

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 919**

51 Int. Cl.:

**C25D 5/02** (2006.01)

**C25F 3/02** (2006.01)

**B81C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2002 E 02739042 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 1404899**

54 Título: **Procedimiento y electrodo para definir y reproducir estructuras en materiales conductores**

30 Prioridad:

**15.06.2001 SE 0102144**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.03.2013**

73 Titular/es:

**CENTRE DE RECHERCHE PUBLIC - GABRIEL  
LIPPMANN (100.0%)  
Rue du Brill, 41  
4422 Belvaux, LU**

72 Inventor/es:

**MÖLLER, PATRIK;  
FREDENBERG, MIKAEL y  
WIVEN-NILSSON, PETER**

74 Agente/Representante:

**ÁLVAREZ LÓPEZ, Fernando**

**ES 2 397 919 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y electrodo para definir y reproducir estructuras en materiales conductores

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de electrodeposición para simplificar la producción de aplicaciones que hacen uso de micro y nanoestructuras mediante el uso de un electrodo especial, de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

10 La presente invención está estrechamente relacionada con el grabado electroquímico, la electrodeposición, la fotolitografía y la reproducción de patrones y se incluye en el campo de la micro y nanotecnología.

15 El procedimiento resulta particularmente útil para la fabricación de: circuitos impresos (PWB o PCB), sistemas microelectromecánicos (MEMS), sensores, pantallas planas y dispositivos de almacenamiento magnético y óptico. Mediante el uso de este procedimiento, también se pueden producir: circuitos integrados, diferentes tipos de estructuras de polímeros conductores, estructuras de semiconductores, estructuras de metales y otros elementos. Incluso es posible obtener estructuras tridimensionales de silicio empleando una técnica de formación de silicio poroso.

20 Antecedentes de la invención

La creciente demanda de sistemas microelectrónicos y microelectromecánicos más pequeños, más rápidos y más baratos requiere el correspondiente desarrollo de técnicas de fabricación eficientes y adecuadas.

25 En la fabricación de micro y nanoestructuras sobre una superficie se emplean técnicas aditivas o sustractivas. El grabado es un ejemplo de técnica sustractiva general, y la electrodeposición, una técnica aditiva general.

30 Los procedimientos de grabado se suelen dividir en dos subgrupos: grabado seco y húmedo. En general, el grabado seco se usa para estructuras submicrométricas y/o cuando las paredes laterales desempeñan un papel importante. El grabado húmedo se usa para estructuras grandes en las que es aceptable, y a veces deseable, un cierto nivel de socavación. Las técnicas de grabado húmedo se pueden clasificar en: grabado químico y electroquímico.

35 Las ventajas del grabado seco, en comparación con el grabado húmedo, residen en que se pueden generar perfiles grabados anisótropos tanto en material cristalino como en material policristalino/amorfo. Algunas de las desventajas del grabado seco radican en los elevados costes de los equipos, la falta de selectividad, problemas con la redeposición sobre la muestra, productos químicos peligrosos para el ambiente, daños superficiales en la muestra grabada y problemas de seguridad y de gestión de los residuos.

40 Las ventajas del grabado húmedo residen en que se trata de un proceso sencillo y barato. Una de las desventajas consiste en que no actúa ningún gradiente de potencial direccional y, por lo tanto, la velocidad de grabado es la misma en todas las direcciones, lo que da lugar a un perfil grabado isótropo. Otras desventajas consisten en que los baños de grabado húmedo, por lo general, contienen productos químicos agresivos y tóxicos, que plantean problemas de seguridad y de gestión de los residuos. En muchos procesos de grabado húmedo, los costes del tratamiento y gestión de residuos a menudo superan los costes del propio grabado, y lo mismo sucede en el caso del grabado seco.

45 Las descripciones detalladas relativas a los procesos de grabado mencionados anteriormente son conocidas por los expertos en la materia y no se especificarán en el presente documento. Debido a la estrecha relación existente entre el procedimiento de grabado de acuerdo con la presente invención y el grabado electroquímico, se incluirán a continuación algunos detalles relativos a este último.

50 El grabado electroquímico es un procedimiento de grabado que se usa para obtener un perfil grabado anisótropo a partir de un proceso de grabado húmedo sencillo y barato. En el grabado electroquímico se aplica un potencial eléctrico externo entre una muestra grabada y un contraelectrodo, sumergidos en una solución de grabado. Como se muestra en la figura 1, se forma una celda electroquímica con el electrodo de trabajo —la muestra— como ánodo, y el contraelectrodo como cátodo. Se aplica un potencial externo para impulsar el proceso de oxidación en el electrodo de trabajo. La correspondiente reducción que tiene lugar en el cátodo suele consistir en la formación de hidrógeno gaseoso. Como electrolito y solución de grabado, se pueden usar soluciones salinas neutras o mezclas muy diluidas de soluciones de grabado convencionales. El potencial aplicado y el campo eléctrico que genera proporcionan un grabado direccional en sentido vertical.

55 Un problema al que se enfrentan los diseñadores de celdas de grabado electroquímico radica en que, para reducir las pérdidas resistivas debidas a la transferencia de carga que se produce en el electrolito, lo ideal es que la

5 distancia entre electrodos sea pequeña. Una distancia pequeña, que únicamente genere una diminuta irregularidad en el electrodo, da lugar a un  $\Delta d$  relativamente grande, que proporciona una distribución de densidad de corriente no uniforme. El resultado es que algunas partes de la muestra se graban en exceso, mientras en que otras partes el grabado no alcanza la profundidad deseada. No se puede utilizar un soporte mecánico para mantener el electrodo en su posición a lo largo de toda la superficie, ya que no se permite ningún contacto entre la muestra y el contraelectrodo.

10 Otro problema del grabado electroquímico es la distribución de densidad de corriente no uniforme producida por corrientes acumuladas procedentes de zonas no grabadas, debido al hecho de que todas las partes del contraelectrodo se encuentran en contacto con el electrolito, no solo las zonas deseadas por encima de las partes grabadas.

15 La segunda opción —técnicas aditivas— para la transferencia de patrones consiste en añadir material en la estructura formada sobre el sustrato mediante la etapa de definición del patrón. La electrodeposición, deposición física en fase vapor y la deposición química en fase vapor son ejemplos de procesos aditivos.

20 Cuando la finalidad del grabado es la de proporcionar una estructura en el material de grabado mediante la erosión de partes seleccionadas del mismo, el material de grabado que no se debe desprender se suele recubrir con una capa que impide el grabado y que se denomina máscara o capa protectora. La técnica principal para definir patrones de grabado es la fotolitografía, y la capa fotorresistente es un ejemplo común de capa que impide el grabado. La capa fotorresistente se expone a una radiación electromagnética y se somete a un proceso de revelado para transferir el patrón en las zonas que se desee grabar. Cada muestra que se graba se debe recubrir con una capa protectora, someterla a un primer calentamiento en horno, exponerla, revelarla y someterla a un segundo proceso térmico antes de que pueda comenzar el proceso de grabado.

25 La mayoría de los microdispositivos actuales están compuestos por un gran número de capas funcionales y en cada capa se debe aplicar un patrón y una alineación en un proceso de fotolitografía seguido de un proceso de transferencia de patrón. La figura 6 muestra un procedimiento de grabado convencional con el procedimiento de litografía. El carácter complejo del proceso de litografía para definir patrones y el gran número de etapas litográficas necesarias para fabricar un microdispositivo requieren una enorme inversión de tiempo y recursos en la cadena de fabricación global.

30 La publicación de patente EP 1060299 dio a conocer el uso de un procedimiento para crear, mediante grabado, depresiones en unas zonas seleccionadas de una superficie de grabado usando un electrodo con zonas del electrodo que conducen la electricidad en zonas seleccionadas de la superficie de un electrodo, en el que las zonas del electrodo forman un patrón de electrodo que se corresponde con el patrón de grabado. El procedimiento se diferencia de la presente invención por el uso de radiación electromagnética para disolver una capa de pasivación, que se forma sobre el material de grabado. Durante el grabado, el electrodo se coloca a cierta distancia del material de grabado conductor de la electricidad, lo que también lo diferencia de la presente invención. Los electrodos de acuerdo con la EP 1060299 han de ser transparentes a la radiación electromagnética y no compensan las irregularidades en las zonas micro/nanoscópicas.

35 El documento WO 9845504 revela un procedimiento para llevar a cabo una electrodeposición usando un artículo que se somete a la electrodeposición (o artículo de electrodeposición), un ánodo y un sustrato. El artículo sometido a la electrodeposición se pone en contacto con el sustrato. En una forma de realización, el ánodo externo se coloca separado del sustrato y del artículo sometido a electrodeposición, todos ellos sumergidos en un electrolito. De acuerdo con la descripción, se aplica un potencial en el ánodo externo y el sustrato, lo que da lugar a la transferencia de material desde el ánodo, a través del soporte poroso del artículo sometido a electrodeposición, y a la deposición sobre el sustrato en un patrón definido por la máscara aislante del artículo sometido a electrodeposición. Se puede agitar el volumen de electrolito situado entre el artículo sometido a electrodeposición y el ánodo para mejorar la transferencia de masa de los iones electroactivos.

40 En una segunda forma de realización descrita en el documento WO 9845504, se menciona un artículo que se somete a electrodeposición y que consiste en una máscara con un patrón, colocada sobre un ánodo. El ánodo puede ser soluble o insoluble y puede incluir una capa erosionable. En el procedimiento que emplea un ánodo soluble, el material se transfiere desde el material del ánodo en el artículo sometido a electrodeposición; de este modo, el artículo se erosiona durante el uso, pero se puede reparar periódicamente y ser reutilizado.

#### 45 Resumen de la invención

60 Un objeto de la presente invención consiste en simplificar la producción de aplicaciones que incluyen micro y nanoestructuras en las que se reproduce un patrón de grabado o deposición, definido por un electrodo conductor (un electrodo maestro) sobre un material conductor de la electricidad (un sustrato).

5 Este objeto se logra mediante un procedimiento especial de deposición electroquímica por contacto que se denomina procedimiento electroquímico de reproducción de patrones. Para simplificar la descripción del procedimiento electroquímico de reproducción de patrones de acuerdo con la presente invención, en la presente descripción se hará referencia al mismo denominándolo procedimiento de ECPR. Este procedimiento está basado en un electrodo estructurado y un procedimiento de deposición electroquímica.

10 El electrodo maestro y el sustrato se ponen en estrecho contacto, y se forman celdas de deposición locales en las cavidades abiertas o cerradas que se encuentran entre el electrodo maestro y el sustrato. Algunas de las ventajas del procedimiento de ECPR residen en que permite obtener un perfil de grabado anisótropo, una velocidad de grabado y un acabado y uniformidad superficiales elevados y bien controlados, la posibilidad de lograr un control preciso del proceso, una mínima socavación, un proceso respetuoso con el ambiente (ya que se usan soluciones de electrolíticas o soluciones grabado muy diluidas) y bajos costes.

15 Otro objeto de la presente invención consiste en diseñar el electrodo maestro que se usa en el procedimiento de ECPR.

20 Este objeto se logra mediante la integración de un contraelectrodo y estructuras que definen patrones de una celda de deposición electroquímica, en un dispositivo: el electrodo maestro. Este electrodo maestro funcionará como contraelectrodo y como elemento maestro de patrón en la celda de deposición electrolítica usada en el procedimiento de ECPR. El sustrato —la muestra en la que se debe depositar el patrón— funciona como un electrodo de trabajo en la celda de deposición electrolítica usada en el procedimiento de ECPR.

25 Mediante el uso de este electrodo maestro, combinado con el procedimiento de ECPR, se pueden producir varias réplicas en materiales conductores mediante la remoción o adición electroquímica de material en zonas definidas por el electrodo maestro.

Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán obvios para un experto en la materia, tras leer la siguiente descripción detallada de las formas de realización preferidas.

30 Breve descripción de los dibujos

A continuación, la invención se describirá de forma más detallada mediante ejemplos y haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

35 La fig. 1 es una vista en sección de una celda de grabado usada para un grabado electroquímico convencional.

Las figs. 2a a 2f son vistas en sección que ilustran uno de los procesos de fabricación de un electrodo maestro, de acuerdo con la presente invención.

40 La fig. 3 es una vista en sección de una celda de grabado/electrodeposición de acuerdo con la presente invención.

La fig. 4a es una vista en sección de una celda de grabado en la que se comprimen el electrodo maestro y el sustrato y se forman celdas de grabado locales, de acuerdo con la tecnología correspondiente.

45 La fig. 4b es una vista en sección de una celda de grabado en la que se ha grabado el patrón sobre el sustrato, de acuerdo con la tecnología correspondiente.

La fig. 5a es una vista en sección de una celda de electrodeposición en la que se comprimen el electrodo maestro y el sustrato y se forman celdas de electrodeposición locales, de acuerdo con la presente invención.

50 La fig. 5b es una vista en sección de una celda de electrodeposición en la que se reproduce el patrón sobre el sustrato, de acuerdo con la presente invención.

La fig. 6 es un diagrama de flujo de un procedimiento de microfabricación, con un procedimiento fotolitográfico.

55 La fig. 7 es un diagrama de flujo del procedimiento de ECPR, de acuerdo con la presente invención.

La fig. 8 es una vista en sección de un aparato principal usado para la electrodeposición de una cara con el procedimiento de ECPR, de acuerdo con la presente invención.

60 La fig. 9a es una vista lateral de un ejemplo de otro aparato usado para la electrodeposición con el procedimiento de ECPR, de acuerdo con la presente invención.

La fig. 9b es una vista desde un extremo del mismo aparato que se muestra en la fig. 9a.

Las figs. 10a a 10h son vistas en sección de diferentes combinaciones de material de un electrodo maestro, de acuerdo con la presente invención.

#### 5 Descripción detallada de formas de realización preferidas

Un electrodo maestro 8 de la presente invención funciona como contraelectrodo 1 y como elemento maestro de definición de patrón, y un sustrato 9 funciona como electrodo de trabajo 2 en una celda de grabado/deposición, que se muestra en la fig. 3, usada en el procedimiento de ECPR, de acuerdo con la presente invención.

10 En lo sucesivo, solo se mencionará el procedimiento de grabado, pero para un experto en la materia resultará obvio relacionarlo también con el procedimiento de deposición.

#### 15 Construcción del electrodo maestro

La finalidad del electrodo maestro 8 consiste en proporcionar una conexión eléctrica con todas las celdas de grabado locales 12 formadas al comprimir el electrodo maestro 8 y el sustrato 9 y, al mismo tiempo, proporcionar aislamiento eléctrico en las zonas en las que se busca evitar la acción electroquímica, es decir, en las zonas de contacto entre una capa de patrón aislante 3 y el sustrato 9. Para que sea posible lograr una transferencia bien definida, incluso en superficies de sustrato relativamente rugosas, es necesario un comportamiento amoldable. Esto se consigue con una capa de elastómero compresible 20, 21 incluida en la construcción del electrodo maestro.

25 La capa de patrón aislante 3 se fabrica usando un material aislante de la electricidad y químicamente inerte en los electrolitos utilizados, que permite estructuras con un elevado factor de forma y en el que resulta fácil aplicar patrones usando, por ejemplo, luz UV, rayos X, un haz de electrones, un láser o un grabado/deposición combinados con un procedimiento de aislamiento. Entre los ejemplos de materiales aislantes que se pueden emplear, se incluyen: poliimida, SU-8, SC 100, MRL 6000, materiales protectores de ED (electrodeposición) y materiales de Teflón. En otra forma de realización, las zonas aislantes se crean anodizando un material conductor, por ejemplo, un metal.

30 El contraelectrodo 1 es una capa electródica conductora 1'. La capa electródica conductora podría ser una hoja conductora y flexible 1'', una chapa metálica sólida o una capa conductora delgada sobre una capa de soporte mecánico 23. Cuando las capas electródicas conductoras 1', 1'' se depositan sobre una capa de soporte mecánico 23 o una capa elastomérica 21 con una gran uniformidad superficial, se combinan las dos características: planicidad y gran uniformidad superficial. Las características cruciales del material de la capa electródica conductora 1', 1'' son: la alta conductividad, la inactividad química en los electrolitos utilizados, buenas capas de sembrado para la deposición electroquímica de material y procedimientos adecuados para depositar o incorporar de otra manera la capa en la construcción integrada del electrodo maestro. Los ejemplos de materiales usados para la capa electródica conductora 1', 1'' incluyen: acero inoxidable, platino, paladio, titanio, oro, grafito, cromo, aluminio y níquel.

35 El electrodo maestro se fabrica usando un procedimiento de microfabricación convencional, que se describe en la figura 6. Las diferentes formas de realización de electrodos maestros usados para el proceso de ECPR se describen en las figuras 10a a 10h. Las distintas formas de realización de la capa electródica 1', 1'' se pueden combinar con las distintas combinaciones de: capa de patrón aislante 3, capa elastomérica flexible 20, 21, capa de soporte mecánico 23 y capas metálicas intermedias 22. Todas estas configuraciones se pueden usar tanto para un concepto de cavidad abierta como para un concepto de cavidad cerrada. Estos conceptos se explicarán más adelante.

40 Los electrodos maestros para la configuración de cavidad abierta se pueden fabricar usando el procedimiento descrito a continuación.

45 El electrodo maestro usado para la configuración de cavidad abierta se fabrica en dos etapas principales. En la primera etapa, la capa contraelectródica 1 tiene la forma y la preparación adecuadas para cumplir los distintos requisitos estipulados que resultan cruciales para que el proceso de ECPR se lleve a cabo de manera correcta. Tras cumplir estos requisitos, se deposita una capa de patrón aislante 3 aplicándose el patrón sobre la capa contraelectródica 1.

50 En la forma de realización preferida se ha escogido el titanio como material para el electrodo maestro, ya que es inerte en los electrolitos utilizados. Además, la anodización puede formar una densa capa aislante externa de TiO<sub>2</sub> en las zonas de contacto. También se pueden usar otros materiales, que ya han sido mencionados.

55 Debido a que el electrodo maestro 8 está en contacto con el electrodo de trabajo 2, algunas partes del electrodo maestro tienen que estar hechas de un material aislante, una capa de patrón aislante 3 en la cara de contacto —la

cara maestra 11—. La capa de patrón aislante 3 impide el contacto con la solución de grabado en las zonas en las que no se desea grabar.

5 Todas las etapas de fabricación del electrodo maestro 8 se llevan a cabo con procesos de microfabricación convencionales, conocidos en la técnica anterior e ilustrados en la figura 6.

10 Por consiguiente, el electrodo maestro 8 se fabricará con dos capas de hoja de titanio 16, tal como se indica más arriba, que se muestran en las figuras 2a a 2e, con una capa fotorresistente de protección 17 entre medias, para formar canales de transporte de gas/electrolito. A continuación se ofrece un ejemplo de cómo se podría llevar a cabo la fabricación de este electrodo maestro:

- 15 1. El material de partida —la muestra de la figura 6— es una capa de hoja de Ti de 4  $\mu\text{m}$  16. Se deposita electroquímicamente una capa fotorresistente de protección de 1  $\mu\text{m}$  17, tal como se muestra en la fig. 2a. Para formar canales fluidos, la capa protectora forma un cuadrado con una anchura de 4  $\mu\text{m}$ , separado con líneas protectoras de 1  $\mu\text{m}$ , tal como se muestra en la fig. 2b. Se deposita una segunda capa de hoja de Ti 16, de 3  $\mu\text{m}$ , sobre la capa fotorresistente de protección 17, tal como se muestra en la fig. 2c.
- 20 2. Los dos lados largos del “sándwich”, que se muestran en la fig. 2c, se recubren con una capa protectora de ED 18, tal como se muestra en la fig. 2d. En la cara maestra 11 se aplica el patrón maestro deseado y en la cara exterior 10 se aplica un patrón con orificios de 1  $\mu\text{m}$ , de acuerdo con el procedimiento de definición de patrones que se muestra en la fig. 6.
- 25 3. Se lleva a cabo el grabado electroquímico de doble cara, de acuerdo con el procedimiento de transferencia de patrones que se muestra en la figura 6. La cara exterior 10 se graba en la capa protectora y la cara 11 se graba hasta una profundidad de 3  $\mu\text{m}$ , dejando 1  $\mu\text{m}$  para los separadores de gas. Se deposita una nueva capa protectora de ED. Las zonas de contacto se someten a la exposición y al revelado. Las zonas de contacto se anodizan y se forma  $\text{TiO}_2$  aislante, tal como se muestra en la fig. 2e.
- 30 4. La capa fotorresistente se retira concienzudamente en una solución alcalina para disolver las capas externas y la capa de protección, tal como se muestra en la fig. 2f.

35 Todas las etapas de fabricación para la cara externa 10 del electrodo maestro 8 están estandarizadas y no dependen del tipo de estructura maestra que se use. Se pueden emplear máscaras estándar universales. Solo se deben escoger las máscaras para la cara maestra 11 para cada estructura maestra concreta. El electrodo maestro está listo para montarlo en una celda de grabado.

La fabricación de un electrodo maestro de cavidad cerrada se puede llevar a cabo de la misma manera que el procedimiento de fabricación del electrodo maestro de cavidad abierta descrito anteriormente, a excepción de la capa de protección. En las figs. 10a a 10h se muestran varias combinaciones de materiales.

40 Una parte muy importante del procedimiento de ECPR consiste en el uso de una capa aislante adecuada. Una de las muchas ventajas del procedimiento consiste en que ya no sería necesario aplicar un material protector en cada muestra, sino que la capa protectora se encontraría en el exterior sobre un elemento maestro reutilizable. No cabe duda de que, para que esto constituya una ventaja, es necesario que el material protector soporte varios ciclos del procedimiento. Además de esto, el material protector también determina lo pequeñas que pueden ser las estructuras fabricadas, qué relación de volumen de electrolito/profundidad de la muestra se puede obtener y, además, con qué facilidad se podrían mantener todas las estructuras en contacto con la muestra. El material fotorresistente electrodepositado —material de protección ED—, que se usa a menudo para los procedimientos litográficos, resulta adecuado para estos procedimientos de grabado y se puede depositar con un control de espesor muy preciso.

50 Las formas de realización del electrodo maestro de acuerdo con la presente invención son se limitan en absoluto a las construcciones ejemplares que se muestran en las figuras 2a a 2i, 10a a 10h ni a la lista de materiales adecuados que se ofrece en la descripción.

#### 55 Sustrato

Como material de sustrato, se puede usar un material conductor de la electricidad resistente a ataques electroquímicos, por ejemplo, el cobre.

#### 60 Electrolito

La composición del electrolito resulta crucial para controlar un procedimiento electroquímico y sus diferentes aspectos. La conductividad, movilidad iónica, atmósfera iónica, relajación, migración, difusión y números de transporte son conceptos importantes.

5 Cuando se usa una solución de grabado electrolítica no se produce el grabado químico, o lo hace en menor grado, y las influencias negativas se podrán despreciar en las estructuras reproducidas. La existencia del grabado químico depende de si en la solución electrolítica está presente algún agente químico de oxidación.

Un punto importante del que debe ocuparse el electrolito es optimizar una transferencia de masa de iones electroactivos en celdas electroquímicas, que debe producirse para lograr un procedimiento de ECPR optimizado. La optimización del electrolito para provocar una transferencia de masa optimizada se describe tras la descripción del procedimiento de ECPR.

Se podrían añadir componentes reductores, por ejemplo, iones metálicos, a la solución electrolítica si se deseara evitar la deposición de material de sustrato y hacer que el procedimiento de grabado se detenga de manera natural. Cuando se añaden componentes reductores, el proceso de reducción tiene lugar en el electrolito y el procedimiento de grabado tendrá un final natural cuando exista un equilibrio entre los componentes reductores y los componentes depositados.

#### Procedimiento de ECPR

El sustrato 9 y el electrodo maestro 8 se ponen en estrecho contacto y forman una celda de grabado, tal como se muestra en la fig. 4a.

Irán montados en un aparato en el que tendrá lugar el procedimiento de ECPR. Este aparato se describirá más detalladamente a continuación. Uno de sus principales problemas consiste en mantener los electrodos en su sitio exacto una vez que se ponen en contacto y en proporcionar un contacto amoldable.

La capa de patrón aislante 3 define la distancia entre la parte de contraelectrodo 1 del electrodo maestro y el sustrato 9. Gracias al hecho de que la distancia es corta y precisa a lo largo de toda la superficie, se solucionan los problemas con la distribución de densidad de corriente no uniforme y las zonas no grabadas. También se minimizan las pérdidas resistivas producidas por la transferencia de cargas en el electrolito.

La estructura se reproducirá en el sustrato 9 debido a que el campo y el movimiento de los iones en la solución de grabado/electrodeposición se controlan en sentido vertical mediante el electrodo maestro 8.

Debido a que el electrodo maestro 8 y el sustrato 9 están en estrecho contacto, se proporcionan cavidades cerradas o abiertas —celdas de grabado locales 12— entre las superficies del electrodo. Si estas cavidades están abiertas o cerradas depende del modo en que esté construido el electrodo maestro 8 utilizado: con o sin capa de protección 17. En lo sucesivo, las cavidades se consideran cerradas. Estos espacios diminutos y bien controlados entre los electrodos admiten un grabado eficaz con una gran precisión. Cada celda de grabado local 12 tiene una superficie sobre el electrodo maestro 8, que corresponde a una superficie en el sustrato 9 que se debería desprender para así evitar los problemas con la distribución fluctuante de densidad de corriente en las proximidades de grandes zonas aislantes con pequeñas estructuras contiguas.

De acuerdo con la tecnología correspondiente, se ha proporcionado un procedimiento de ECPR para grabar partes seleccionadas de una superficie definidas por el electrodo maestro, que ya ha sido descrito.

Las figuras 3, 4a y 4b muestran las diferentes etapas del procedimiento de ECPR, de acuerdo con la tecnología correspondiente. Las etapas son las siguientes:

1. El electrodo maestro 8 y el sustrato 9 se sumergen en una solución electrolítica 6, que se describirá más adelante, tal como se muestra en la fig. 3.
2. Se comprimen y se forma una celda de grabado con celdas de grabado locales 12, llenas de solución electrolítica 6. Esto se muestra en la fig. 4a. También es posible aplicar la solución electrolítica en forma de una capa de líquido muy delgada sobre una de las superficies antes de comprimir los electrodos, mojar las superficies en la solución electrolítica antes del procedimiento de compresión, o suministrar la solución electrolítica a la celda de grabado, tras comprimir los electrodos, a través de un material poroso o a través de la capa situada en la cara externa 10 del electrodo maestro 8.
3. Se aplica una tensión pulsada externa con o sin ultrasonido adicional sobre la celda de grabado, en la que el sustrato 9 se convierte en el ánodo y el electrodo maestro 8 pasa a ser el cátodo.
4. La figura 4b muestra el modo en que el patrón 3, que está definido por el electrodo maestro 8, se reproduce sobre el sustrato 9. El material que se ha desprendido ha sido depositado sobre el electrodo maestro 8 —material de depósito 13—.
5. Debido a que parte del material del sustrato se deposita en la estructura sobre el electrodo maestro 8, acabará por llenarse de material del sustrato —material de depósito 13— y, por tanto, resulta esencial

contar con una manera de limpiar fácilmente el electrodo maestro. Tras varios ciclos de grabado, normalmente se lleva a cabo un procedimiento de limpieza. El material de depósito 13 se desprende del electrodo maestro 8.

5 Las figuras 5a y 5b muestran las distintas etapas del procedimiento de electrodeposición ECPR, de acuerdo con la presente invención. El procedimiento de electrodeposición es prácticamente el mismo que el procedimiento de grabado, excepto en las siguientes etapas:

- 10 1. Antes de comprimir los electrodos 8, 9 y de sumergirlos en la solución electrolítica, se ha depositado material de electrodeposición 15 sobre el electrodo maestro 8, en las cavidades, definidas por la capa de patrón aislante 3. Cuando se ha alcanzado una cierta altura de la estructura de electrodeposición, el espacio, las celdas de electrodeposición locales 14 entre el electrodo maestro 8 y el sustrato 9 se llenarán de solución electrolítica 6, tal como se muestra en la fig. 5a.
- 15 2. El patrón, definido por el electrodo maestro 8, se reproduce sobre el sustrato 9 cuando se aplica la tensión pulsada externa sobre la celda de electrodeposición 14, en la que el electrodo maestro 8 se convierte en el ánodo y el sustrato 9 pasa a ser el cátodo. El material de electrodeposición 15, que se depositó sobre el electrodo maestro 8, se ha depositado sobre el sustrato 9, tal como se muestra en la fig. 5b. Debido a que todo el material de electrodeposición que puede recubrir el sustrato, ha sido depositado sobre la estructura maestra desde el principio, se puede controlar con gran precisión la cantidad de material de electrodeposición que recubrirá el sustrato.

Se debe producir una transferencia de masa de iones electroactivos en estas celdas para lograr un procedimiento de ECPR optimizado. La transferencia de masa, con el movimiento del material desde un punto de la solución a otro, surge por las diferencias en el potencial eléctrico o químico en dos puntos, o por el movimiento de un elemento de volumen de solución. Existen tres modos de transferencia de masa: migración, difusión y convección. Para las celdas electroquímicas de capa delgada, como en este caso, hay una relación A/V mucho mayor que para las celdas macroscópicas regulares. La elevada relación A/V supone unas intensas fuerzas de rozamiento por unidad de volumen, lo cual convierte todos los volúmenes electrolíticos en capas estancadas. Esto significa que no hay transferencia de masa convectiva, excepto cuando se usan ultrasonidos, lo cual deja a los mecanismos de difusión y migración como los únicos modos de ejercer la transferencia de material. Esto se refiere al electrodo maestro de cavidad cerrada. En el electrodo maestro de cavidad abierta se produce una microconvección debido a la capa de protección, en la que los canales presentes en la capa permiten un mecanismo de microconvección.

Las siguientes acciones se realizan para optimizar la transferencia de masa:

#### 35 1. Solución electrolítica

Los parámetros que se ajustaron en la solución fueron el valor de pH y la relación especies electroactivas/electrolito de soporte.

40 En una forma de realización, se usó un electrolito de cobre ácido como solución electrolítica. Se cambió el valor del pH añadiendo  $H_2SO_4$  diluido o NaOH diluido. Se realizaron varios experimentos para establecer qué valor del pH era el mejor. En esta forma de realización, se convino en que un valor de pH de 2 a 5 resultaba satisfactorio.

45 La ausencia de electrolito de soporte, o su presencia en menor grado, combinada con una concentración más alta de especies electroactivas, en comparación con los electrolitos estándar, también mejora la transferencia de masa. Se prefiere una concentración de especies electroactivas de 10 a 1200 mM.

50 El procedimiento de ECPR comporta, al mismo tiempo, tanto el grabado electroquímico como la electrodeposición. La electrodeposición es el procedimiento inverso al procedimiento de grabado electroquímico, en el que los iones del electrolito se reducen y se depositan sobre el cátodo. En los dos procedimientos se aplican las mismas condiciones y los mismos parámetros. Existe una tendencia a obtener una mayor velocidad de deposición en la parte superior de una cavidad que en la parte inferior, cuando se deben llenar estructuras con una elevada relación de aspecto. Esto podría generar huecos que afectarían de forma negativa a las propiedades mecánicas y eléctricas de la microestructura. La geometría de la celda electroquímica y el uso de aditivos constituyen una solución para permitir el "llenado de abajo a arriba" sin que queden huecos. Se añaden aditivos para proporcionar un grado suficiente de electrodeposición. Los aditivos son sustancias que se suelen usar en procedimientos de deposición para que esta sea uniforme. Contiene varios componentes activos, pero principalmente evita la formación de columnas al ser atraídos y cubiertos por zonas de alta densidad de corriente en cuanto las columnas empiezan a formarse. Esta resultó ser la clave del problema y, desde el momento en que se empezó a usar, se formó en el cátodo un material de sustrato limpio y sólido. Se han probado varios sistemas comerciales, con resultados satisfactorios. Los agentes humectantes, que reducen la tensión superficial; los aceleradores, que son moléculas que aumentan localmente la densidad de corriente allá donde son absorbidas; los supresores, consistentes en polímeros que tienden a formar

una película que suprime la corriente sobre la totalidad de la superficie del sustrato (en ocasiones se podría usar cloruro como cosupresor) y los igualadores, que son moléculas que suprimen la corriente con una distribución en función de transferencia de masa, son aditivos muy valiosos.

- 5 Para evitar una concentración demasiado elevada de especies electroactivas en el ánodo, que producen un compuesto saturado y la deposición local de sales sólidas, los contraiones se intercambian por otros que proporcionan un producto con una mayor solubilidad. Además, se podría añadir un agente quelante, por ejemplo, EDTA, para disolver más iones metálicos sin causar una mayor precipitación.

## 10 2. Tensión

Se escogió una tensión pulsada debido a que aumenta la transferencia de masa e impide la formación de capas bloqueantes en la superficie de contacto entre el electrodo y la solución. Se llevaron a cabo pruebas para determinar qué tipos de frecuencias, ciclos de trabajo y potenciales se deben usar. Se han usado con éxito tanto tensiones inversas periódicas de impulsos (PPR) como formas de onda complejas. Se han probado frecuencias de 2 a 20 kHz con resultados satisfactorios, pero también son posibles frecuencias más altas. En la forma de realización descrita, se prefiere la frecuencia de 5 kHz. El potencial va de los 0 a los 10 V.

## 20 3. Ultrasonido

A veces se usa el ultrasonido junto con la tensión pulsada para aumentar el transporte de masa mediante microconvección.

Una solución de máquina para ejercer las acciones descritas en el presente documento constituye una parte crucial de la invención. La finalidad de la máquina consiste en comprimir las dos superficies electródicas —el electrodo maestro y el sustrato— para crear las micro/nanocavidades en las que se formarán las celdas electroquímicas locales. Para poder obtener superficies amoldables tanto a escala micro/nano como macro, se combinan capas flexibles en la máquina, para un comportamiento amoldable y un paralelismo de planos a escala macro, con capas flexibles en el interior del electrodo maestro, lo que permite obtener un comportamiento amoldable a escala micro y nano. De este modo, para el proceso de ECPR se pueden usar sustratos tanto doblados como abollados con una rugosidad superficial bastante elevada.

Antes de comprimir los electrodos 8,9 para crear las celdas de grabado locales 12, se debe extraer todo el gas de la solución y de la superficie de contacto sólido/líquido entre el electrodo maestro 8/electrolito 6 y electrolito 6/sustrato 9. En una forma de realización, este proceso se lleva a cabo usando un sistema de vacío y, en otro, usando ultrasonidos. También se pueden combinar ambos procedimientos de eliminación de burbujas de gas. Un volumen de tampón, conectado entre una cámara de reacción y un sistema de vacío, se encarga del gas y el electrolito evacuados.

40 Para que se pueda llevar a cabo el procedimiento de ECPR, tanto el electrodo maestro 8 como el sustrato 9 deben estar en contacto eléctrico con la misma solución de máquina. Esto se ha hecho poniendo en contacto la cara externa 10 con el electrodo maestro 8, y la cara frontal —la cara de contacto— con el sustrato 9. La invención no depende en modo alguno de esta configuración.

45 Existen dos formas de realización de la máquina para llevar a cabo las acciones deseadas para el proceso de ECPR.

La primera forma de realización, que se muestra en la figura 8, se basa en una solución de membrana en la que una membrana presurizada 24 se expande presionando contra el electrodo maestro 8 o el sustrato 9. El medio 19 contenido en el volumen de presión puede ser tanto gaseoso como líquido. Las burbujas de gas se eliminan mediante una combinación de ultrasonido y vacío, o simplemente con ultrasonido. En esta forma de realización, el contacto eléctrico con el electrodo maestro 8 se proporciona desde la cara externa 10, es decir, desde la membrana 24; y el contacto con el sustrato 9, desde la cara frontal. El paralelismo entre planos se garantiza por las características de la membrana expandible, que aplica una presión uniforme de forma cómoda. En esta forma de realización se pueden usar electrodos maestros y sustratos tanto flexibles como rígidos.

La segunda forma de realización se basa en un cilindro, que se muestra en la figura 9, que contiene un pistón móvil, que no se muestra en la figura. Todo el sistema se halla confinado en dicho espacio. Se aplica presión para comprimir los dos electrodos 8, 9 por medios neumáticos, usando una combinación de vacío y sobrepresión, usando hidráulicamente un pistón hidráulico o usando mecánicamente un tornillo. Las burbujas de gas se eliminan mediante una combinación de ultrasonido y vacío. En esta forma de realización, el contacto eléctrico 26 con el electrodo maestro se proporciona desde la cara externa 10, y el contacto con el sustrato 25, desde la cara frontal, usando varillas conductoras móviles. El paralelismo entre planos se garantiza mediante dos capas elastoméricas flexibles

entre la muestra y el pistón, siendo una de ellas más compresible que la otra. Estas capas elastoméricas también se pueden colocar detrás del electrodo maestro 8, es decir, entre el electrodo maestro y la pared del cilindro. En esta forma de realización se pueden usar electrodos maestros y sustratos tanto flexibles como rígidos.

- 5 La invención no se limita en modo alguno a las formas de realización ilustradas y descritas más arriba, y es posible concebir diversas modificaciones dentro del alcance de la protección definido en las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento electroquímico de reproducción de patrones para la producción de micro o nanoestructuras de un material conductor de la electricidad sobre un sustrato (9), mediante el cual se reproduce un patrón de electrodeposición, definido por un material aislante de la electricidad que porta un patrón, y dicho procedimiento comprende:
- el uso de un procedimiento electroquímico para transferir dicho patrón sobre el sustrato (9), dicho procedimiento electroquímico comprende la disolución de un material en una superficie anódica y la deposición del material en una superficie catódica, mediante
- la colocación de un electrodo maestro (8) en estrecho contacto con el sustrato (9), de manera que el patrón se defina mediante el uso del electrodo maestro (8), y
- dicha disolución y deposición de material se lleva a cabo en celdas de electrodeposición locales (14) que se forman en cavidades cerradas o abiertas, delimitadas por una capa de patrón aislante (3) del electrodo maestro (8), y el sustrato (9),
- el electrodo maestro (8) constituye la superficie anódica y el sustrato constituye la superficie catódica, y el material que se disuelve constituye un material anódico, depositado previamente en las cavidades definidas por las paredes laterales del material aislante que porta el patrón, sobre el electrodo maestro en las celdas de electrodeposición locales (14).
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** las etapas de:
- deposición previa de un material de electrodeposición (15) en las cavidades del electrodo maestro (8), y carga de las mismas con una solución electrolítica (6);
- compresión del sustrato (9) y el electrodo maestro (8) para que estén en estrecho contacto, con lo cual se crean las celdas de electrodeposición locales (14) cargadas con la solución electrolítica (6); y
- conexión de una tensión externa entre el sustrato (9), que constituye el cátodo, y el electrodo maestro (8), que constituye el ánodo.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** una distancia entre el electrodo maestro (8) y el sustrato (9) viene determinada por el espesor de la capa de patrón aislante (3).
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** el uso de una tensión pulsada, aplicada entre el electrodo maestro (8) y el sustrato (9).
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la frecuencia se encuentra en el intervalo de 2 a 20 kHz.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la frecuencia es de 5 kHz.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** la tensión pulsada es una tensión inversa periódica de impulsos.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** la tensión pulsada presenta formas de onda complejas.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la solución electrolítica (6) carece de electrolito de soporte, o lo posee en menor grado, y posee una elevada concentración de especies electroactivas y/o ningún agente químico oxidante.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** los contraiones de la solución electrolítica (6) se intercambian por otros que proporcionan una mayor solubilidad.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** se usa una concentración de iones electroactivos de 10 a 1200 mM en la solución electrolítica (6) y/o se usa un agente quelante.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** el agente quelante es EDTA.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** se usa un sistema aditivo en la solución electrolítica (6), que comprende: agentes humectantes, aceleradores, supresores y/o igualadores.
- 5 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la solución electrolítica (6) comprende cobre ácido y el electrolito (6) posee un valor de pH de entre 2 y 5.
15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, **caracterizado por** el uso de dicha solución electrolítica (6) que constituye un electrolito optimizado en las celdas de electrodeposición locales (14).
- 10 16. Un electrodo maestro (8) adecuado para un procedimiento de electrodeposición con el objeto de depositar sobre un sustrato micro o nanoestructuras de un material conductor de la electricidad, en el que dicho electrodo maestro (8) comprende: un contraelectrodo (1); y una estructura que define un patrón de una celda de deposición electroquímica integrados en el electrodo maestro (8), en el que el contraelectrodo (1) es una capa electrónica conductora (1') o una hoja conductora flexible (1''), y la estructura que define el patrón es una capa de patrón aislante (3) que se aplica sobre dicho contraelectrodo (1); y un material anódico, depositado previamente dentro de las cavidades definidas por las paredes laterales del material aislante que porta el patrón.
- 15 17. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** el contraelectrodo (1) es inerte.
- 20 18. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** se aplica una capa elastomérica flexible (20) sobre la capa de patrón aislante (3).
19. El electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, **caracterizado porque** el contraelectrodo (1) se aplica sobre una capa de soporte mecánico (23).
- 25 20. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado porque** se aplica una capa elastomérica conductora (21) entre el contraelectrodo (1) y la capa de soporte mecánico (23).
- 30 21. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 18 o 19, **caracterizado porque** se aplica una capa metálica intermedia (22) entre la capa de patrón aislante (3) y la capa elastomérica flexible (20).
22. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** la hoja conductora flexible (1'') está hecha de titanio.
- 35 23. El electrodo o de acuerdo con la reivindicación 21 o 22, **caracterizado porque** el electrodo maestro (8) comprende dos contraelectrodos (1) con una capa fotorresistente de protección (17) aplicada entre medias y **porque** las partes de contacto del electrodo maestro, estructuras de la capa de patrón aislante (3), se anodizan electroquímicamente para formar una capa aislante.
- 40 24. Un aparato para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende un electrodo maestro (8) de acuerdo con la reivindicación 16 y unos medios para crear un contacto amoldable entre el electrodo maestro (8) y un sustrato (9).
- 45 25. El aparato de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado porque** dichos medios consisten en una o más capas elastoméricas en la construcción del electrodo maestro.
26. El aparato de acuerdo con las reivindicaciones 24 o 25, **caracterizado porque** dichos medios se combinan con una membrana amoldable
- 50 27. El aparato de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado porque** existen unos medios conductores para la conexión eléctrica con el electrodo maestro (8) en una cara externa (10) del electrodo maestro (8) y la conexión eléctrica con el sustrato (9) en una cara de contacto (11) del electrodo maestro (8).
- 55 28. El aparato de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado porque** el electrodo maestro (8) está fijado en el aparato mediante la aplicación de vacío.
29. El aparato de acuerdo con la reivindicación 27, **caracterizado porque** dichos medios conductores para la conexión eléctrica consisten en una pieza conductora (28) aplicada en la cara externa (10) del electrodo maestro (8).
- 60 30. El aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, **caracterizado porque** el electrodo maestro está fijado en el aparato mediante una presión ejercida contra una pieza conductora, y dicha presión se ejerce mediante la membrana amoldable y/o un pistón.

31. El aparato de acuerdo con la reivindicación 30, **caracterizado porque** dicha presión, cuando se aplica con la membrana amoldable, se combina con un depósito que contiene gas o líquido.
- 5 32. El aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31, **caracterizado porque** las burbujas de gas se eliminan de una solución electrolítica (6) y/o el depósito mediante la aplicación externa de un vacío, ultrasonido o una combinación de vacío y ultrasonido.
33. Uso de un electrodo maestro de acuerdo con la reivindicación 16 o un aparato de acuerdo con la reivindicación 24 para depositar micro o nanoestructuras de un material conductor de la electricidad sobre un sustrato (9).

Fig 1

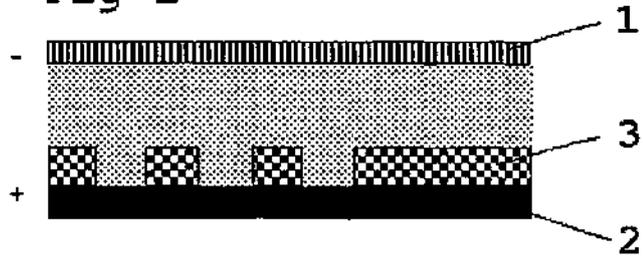


Fig 2a



Fig 2b

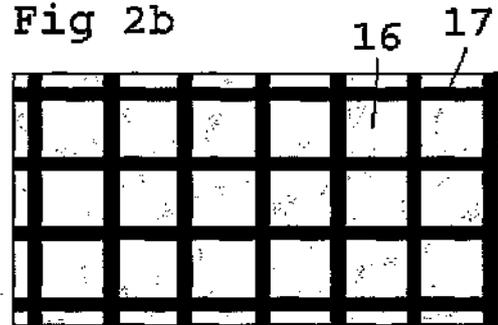


Fig 2c

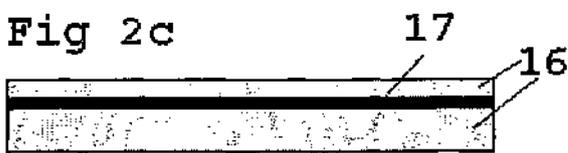


Fig 2d

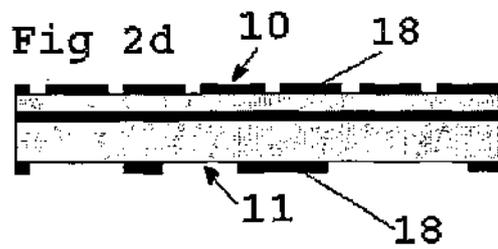


Fig 2e

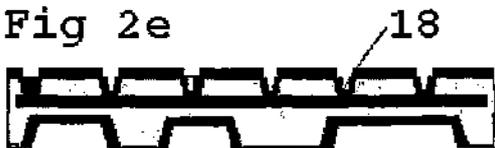


Fig 2f



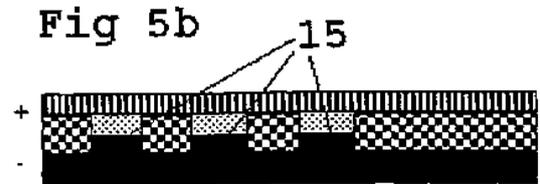
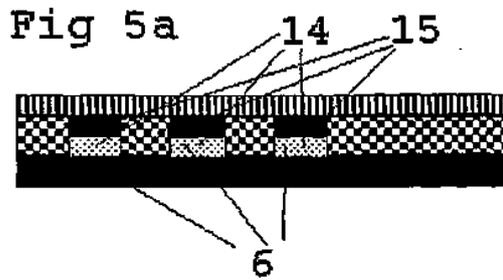
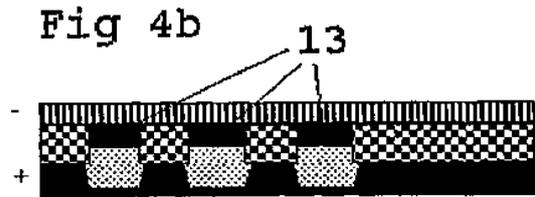
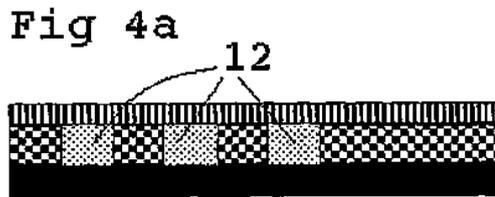
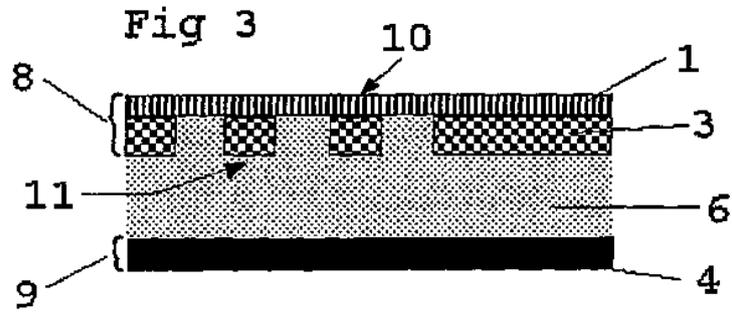


Fig 6

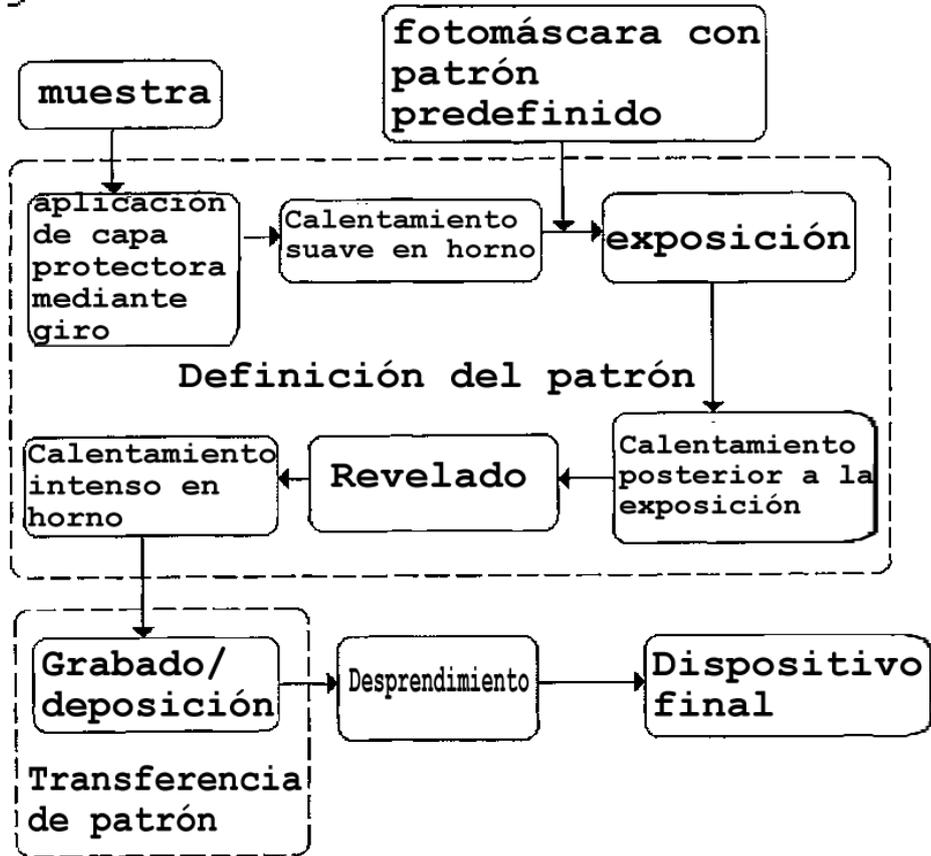
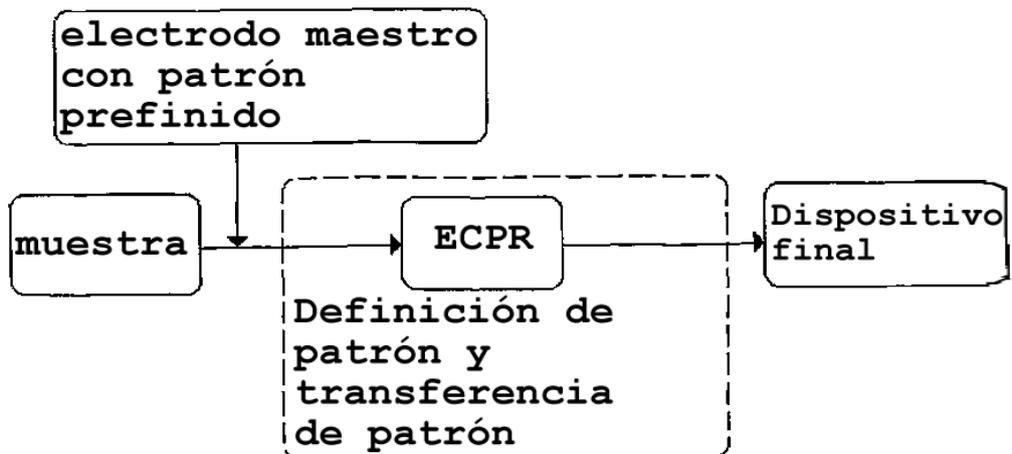
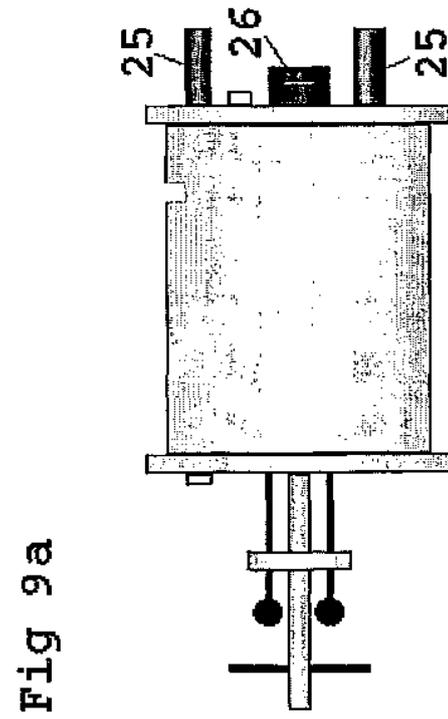
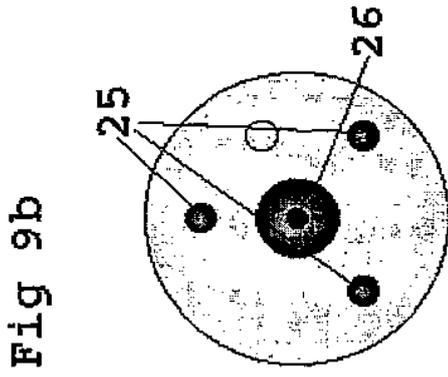
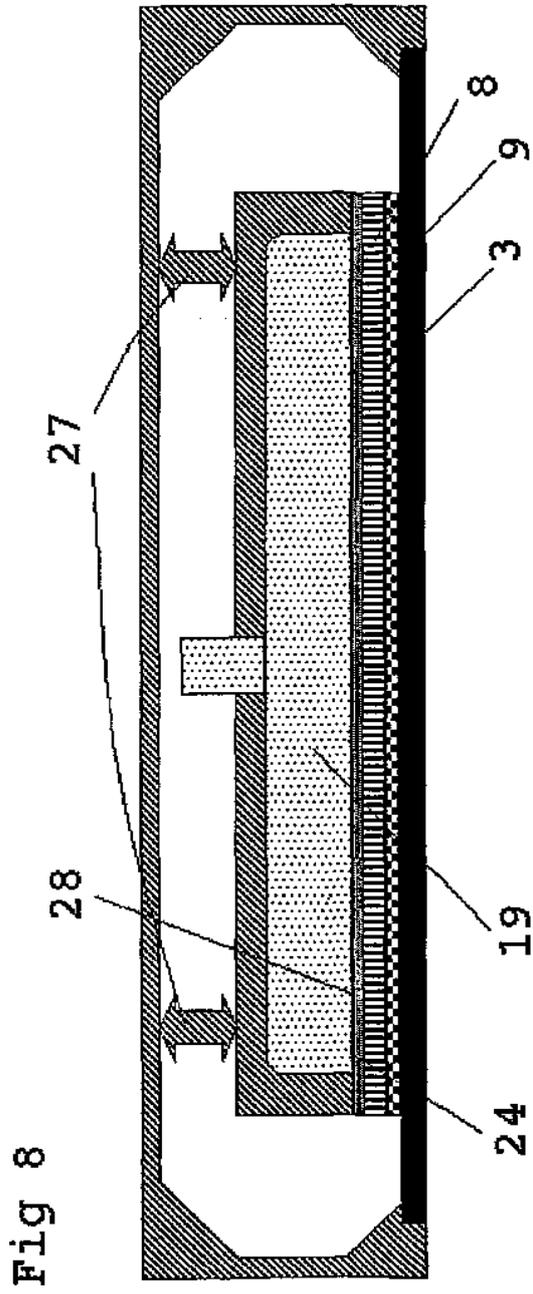
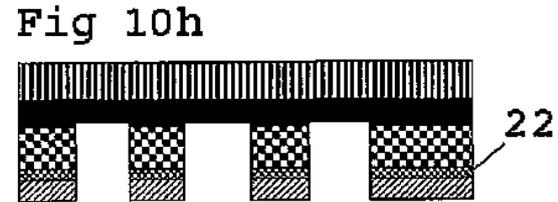
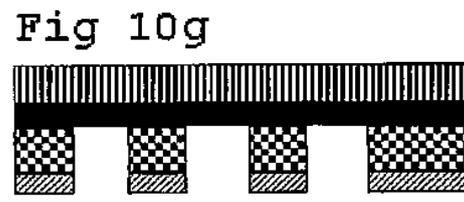
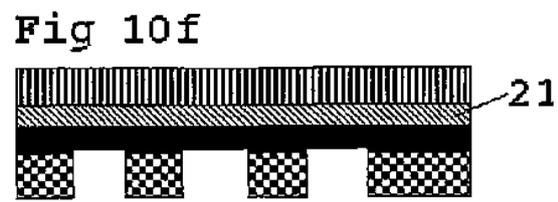
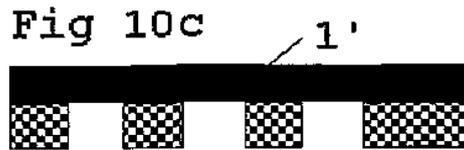
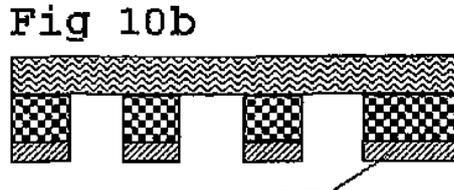
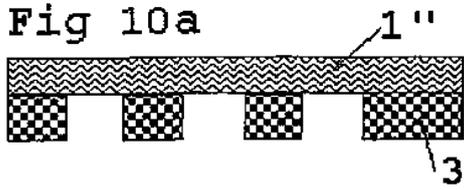


Fig 7







 Hoja flexible conductora

 Capa de patrón aislante

 Capa elastomérica flexible

 Capa de soporte mecánico

 Capa electrónica conductora

 Capa elastomérica conductora

 Capa intermedia