

Основанное на гравитации гальваническое осаждение для получения трехмерных поверхностей с кристаллической структурой

С помощью процесса гальванического осаждения, основанного на гравитации, возможно создание трехмерных металлических слоев в специальной камере без использования масок. При этом уменьшается обеднение электролитов ионов металла на поверхности осаждения при помощи поворотной камеры. При использовании этой технологии были получены положительные результаты с соединениями, созданными методом перевернутого кристалла, при помощи чего достигаются определенные преимущества для соединения тонких подложек в многослойную структуру.

Ральф Шмидт
(Ralf Schmidt)

ralf.schmidt@izm.fhg.de

Михаэль Цванциг
(Michael Zwanzig)
Ганс Мориц
(Hans Moritz)

Перевод: Андрей Новиков

andrej.novikov@uni-rostock.de

Введение

Жидкостное химическое изготовление наноструктурированных металлических поверхностей является областью исследований с возрастающей за последние годы ориентацией на конкретные применения. При этом спектр применений включает в себя различные области, начиная от методики химического анализа совместимых или взаимодействующих с тканями и клетками поверхностей [1] и заканчивая технологией монтажа и соединения микроэлектронных систем, особенно на уровне кристаллов или пластин [2].

На рис. 1 и 2 изображены примеры применения из различных областей. Структура наногазона наряду с проявляющимся увеличением поверхности может вызывать полевые эффекты в их верхней части, которые могут быть усилены функционализированием

поверхности. При использовании метода перевернутого кристалла высота зоны соединения может быть сокращена до <10 мкм [3].

Гальванически наноструктурированные металлические поверхности

Покрытие поверхностей металлами может происходить как химически без использования внешних источников тока или гальванически, так и при помощи физических или химико-физических процессов (например, ионного напыления или плазмохимического осаждения) в закрытых системах (камера для вакуумного напыления). Данный метод особенно успешно используется при изготовлении так называемых углеродных нанотрубок (Carbon Nano Tubes, CNT) [4]. Однако к CNT часто предъявляются допол-

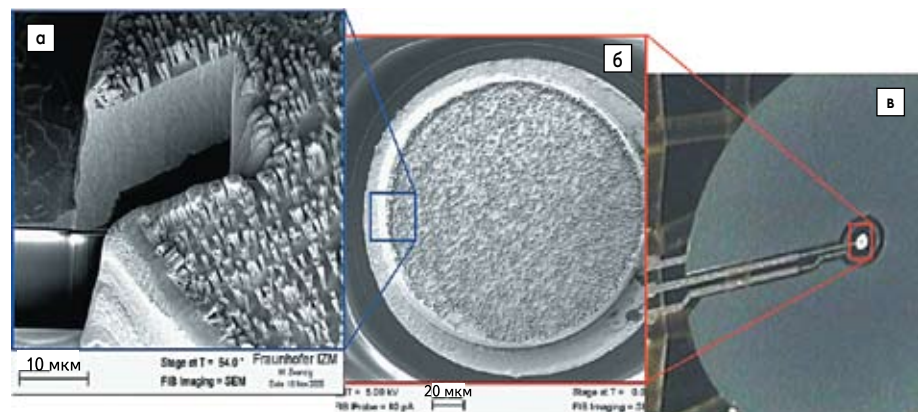


Рис. 1. Гальванически сформированный наногазон:

а) увеличение в разрезе фокусированным ионным пучком (FIB); б) снимок растрового электронного микроскопа (РЭМ); в) использование в качестве сенсорной поверхности для электрохимических применений

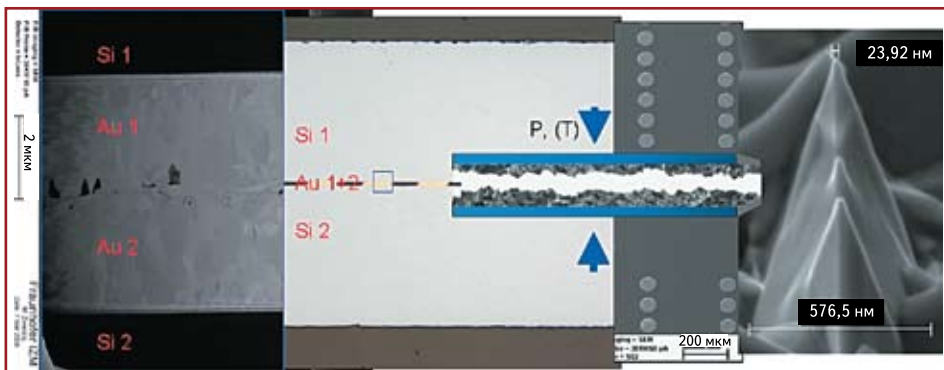


Рис. 2. Монометаллическое соединение, созданное при комнатной температуре (в середине — поперечный срез; слева — разрез фокусированным ионным пучком зоны соединения), полученное путем спрессовки кристаллически-рельефных золотых структур контактных площадок с четкой геометрией верхних частей (снимки РЭМ справа)

нительные требования к оборудованию и условиям технологического процесса, в связи с чем более традиционное гальваническое осаждение, как и прежде, находит широкое применение и распространение в производственных условиях и в этом смысле представляет собой основу для описанных далее результатов.

Образование формы (шаблонный процесс)

Для образования формы с использованием масок наряду с основной контактной поверхностью необходимо наличие возможности для микроструктурирования шаблона. В принципе в данном случае подходит технология фоторезистов, хотя при этом создание

структур, особенно с высоким разрешением в субмикронном диапазоне, возможно лишь частично. Поэтому маски для так называемого наногазона в большинстве случаев получают путем селективного химического травления [5, 6]. На рис. 3 изображена в качестве примера технология образования формы с использованием шаблонов из поликарбоната.

С помощью описанного здесь метода в Институте надежности и микроинтеграции имени Фраунгофера (Fraunhofer IZM) могут быть сформированы по отдельности или при помощи слоев отдельные структуры из различных металлов диаметром до 50 нм. Существенным недостатком этого метода является то, что готовые структурированные металлические газоны подходят лишь для кон-

кретного применения и должны быть связаны с соответствующим функциональным узлом определенной формы, что возможно только для ограниченного количества применений с допустимыми затратами.

Гальваническое прямое осаждение

Из-за названных выше причин в дальнейшем были исследованы возможности гальванического осаждения трехмерных рельефных структур без масок. Значительное преимущество в данном случае — это прямое использование функциональных узлов с металлическими структурами без дополнительных технологических шагов. Необходимым условием при этом наряду с возможностью электрического контакта является зависимость во многом от металлов и электролитов изготовление соответствующих кристаллических структур (рис. 4).

Конвекционная модель гальванотехники, основанной на гравитации

Для создания как можно более равномерных трехмерных структур без повреждений, которые особенно необходимы не только для осуществления изображенной на рис. 2 технологии соединения, но и, например, для сенсорных применений, согласно имеющемуся опыту требуется небольшая, но при этом очень равномерная конвекция по всей поверхности осаждения (жесткие или гибкие платы-носители, подложки). На основе ранее полученного опыта по из-

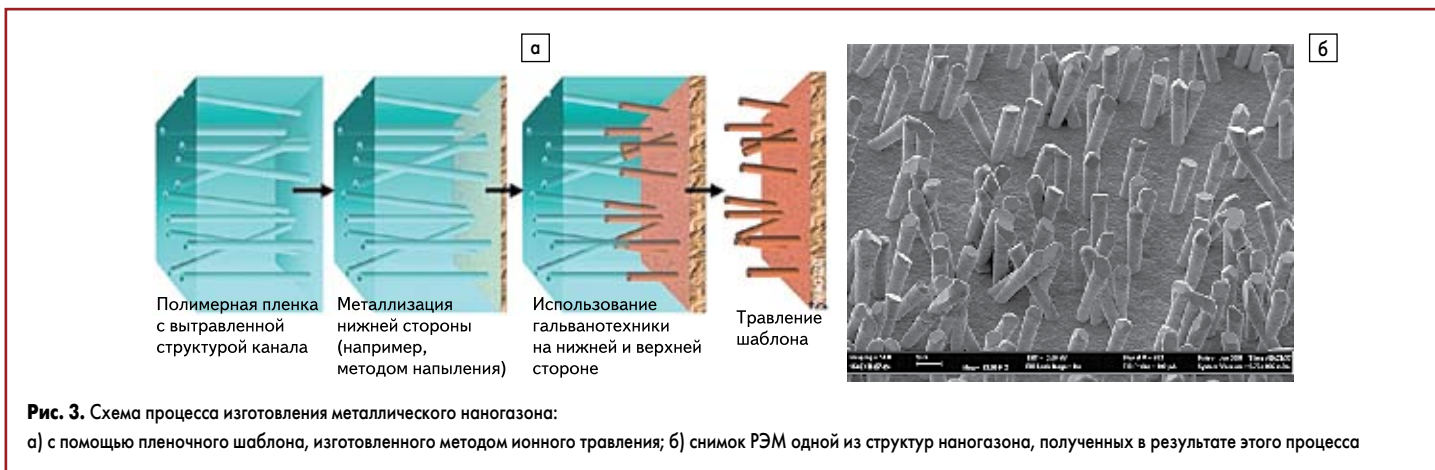


Рис. 3. Схема процесса изготовления металлического наногазона: а) с помощью пленочного шаблона, изготовленного методом ионного травления; б) снимок РЭМ одной из структур наногазона, полученных в результате этого процесса

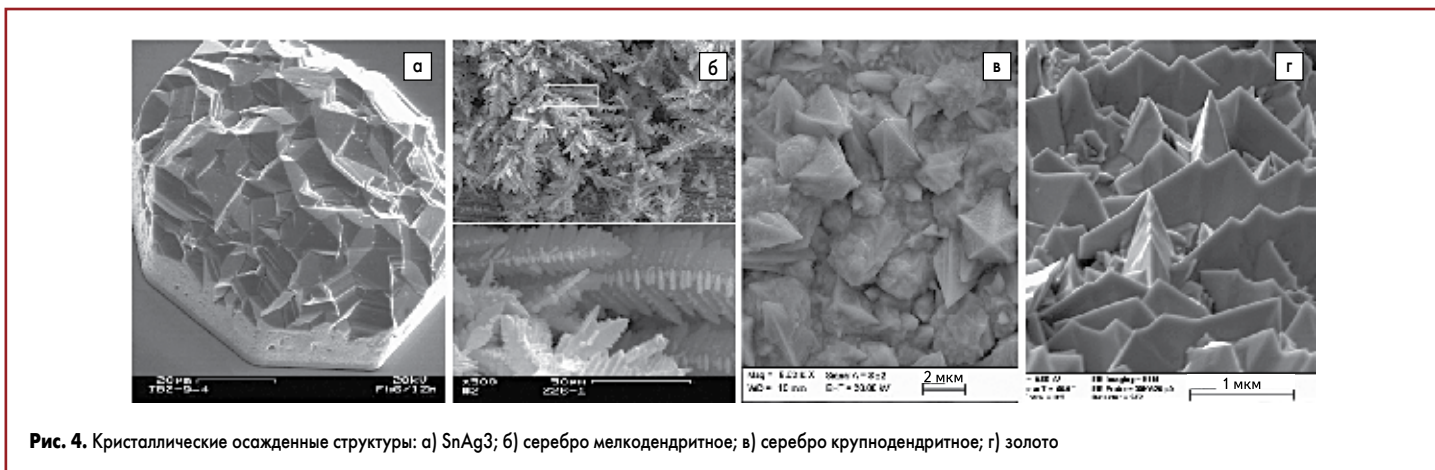


Рис. 4. Кристаллические осажденные структуры: а) SnAg3; б) серебро мелкодендритное; в) серебро крупнодендритное; г) золото

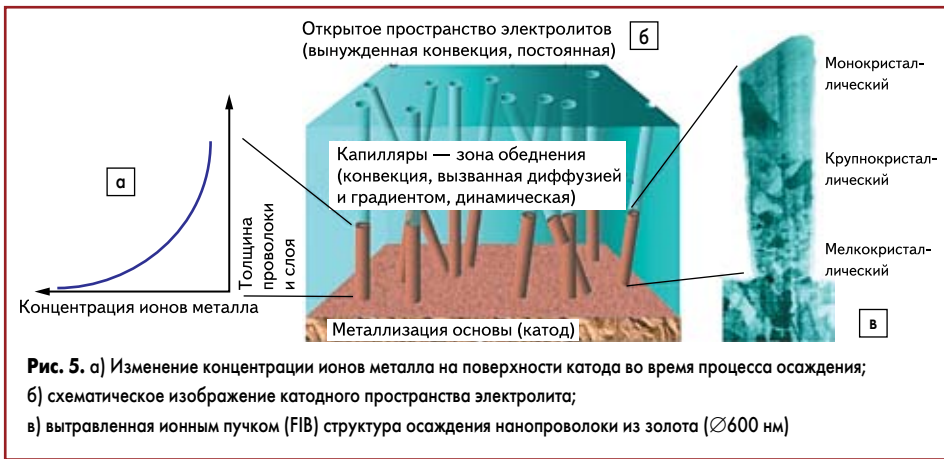


Рис. 5. а) Изменение концентрации ионов металла на поверхности катода во время процесса осаждения; б) схематическое изображение катодного пространства электролита; в) выравненная ионным пучком (FIB) структура осаждения нанопроволоки из золота ($\varnothing 600$ нм)

готовлению шаблона полагается, что рост крупных зерен кристаллов происходит прежде всего из-за нехватки ионов металла в зоне осаждения (слой Гельмгольца) в виде затруднения образования центров кристаллизации, а на структуру роста в целом значительное влияние оказывает толщина слоя Гельмгольца. О зависимости между ростом центров кристаллизации и концентрацией ионов металла в этом контексте упоминается также в [7]. На рис. 5 приведена зависимость размера кристаллита от концентрации ионов металла при гальванотехническом осаждении нанозона из золота в структурах масок с большим соотношением между толщиной маски и отверстием (>10) без организованной извне конвекции.

При малой или отсутствующей конвекции, в отличие от изображенного на рис. 5 примера, в открытых катодных пространствах электролита на первый план выходит так называемая конвекция Рэлея-Бенара [8], которая вызвана возникающими градиентами плотности. Основным принципом при этом является тот факт, что в газах и жидкостях в нижней области происходит уменьшение плотности (например, из-за локального нагрева), что вызывает повышение снижающих плотность частиц и, соответственно, обоснованное гравитацией сокращение более плотной материи. В гальванотехнике этот эффект может быть вызван при помощи осаждения, во время которого в области, расположенной близко к катоду, сокращается плотность электролитов за счет снижения концентрации ионов металла. (Например, $\Delta T = 80$ К соответствует $\Delta D = 0,03$ г/см³ в воде; этот градиент плотности рассчитывают в за-

висимости от компонента также при помощи $\Delta C_{Me} = 0,03-1,0$ моль/л.) Для травления полостей в кремнии был использован соответствующий эффект [9], причем ему противопоставляются изменения плотности для тех или иных применений. В гальванотехнике этот эффект на вертикально расположенных катодах может привести при отсутствии конвекции к градиентам концентрации ионов металла и градиентам плотности электролитов в вертикальном направлении, где $C_x < C_0$, а $D_x < D_0$, и, как следствие, — к дифференцированному характеру осаждения (рис. 6).

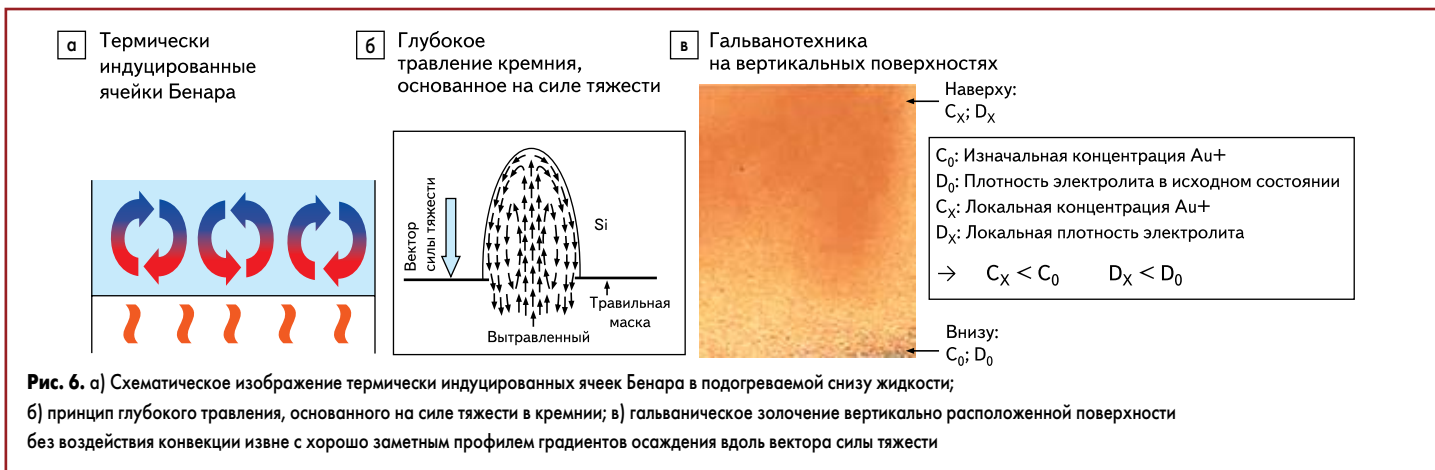
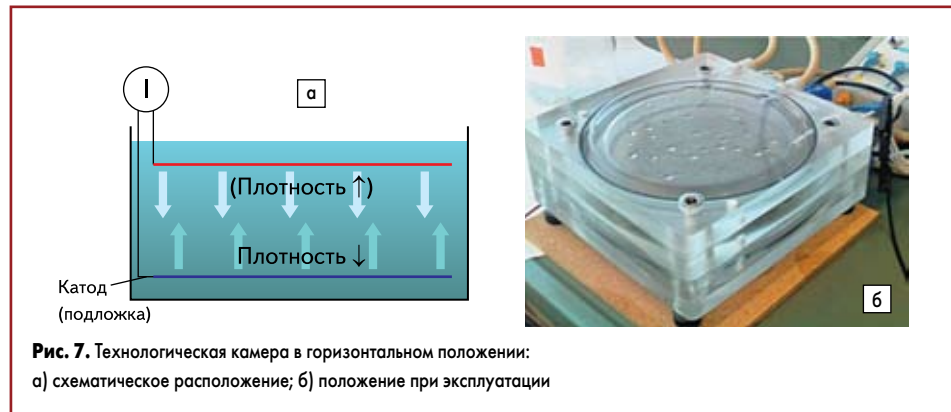
Чтобы избежать соответствующих эффектов, вызванных структурой осаждения и приводящих к повреждениям, а также для установки хорошо воспроизводимых соотношений конвекции при осаждении на плоских поверхностях любой конструкции был разработан метод. Согласно этому методу способность закрытой гальванической системы к повороту позволяет

во время процесса осаждения установить горизонтальное положение подложки, на которую будет нанесен слой, с параллельно расположенным над ней анодом. При описании этой разработки речь идет о продолжении описанной в источнике [10] концепции закрытой технологической камеры для обработки подложек от 4 до 8 дюймов [11]. Эта конфигурация позволяет устанавливать необходимые для оптимальных условий осаждения градиенты концентрации и толщины слоев диффузии лишь при помощи концентрации ионов металла, плотности тока и температуры (рис. 7).

Особенно для разработанного гальванотехнического осаждения золота эта концепция выявила хорошо определяемые кристаллические структуры осаждения на всех контактных площадках в исследуемом тестовом дизайне на 6-дюймовой подложке (рис. 8). Устанавливаемая во время процесса осаждения высота контактов кристалла растет нелинейно в соответствии с увеличивающейся поверхностью при сохранении характерной структуры осаждения (рис. 9). При этом увеличение части золота имеет линейную зависимость от заряда.

Перспективы

Во время гальванотехнического процесса, основанного на гравитации, можно изготовить трехмерные кристаллические слои металла без маски, что более выгодно осуществить при помощи закрытой поворотной технологической камеры. Эти слои имеют большой потенциал при проведении химического и биохимического анализа, а также для микроэлектронных и биотехнических соединений.



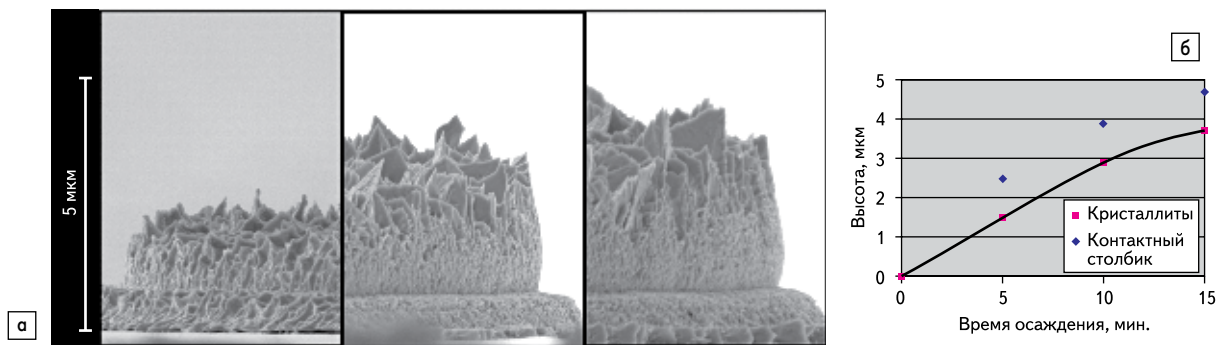


Рис. 9. а) 90°-снимки РЭМ осажденных структур из золота со временем осаждения 5/10/15 мин.; б) характеристика роста структур

Первые многообещающие результаты были получены при помощи технологии соединения методом перевернутого кристалла в области низких температур (до 150 °С). Значительные преимущества этой технологии проявляются при сборке тонких пластин. К ним относятся наименьшая (в соответствии с настоящим уровнем техники) высота структур, а следовательно, и наивысшая плотность монтажа при значительно более низкой температурной нагрузке по сравнению с предыдущими процессами и наибольшая надежность соединений, так как отсутствуют интерметаллические фазы (монометаллические контакты).

Примечание. Оригинал статьи опубликован в журнале PLUS (Produktion von Leiterplatten und Systemen. 2010. № 6. Германия).

Литература

- Gimsa U., Iglıc A., Fiedler S., Zwanzig M., Kralj-Iglıc V., Jonas L., Gimsa J. Actin is not required for nanotubular protrusions of primary astrocytes grown on metal nano-lawn. Mol. Membr. Biol. 24. 2007.
- Fiedler S., Zwanzig M., Schmidt R., Scheel W. Metallic submicron wires and nanolawn for microelectronic packaging: Concept and first evaluation. NSTI Nanotech, Boston MA, 2008.
- Schmidt R., Pahl B., Zwanzig M., Fiedler S., Kallmayer C., Toepper M., Aschenbrenner R., Reichl H. Low Temperature Au-Au Flip-Chip Interconnections. IMAPS Nordic Helsingor, 2008.
- Monner H. P., Mühle S., Wierach P., Riemenschneider J. Carbon Nanotubes — ein multifunktionaler Leichtbauwerkstoff für die Adapttronik. Adaptronik-Kongress 1–3 Apr. 2003.
- Fischer B. E., Spohr R. Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids. Rev. Mod. Phys. 55. 1983.
- Kumar S., Kumar R., Kumar Sh., Charkarvati S. K. Electrochemical Synthesis of metallic microstructures using etched ion tracks in nuclear track filters. Current Science, Vol. 87, No. 5. Sept. 2004.
- Schmitt K. Elektrochemie. Leipzig: Fachbuchverlag, 1957.
- Merker G. P., Sträub J. Rayleigh-Benard-Konvektion in Wasser im Bereich der Dichteanomalie. Wärme- und Stoffübertragung, Vol. 16, Issue 2.
- Kuiken H. K. Journal Electrochem. Soc. 130. 1983.

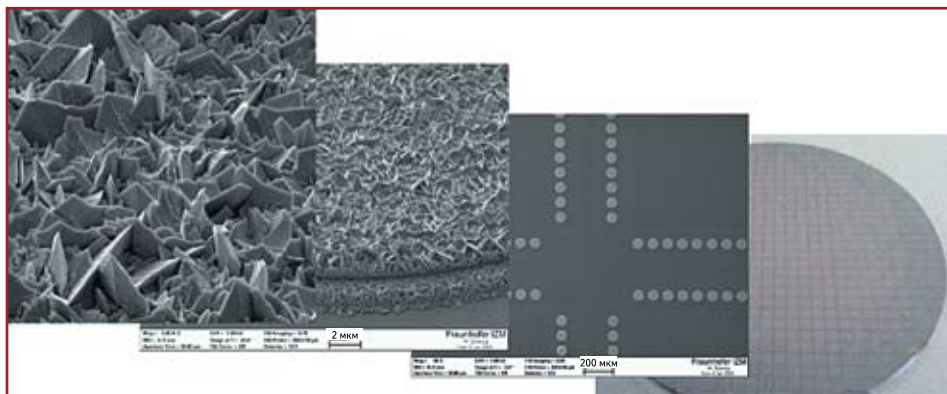


Рис. 8. Осаждение кристаллического золота на 6-доймовой подложке (снимки РЭМ, диаметр контактов — 70 мкм, шаговое расстояние — 100 мкм)

- Guttman M., Kaiser K., Muth S., Moritz H., Schmidt R., Zwanzig M., Hofmann L. Modular aufgebaute “process-unit” — neues Anlagenkonzept für Ätzprozesse und die Wafergalvanoformung. ZVOTagung, Bremen, 2009 — Galvanotechnik. 2009. No 11.
- Guttman M., Bade K., Matthis B., Moritz H. Vereinfachtes Handling von Substraten in der Mikrogalvanoformung und Ätztechnik. Tagungsband VDI/VDE-Mikrosystemtechnik Kongress. Freiburg, 2005.