为 3×2 阵列镍微针,图9(g)~9(i)为 3×3 阵列镍微针。

由于微针侧面与底面夹角为 54.74° ,可据此通过微针底面边长求得其高度。图10为9组阵

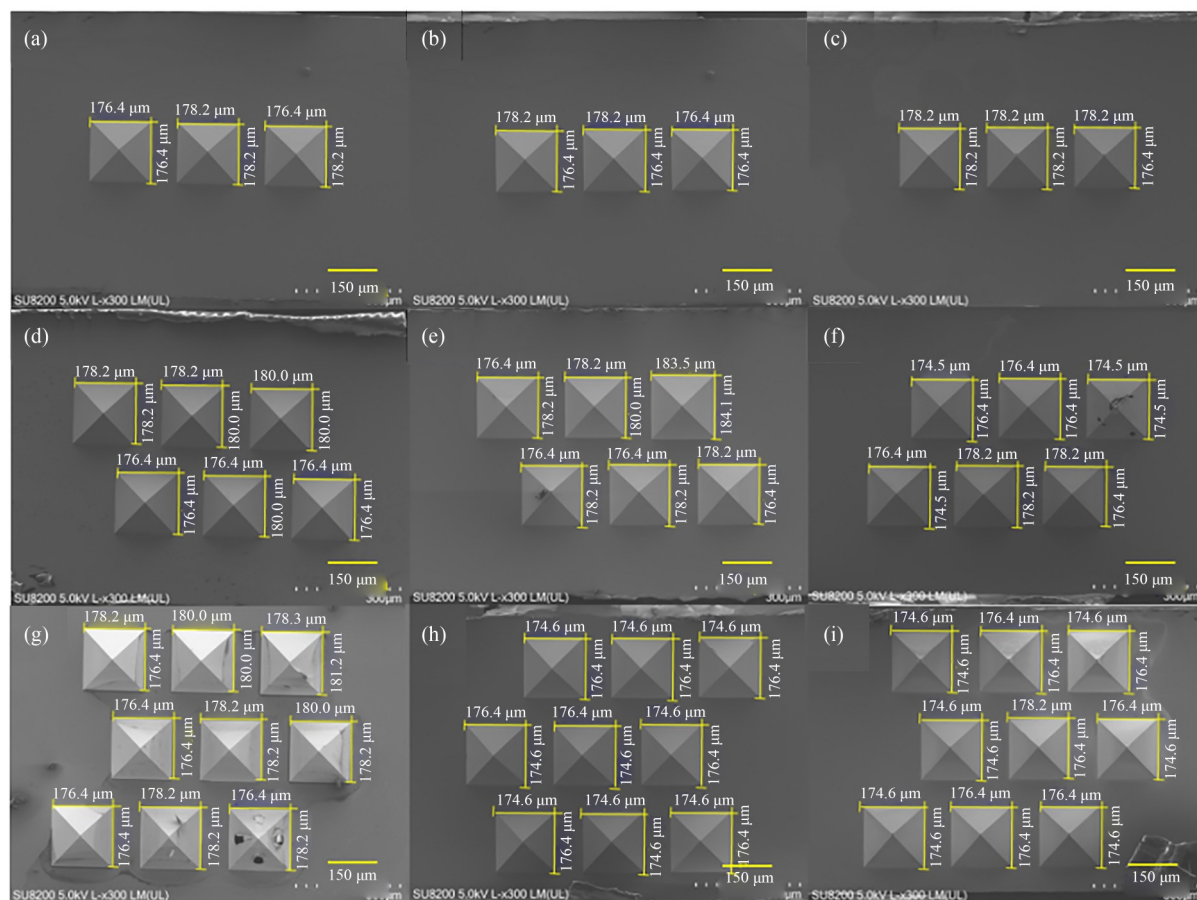


图9 阵列镍微针底部长度和宽度

Fig. 9 Length and width at the base of the Ni microneedle arrays

列镍微针尺寸的统计散点图,各组阵列镍微针底部的长度平均值为 $177.6 \mu\text{m}$,标准差为 $2.3 \mu\text{m}$,宽度平均值为 $177.8 \mu\text{m}$,标准差为 $2.7 \mu\text{m}$,高度平均值为 $125.2 \mu\text{m}$,标准差为 $1.2 \mu\text{m}$ 。由此可见,本实验制备的阵列镍微针整体尺寸上具有较高的一致性。阵列镍微针底面的实际平均边长为 $177.7 \mu\text{m}$,设计尺寸为 $176 \mu\text{m}$,相对尺寸误差为 1% 。证明了将 SiO_2 侧蚀量补偿进光刻掩膜版的图形尺寸中,可提高阵列镍微针加工的尺寸精度。然而由于采用湿法腐蚀 SiO_2 ,腐蚀液的流动性导致 SiO_2 图案间侧蚀量不同,这是造成各个镍微针尺寸存在差异的主要原因。

为了量化阵列镍微针的位置精度,我们以每组阵列镍微针的第一个镍微针所在位置为基准,在距其特定距离处建立直角坐标系,统计其余镍微针的位置坐标,计算其与设计位置坐标之间的偏差,得出9组阵列镍微针实际位置与设计位置偏差的直方图,如图 11 所示。

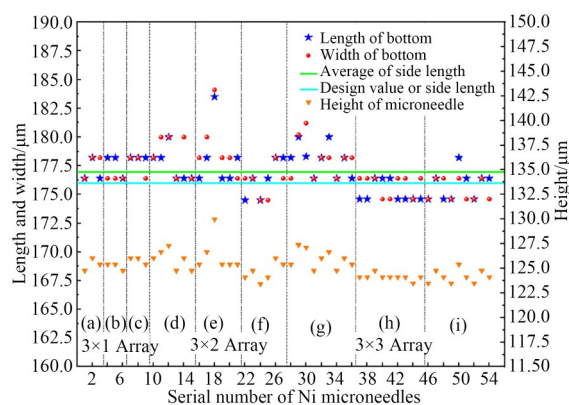


图10 阵列镍微针尺寸统计散点图

Fig. 10 Statistics scatter plot of the Ni microneedle arrays size

各组阵列镍微针在 X 方向上绝对位置平均偏差为 $1.9 \mu\text{m}$,在 Y 方向上绝对位置平均偏差为 $1.7 \mu\text{m}$,由此可见本实验制备的阵列镍微针具有较高的位置精度。

综上所述,利用硅模具微电铸工艺与物理

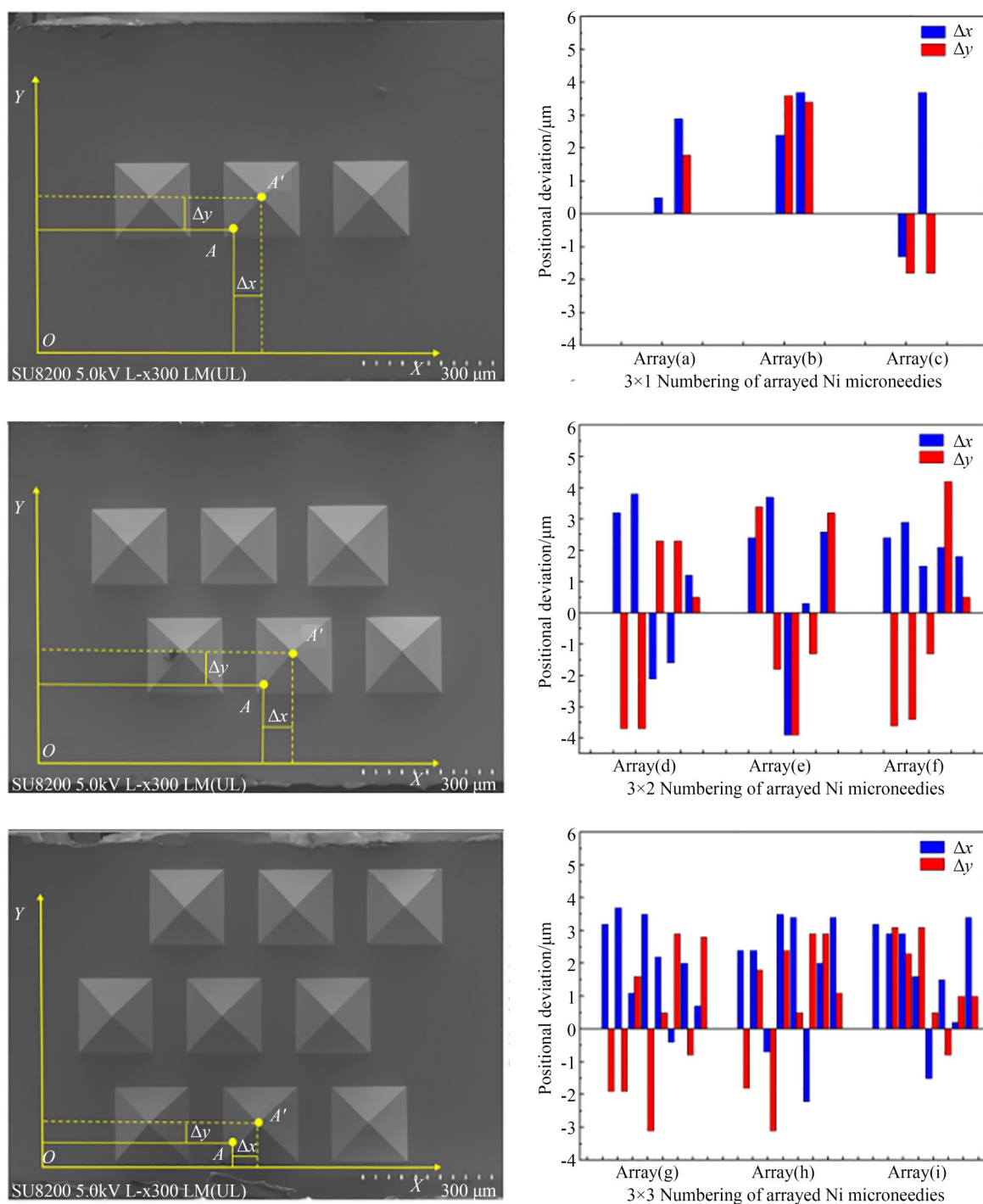


图 11 阵列镍微针实际位置与设计位置偏差直方图

Fig. 11 Deviation histogram of the actual position versus the designed position of the Ni microneedle arrays

释放方法,可以在不损坏硅模具的同时获得尖端曲率半径较小的阵列镍微针。微针尖端都严格复制了倒金字塔形状,硅模具的自停止刻蚀特性保证了倒金字塔型锥坑底部具有纳米尺度的曲率半径,微电铸工艺保证了阵列镍微针严

格复制硅模具的形貌和尺寸,二者为阵列镍微针的纳米曲率半径与高一致性提供了先决条件。 SiO_2 侧蚀量的补偿进一步提高了阵列镍微针的加工精度,降低了加工成本。物理释放方法降低了阵列镍微针的尖端曲率半径,保证了

硅模具的完整性,为硅模具的重复利用提供了可能,缩短了加工周期。因此,该方法可以实现阵列金字塔形镍微针的低成本、高效率、高质量制造。

4 结 论

为了避免厚胶微电铸时微结构处存留残胶、胶层难以去除等问题,本文设计了镍基阵列微针的薄胶微电铸制备工艺,制备了尖端曲率半径为纳米尺度的阵列镍微针。采用(100)单晶硅的各向异性刻蚀特性获得高精度阵列式倒金字塔型锥坑硅模具,结合微电铸工艺实现阵列镍微针的高精度复制和释放。提出了一种以薄光刻胶层微电铸厚铸层的方法,并使用仿真验证了该方法

的可行性。使用厚度为 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 的光刻胶模具成功制备了厚度为 $\sim 24.3\ \mu\text{m}$ 的阵列镍微针支撑梁。探究了超声释放、化学释放和物理释放等方法对镍微针尖端曲率半径的影响,最终选定物理释放作为本实验阵列镍微针的释放方法。在不损伤硅模具的前提下,成功将镍微针平均尖端曲率半径减小至 $150\ \text{nm}$,最小曲率半径减小至 $86\ \text{nm}$,极大提高了加工效率和质量。此外,提出了将 SiO_2 侧蚀量补偿进光刻掩膜版图尺寸中的方法,成功将镍微针尺寸精度误差降低至 1% ,实现了对镍微针尺寸的精确控制。上述结果表明,本文研究的硅模具微电铸工艺是一种可靠的制备阵列镍微针的方法,可实现阵列镍微针的低成本、高效率、高质量制备,为阵列镍微针的批量化生产奠定了坚实基础。

参考文献:

- [1] MDANDA S, UBANAKO P, KONDIH P P D, *et al.* Recent advances in microneedle platforms for transdermal drug delivery technologies [J]. *Polymers*, 2021, 13(15): 2405.
- [2] 潘奕璇, 张杨熙, 史雪莹, 等. 通过柔性微针阵列集成的叉指电极装置产生电刺激用于癌症免疫治疗[J]. 科学通报(英文版), 2023, 9(22): 2779-2792, M0005, M0006.
PAN Y X, ZHANG Y X, SHI X Y, *et al.* Electrical stimulation induces anti-tumor immunomodulation via a flexible microneedle-array-integrated interdigital electrode[J]. *Science Bulletin* 2023, 9(22): 2779-2792, M0005, M0006. (in Chinese)
- [3] LIU T T, CHEN K, WANG Q. Skin drug permeability and safety through a vibrating solid micro-needle system [J]. *Drug Delivery and Translational Research*, 2018, 8(5): 1025-1033.
- [4] 李东玲, 尚正国, 王胜强, 等. 硅尖阵列的制备及其在真空微电子加速度计中的应用[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(2): 024113.
LI D L, SHANG Z G, WANG S Q, *et al.* Fabrication of silicon tip array and its application in vacuum microelectronic accelerometer [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2015, 27(2): 024113. (in Chinese)
- [5] 李璐, 张金英, 杨天辰, 等. 基于硅尖阵列的 SF_6 传感器制备及特性研究[J]. 仪表技术与传感器, 2017(7): 15-19.
- [6] LI L, ZHANG J Y, YANG T C, *et al.* Fabrication and properties of SF_6 sensor based on silicon tips array [J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2017(7): 15-19. (in Chinese)
- [6] 马圆圆, 王秀霞, 周典法, 等. 柔性集成化微针生物传感器研究[J]. 传感器与微系统, 2023, 42(11): 11-14, 18.
MA Y Y, WANG X X, ZHOU D F, *et al.* Study on flexible integrated microneedle biosensor [J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2023, 42(11): 11-14, 18. (in Chinese)
- [7] RUGGIERO F, VECCHIONE R, BHOWMICK S, *et al.* Electro-drawn polymer microneedle arrays with controlled shape and dimension [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 1553-1560.
- [8] XENIKAKIS I, TZIMTZIMIS M, TSONGAS K, *et al.* Fabrication and finite element analysis of stereolithographic 3D printed microneedles for transdermal delivery of model dyes across human skin *in vitro* [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences: Official Journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*, 2019, 137: 104976.
- [9] CHEN B Z, HE M C, ZHANG X P, *et al.* A novel method for fabrication of coated microneedles with homogeneous and controllable drug dosage for transdermal drug delivery [J]. *Drug Delivery and Translational Research*, 2022, 12(11): 2730-2739.

- [10] DU L Q, WANG Z Z, RUAN X P, *et al.* Fabrication of SU-8 microneedle based on backside exposure technology [J]. *Key Engineering Materials*, 2015, 645/646: 853-858.
- [11] LI H. Microfabrication techniques for producing freestanding multi-dimensional microstructures [J]. *Microsystem Technologies*, 2016, 22 (2): 223-237.
- [12] 代柏妍, 常明, 陈龙飞, 等. 微针的制备及应用研究 [J]. 化学通报, 2022, 85(10): 1186-1195, 1242.
DAI B Y, CHANG M, CHEN L F, *et al.* Study on preparation and application of microneedles [J]. *Chemistry*, 2022, 85(10): 1186-1195, 1242. (in Chinese)
- [13] 王洁, 王欢, 吴文渊, 等. 微针加工技术的最新研究进展 [J]. 微纳电子技术, 2020, 57(11): 918-930, 946.
WANG J, WANG H, WU W Y, *et al.* Latest research progress of microneedle processing technology [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2020, 57 (11): 918-930, 946. (in Chinese)
- [14] 李志彪, 闫肖肖, 唐刚, 等. 医用给药硅实心微针的切割与湿法刻蚀结合的制备工艺研究 [J]. 机械设计与制造, 2017(8): 113-115.
LI Z B, YAN X X, TANG G, *et al.* Research of fabricating transdermal drug delivery solid silicon microneedles based on dicing and wet etch [J]. *Machinery Design & Manufacture*, 2017 (8): 113-115. (in Chinese)
- [15] 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, LV F, 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)
- [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 S, 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] LINDQUIST N C, NAGPAL P, MCPEAK K M, *et al.* Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics [J]. *Reports on Progress in Physics Physical Society (Great Britain)*, 2012, 75(3): 036501.
- [18] PAN L D, WU W Q, LIU J J, *et al.* Ultrasonic plasticization microinjection precision molding of polypropylene microneedle arrays [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5 (11): 9354-9363.
- [19] LEE S H, LEE H H, CHOI S S. Nanoparticle Popsicle: Transdermal delivery of nanoparticles using polymeric microneedle array [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28(9): 1913-1917.
- [20] CHOI S O, KIM Y C, PARK J H, *et al.* An electrically active microneedle array for electroporation [J]. *Biomedical Microdevices*, 2010, 12 (2): 263-273.
- [21] HENZIE J, KWAK E S, ODOM T W. Mesoscale metallic Pyramids with nanoscale tips [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(7): 1199-1202.
- [22] 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 Y M, LIANG J S, YANG J H, *et al.* Preparation of pyramidal Ni nano-tips using template-microelectroforming technique [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28 (7): 1500-1509. (in Chinese)
- [23] HU Y M, SU S J, LIANG J S, *et al.* Facile and scalable fabrication of Ni cantilever nanoprobe using silicon template and micro-electroforming techniques for nano-tip focused electrohydrodynamic jet printing [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32 (10): 105301.
- [24] 郑晓虎. SU-8 胶微结构的显影技术研究 [J]. 微纳电子技术, 2008, 45(3): 170-173.
ZHENG X H. Research on the development technique of SU-8 resist microstructure [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2008, 45(3): 170-173. (in Chinese)
- [25] 杜立群, 袁博文, 孔德健, 等. 大高宽比阶梯型铜微柱阵列的制作 [J]. 航空制造技术, 2023, 66 (10): 14-20.
DU L Q, YUAN B W, KONG D J, *et al.* Fabrication of large aspect ratio stepped copper microcolumn array [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2023, 66(10): 14-20. (in Chinese)

- [26] 张晓蕾. 超声提高SU-8光刻胶/金属基底界面结合强度研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
ZHANG X L. *Study on Improving the Interfacial Bonding Strength of SU-8 Photoresist/metal Substrate by Ultrasound*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015. (in Chinese)
- [27] 张笛, 王英, 瞿敏妮, 等. SU-8光刻胶去胶工艺研究[J]. 微电子学, 2020, 50(6): 910-913.
ZHANG D, WANG Y, QU M N, *et al.* Research on SU-8 photoresist stripping process[J]. *Microelectronics*, 2020, 50(6): 910-913. (in Chinese)

作者简介:



王华安(1999—),男,山东聊城人,硕士研究生,2021年于中国石油大学(华东)获得学士学位,主要从事阵列微针及阵列式电射流打印喷头制备工艺研究。E-mail:421357214@qq.com

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