(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 645 700**

(51) Int. Cl.:

C25D 5/02	(2006.01)
C25D 7/12	(2006.01)
C25F 3/14	(2006.01)
H05K 3/07	(2006.01)
H05K 3/20	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2002** **E 10182946 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2322694**

(54) Título: **Procedimiento 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:
07.12.2017

(73) Titular/es:

LUXEMBOURG INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (LIST) (100.0%)
5, avenue des Hauts-Fourneaux
4362 Esch-sur-Alzette, LU

(72) Inventor/es:

MÉLLER, PATRIK;
FREDENBERG, MIKAEL y
WIWEN-NILSSON, PETER

(74) Agente/Representante:

ÁLVAREZ LÓPEZ, Sonia

ES 2 645 700 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 para definir y reproducir estructuras en materiales conductores

Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de grabado para simplificar la producción de aplicaciones que implican micro y nanoestructuras mediante el empleo de un electrodo especial, según las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se relaciona muy de cerca con el grabado electroquímico, revestimiento, fotolitografía y reproducción de patrones y se encuentra en el ámbito de la micro y nanotecnología.

El procedimiento es particularmente útil para la fabricación de PCI (placas de circuito impreso), MEMS (sistemas microelectromecánicos), sensores, pantalla plana, dispositivos de almacenamiento magnético y óptico. Con este procedimiento, es posible producir circuitos integrados, diferentes tipos de estructuras en polímeros conductores, estructuras en semiconductores, estructuras en metales, entre otros. Incluso se pueden crear estructuras 3D en silicio con el uso de silicio poroso.

Antecedentes de la invención

El continuo aumento de la demanda de sistemas microelectrónicos y microelectromecánicos más baratos requiere un correspondiente desarrollo de las técnicas de eficiencia y producción adecuadas.

Tanto las técnicas aditivas como sustractivas son empleadas en la fabricación de micro y/o nanoestructuras en una superficie. Una técnica general sustractiva es el grabado y una general aditiva es el revestimiento.

Los procedimientos de grabado se dividen generalmente en dos subgrupos, grabado en seco y grabado húmedo. En general, el grabado en seco se usa para estructuras submicrónicas y/o donde sea importante que las paredes laterales estén derechas. El grabado húmedo se emplea para estructuras grandes donde son aceptables un cierto grado de recorte y a veces, incluso, deseables. Las técnicas de grabado húmedo pueden dividirse en grabado químico y grabado electroquímico.

La ventaja del grabado en seco en comparación con el grabado húmedo radica en que los perfiles anisotrópicos pueden ser generados tanto en materiales cristalinos como policristalinos/amorfos. Algunas de las desventajas del grabado seco son los altos costos de los equipos, la falta de selectividad, los problemas con la redeposición de las muestras, los químicos nocivos para el medio ambiente, los daños en las superficies de las muestras grabadas y los problemas de seguridad y de eliminación.

Las ventajas del grabado húmedo son que se trata de un proceso simple y poco costoso. Una de las desventajas es que no implica ninguna fuerza motriz direccional y es por ello por lo que el ritmo de grabado es el mismo en todas las direcciones, lo que resulta en un perfil isotrópico. Otras desventajas son que los baños de grabado húmedo generalmente contienen químicos agresivos y tóxicos, lo que provoca problemas en cuanto a su seguridad y eliminación. En muchos procesos de grabado húmedo el tratamiento de desechos y los costes de eliminación a menudo sobrepasan los costes del grabado en sí, y lo mismo ocurre con el grabado en seco.

Se considera que un experto en la técnica conocerá las descripciones detalladas de los procesos de grabados mencionados anteriormente y por lo tanto no se presentarán en este documento. Debido a la cercana relación entre el proceso de grabado según la presente invención y el grabado electroquímico, se presentarán algunos detalles relativos a este último a continuación.

El grabado electroquímico es un procedimiento de grabado que se usa para conseguir un perfil anisotrópico mediante un proceso de grabado húmedo simple y poco costoso. En el grabado electromecánico, se aplica un potencial eléctrico externo entre una muestra grabada y un contraelectrodo, y se sumerge todo en un líquido grabador. Se forma una célula electroquímica con el electrodo de trabajo, la muestra, como ánodo y el contraelectrodo como cátodo, tal y como se muestra en la figura 1. Se aplica un potencial externo para guiar el proceso de oxidación en el electrodo de trabajo. La reducción correspondiente en el cátodo es normalmente una formación gaseosa de hidrógeno. Como electrolito, puede usarse un agente grabador, soluciones de sal neutra o mezclas muy diluidas de agentes grabadores convencionales. El potencial aplicado y el campo magnético del mismo proporcionan un grabado en dirección vertical.

Un problema que han encontrado los diseñadores de celdas de grabado electroquímico es que, para reducir las pérdidas resistivas de transferencia de carga en el electrolito, se desea una pequeña distancia respecto del electrodo. Una pequeña distancia, que crea solo una pequeña rugosidad en el electrodo, da lugar a un relativamente gran Δd que, crea una distribución de densidad de corriente no uniforme. EL resultado es que algunas partes de la muestra están sobre grabadas mientras que otras no han sido grabadas hasta la profundidad deseada. No se puede conseguir ningún apoyo mecánico para mantener al electrodo en posición sobre toda la superficie, ya que no se permite ningún contacto entre la muestra y el contraelectrodo.

Otro problema en el grabado electroquímico es el surgimiento de una distribución de densidad de corriente no uniforme procedente de corrientes acumuladas de áreas sin grabar, debido al hecho que todas las partes del contraelectrodo están en contacto con el electrolito, no solo las áreas deseadas sobre las partes grabadas.

La segunda opción, técnicas aditivas, para la transferencia de patrones, consiste en añadir material en la estructura formada encima del sustrato mediante el paso de definición de patrones. La electrodeposición, el depósito físico mediante vapor y el depósito químico mediante vapor son ejemplos de procesos aditivos.

Cuando el propósito del grabado es producir una estructura en el material de grabado mediante el grabado de partes seleccionadas del mismo, el material de grabado que no debe ser grabado es recubierto normalmente con una capa de prevención del grabado, llamada máscara. La técnica primera para definir patrones de grabado es la fotolitografía y una capa de prevención del grabado es fotorresistente. La fotorresistente es expuesta por radiación electromagnética y desarrollada para transferir el patrón donde se quiera grabar. Cada muestra que queda grabada tiene que ser cubierta con una capa de material resistente, prehorneada, expuesta, desarrollada y endurecida antes de que el proceso de grabado empiece.

La mayoría de los microdispositivos están hechos por un gran número de capas funcionales y cada capa tiene que ser estampada y alineada en un proceso de fotolitografía seguido de un proceso de transferencia del patrón. La fig. 6 muestra un proceso de grabado convencional con el proceso de litografía. La complicada naturaleza del proceso de litografía que define el patrón y el gran número de pasos de litografía necesarios para fabricar un microdispositivo hace que se emplee más tiempo y costos en el total de la cadena de producción.

De la publicación de la patente europea EP 1060299 se sabe de un método para crear, mediante grabado, depresiones en porciones seleccionadas de una superficie de grabado usando un electrodo con porciones electroconductoras de la superficie de un electrodo, donde las porciones de electrodos están formando un patrón de electrodos que se corresponde con el patrón de grabado. El procedimiento es diferente comparado al de la presente invención por el uso de la radiación electromagnética para disolver la capa de pasivado que se forma en el material de grabado. Durante el grabado, se coloca al electrodo a cierta distancia del material electroconductor de grabado, que también difiere de la presente invención. Los electrodos según la EP 1060299 tienen que ser transparentes a la radiación electromagnética y no compensan las irregularidades de las microáreas y las nanoáreas.

Resumen de la invención

Un objetivo de la presente invención es simplificar la producción de aplicaciones con micro y macro estructuras donde un patrón de grabado, definido por un electrodo conductivo —un electrodo maestro—, se reproduce en un material conductor de electricidad —un sustrato—.

Este objetivo se alcanza mediante un procedimiento de grabado y revestimiento electroquímico de contacto especial denominado procedimiento electroquímico de reproducción de patrones. Con el fin de simplificar la descripción del procedimiento electroquímico de reproducción de patrones según la presente invención, se nombrará en lo sucesivo como el procedimiento ECPR (según sus siglas en inglés).

El electrodo maestro y el sustrato se sitúan en estrecho contacto donde se forman células de grabado/revestimiento en las cavidades abiertas o cerradas entre el electrodo maestro y el sustrato. Algunas de las ventajas del procedimiento ECPR es que habilita un perfil de grabado anisotrópico alto y bien controlado, tasa de grabado y uniformidad y acabado y uniformidad de superficies, una posibilidad de un control preciso de proceso, un recorte mínimo, un proceso ecológico (debido que se utilizarán grabadores electrolíticos o muy diluidos) y bajos costes.

Otro objetivo es diseñar el electrodo maestro, el cual se usa en el procedimiento ECPR.

Este objetivo se alcanza integrando un contraelectrodo y las estructuras de definición de patrones de una célula de

grabado/revestimiento electroquímico en un único dispositivo: el electrodo maestro. Este electrodo maestro funcionará tanto como contraelectrodo, así como un maestro de patrones en la célula de grabado/revestimiento utilizada en el procedimiento ECPR. El sustrato —la muestra en donde ha de grabarse o recubrirse el patrón— funciona como un electrodo en funcionamiento en la célula de grabado/revestimiento utilizada en el procedimiento ECPR.

Al usar este electrodo maestro combinado con el procedimiento ECPR, se pueden producir numerosas réplicas en materiales conductores mediante eliminación electroquímica de materiales o adición en las áreas definidas por el electrodo maestro.

Otros objetivos y ventajas de la presente invención resultan obvios para un experto en la materia al leer la descripción detallada siguiente de las formas de realización preferidas.

Breve descripción de los dibujos

La invención será descrita en más detalle a continuación por medio de los ejemplos y las referencias a los dibujos anexados. En los dibujos:

La fig. 1 es una vista seccional de una celda de grabado empleada para el grabado electroquímico convencional.

Las figuras 2a a 2f son vistas seccionales, que ilustran uno de los procesos de fabricación de un electrodo maestro, según la presente invención.

La fig. 3 es una vista seccional de una celda de grabado/revestimiento, según la presente invención.

La fig. 4a es una vista seccional de una celda de grabado, donde el electrodo maestro y el sustrato están comprimidos y se forman las células de grabado locales, según la presente invención.

La fig. 4b es una vista seccional de una celda de grabado, donde el patrón ha sido grabado en el sustrato, según la presente invención.

La fig. 5a es una vista seccional de una celda de revestimiento, donde el electrodo maestro y el sustrato son comprimidos y se forman celdas de revestimiento locales, según la presente invención.
.
La fig. 5b es una vista seccional de una celda de revestimiento, donde el patrón es reproducido en el sustrato, según la presente invención.

Fig. 6 is a flowsheet of a microfabrication process, with a photolithography process.

La Fig. 7 es un diagrama de flujo del proceso ECPR, según la presente invención.

La fig. 8 es una vista seccional de un equipo empleado para para grabado/revestimiento unilateral con el procedimiento ECPR, según la presente invención.

La fig. 9a es una vista lateral de un ejemplo de otro equipo empleado para el grabado/revestimiento con el procedimiento ECPR, según la presente invención.
.
La fig. 9b es una vista frontal del mismo equipo que se muestra en la fig. 9a.

Las figs. 10a a 10h son vistas seccionales de diferentes combinaciones de materiales de un electrodo maestro, según la presente invención.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

Un electrodo maestro 8 de la presente invención funciona como contraelectrodo 1 y un maestro definidor de patrones en una célula de grabado/revestimiento, según se muestra en la fig. 3, utilizada en el procedimiento ECPR según la presente invención.

Más adelante en la descripción solo se mencionará el proceso de grabado, pero esto ha de ser obvio para cualquier experto en la materia.

Construcción del electrodo maestro

El propósito del electrodo maestro 8 es suministrar una conexión eléctrica a todas las celdas de grabado locales 12 formadas cuando se comprime el electrodo maestro 8 y el sustrato 9 y, a su vez, suministrar aislamiento eléctrico a las áreas donde la acción electroquímica no se desea, p. ej. en las áreas de contacto en una capa aislante del patrón 3 y el sustrato 9. Para habilitar una transferencia de patrones bien definida, incluso para superficies de sustrato relativamente ásperas, se necesita un funcionamiento concordable. Esto se satisface por medio de una capa elastomérica compresible 20, 21 dentro de la construcción del electrodo maestro.

La capa aislante del patrón 3 se fabrica utilizando un material aislante de electricidad químicamente inerte en los electrolitos que se usa, habilita estructuras de alta relación de aspecto y cuyo patrón se realiza fácilmente utilizando, entre otros, rayos ultravioleta, rayos X, haz de electrones, láser o grabado/revestimiento combinado con un proceso de aislamiento. Algunos ejemplos de materiales aislantes que se usarán son la poliimida, SU-8, SC 100, MRL 6000, material resistente de electrodeposición y materiales de Teflón.

El contraelectrodo 1 es una capa de electrodos conductora 1'. La capa de electrodos conductora podría ser una lámina de conducción flexible 1", una lámina de metal sólida o una capa de conducción delgada en una capa de soporte mecánico23. Cuando las capas de electrodos conductoras 1', 1" se depositan en una capa de soporte mecánico23 o una capa elastomérica 21 con una uniformidad de superficie muy alta, se combinan las dos funciones de planitud y alta uniformidad de superficie. Las características cruciales de material para la capa de electrodos conductora 1', 1" son una alta conductividad, inercia química en los electrodos usados, capas embrionarias de buena calidad para la deposición material electroquímica y métodos aptos para depositar o, por otros medios, incorporar la capa en la construcción de electrodos maestros integrada. Algunos ejemplos de los materiales de la capa de electrodos conductora 1', 1" utilizados son acero inoxidable, platino, paladio, titanio, oro, grafito, cromo, aluminio y níquel.

El electrodo maestro es producido usando un procedimiento convencional de microfabricación, la cual se describe en la figura 6. Las diferentes formas de realización de electrodos maestros empleados para el proceso de ECPR quedan descritas en las figuras 10a-10h. Las diferentes formas de realización de capas de electrodos 1', 1" pueden combinarse con todas las combinaciones de la capa aislante del patrón 3, la capa flexible de elastómero 20, 21, la capa de apoyo mecánico 23 y las capas intermedias de metal 22. Todas estas configuraciones pueden usarse tanto en un concepto de cavidad abierta como en el de cavidad cerrada. Estos conceptos serán explicados más adelante en el documento.

Los electrodos maestros para la configuración de cavidad abierta pueden fabricarse usando el método descrito a continuación.

El electrodo maestro empleado para la configuración de cavidad abierta está fabricado en dos etapas principales. En la primera etapa la capa de contraelectrodo 1 es modelada y prepara para alcanzar los diferentes requerimientos estipulados como cruciales para un proceso de ECPR. Tras lograr estos requisitos, se deposita una capa aislante de patrón en la capa de contraelectrodo 1.

En la forma de realización preferida, el titanio ha sido escogido como un material de electrodo maestro ya que está inerte en los electrolitos en uso. Por otra parte, el anodizado puede crear una capa aislante exterior densa de TiO_2 en las superficies de contacto. Es posible emplear otros materiales también, lo cual ha sido mencionado con anterioridad.

Dado que el electrodo maestro 8 está en contacto con el electrodo en funcionamiento 2, algunas partes del electrodo maestro deben estar hechas de un material aislante, una capa de patrón aislante 3 en el lado del contacto, el lado maestro 11. La capa de patrón aislante 3 evita que las áreas donde no se desea el grabado entren en contacto con agentes grabadores.

Todas las etapas de producción del electrodo maestro 8 se realizan con procesos de microfabricación convencionales, conocidos de antemano e ilustrados en la figura 6.

Conforme a lo anterior, el electrodo maestro 8 se fabricará de dos capas de lámina de titanio 16, según se ha descrito anteriormente y según se ilustra en las figuras 2a a 2e, con una capa fotorresistente de sacrificio 17 puesta en medio, para formar canales de transporte de gas/electrolitos. A continuación, se describe un ejemplo de cómo la fabricación de este electrodo maestro se podría realizar:

1. El material de partida, la imagen de muestra en la figura 6, es una capa de lámina de titanio de 4 µm 16. Una capa fotorresistente de sacrificio de 1 µm 17 se deposita de forma electroquímica, según se ilustra en fig. 2a. Para formar canales de fluidos, el material resistente forma un cuadrado con 4 µm de ancho, separado con líneas de material resistente de 1 µm, según se ilustra en fig. 2b. Una segunda capa de lámina de titanio 16, 3 µm, se deposita encima de la capa de material resistente sacrificial 17, según se ilustra en fig. 2c.

2. Ambos lados largos de la figura intercalada que se ilustran en fig. 2c están cubiertos con material resistente de electrodeposición 18, según se ilustra en fig. 2d. El lado maestro 11 está impreso con un patrón maestro deseado y el lado exterior 10 está impreso con agujeros de 1 µm, según el proceso de definición de patrones en fig. 6.

3. Se realiza un grabado electroquímico a doble cara, según el proceso de transferencia del patrón que se muestra en la figura 6. El lado exterior 10 es grabado a la capa de material resistente sacrificial y el lado maestro 11 es grabado hasta una profundidad de 3 µm, salvando 1 µm para trampas de gas. Se deposita una nueva capa de material resistente ED. Las superficies de contactos son expuestas y desarrolladas. Las superficies de contacto son anodizadas y se forma el aislante TiO_2, como se muestra en la fig. 2e.

4. El material fotorresistente es eliminado en una solución alcalina para disolver las capas exteriores y la capa sacrificial, como se muestra en la fig. 2f.

Todas las etapas de fabricación para el lado exterior 10 del electrodo maestro 8 están estandarizadas y no dependen del tipo de estructura maestra que se use. Se pueden emplear máscaras universales estándares. Solo las máscaras para el lado maestro 11 tienen que ser seleccionadas para cada estructura maestra específica. El electrodo maestro está listo para su montaje en una celda de grabado.

La fabricación de un electrodo maestro de cavidad cerrada puede realizarse de la misma forma que se describe anteriormente en el proceso de fabricación para el electrodo maestro de cavidad abierta excepto por la capa de material resistente sacrificial. Se muestran diversas combinaciones de materiales en las figs. 10a a 10h.

Una parte muy importante del proceso de ECPR es utilizar una capa de aislante apta. Uno de los varios beneficios del proceso es que ya no sería necesario añadir material de resistencia en cada muestra, sino que el material de resistencia estaría en un elemento maestro reutilizable. Para que esto sea un beneficio, se requiere que el material resistente pueda tolerar varios ciclos de proceso. Aparte de lo anterior, el material resistente determina asimismo el modo en el que se crean pequeñas estructuras, qué volumen de relación electrolito-muestra puede tener y la facilidad de mantener todas las estructuras en contacto con la muestra. El material fotoresistente de electrodeposición, utilizado principalmente para procesos de litografía, es apto para estos procesos de grabado y puede depositarse mediante un control de espesor muy preciso.

Las realizaciones del electrodo maestro de acuerdo a la invención presente no se limitan a las construcciones de ejemplo en fig. 2a-2i, 10a-10h ni a los materiales indicados como aptos en la descripción de arriba.

Sustrato

Un material conductor duradero a las tensiones electroquímicas, p. ej. puede usarse cobre como material de sustrato.

Electrolito

La composición del electrolito es crucial para controlar el proceso electroquímico y sus diferentes características. Conductividad, movilidad iónica, atmósfera iónica, relajación, migración, difusión y números de transporte son conceptos importantes.

Cuando se emplea un agente grabador etchant, no existe o habrá menos grabado químico y las influencias negativas en las estructuras reproducidas serán insignificantes. La existencia del grabado químico depende de si hay un agente químico de oxidación en la solución electrolítica.

Una cuestión importante de la que el electrolito debe encargarse es de optimizar el transporte masivo de iones electroactivos en celdas electroquímicas, lo que debe ocurrir para lograr un proceso de ECPR optimizado. La optimización del electrolito para provocar un transporte masivo se describe tras la descripción del proceso de ECPR.

Los componentes reductores, p. ej., iones metálicos, podrían añadirse a la solución electrolítica si uno desea prevenir la deposición del material del sustrato y provocar que el proceso de grabado se pare de forma natural. Cuando se añaden los componentes reductores, el proceso de reducción tendrá lugar en el electrolito y el proceso de grabado terminará de forma natural cuando haya un equilibrio entre los componentes de reducción y los componentes depositados.

Proceso de ECPR

El sustrato 9 y el electrodo maestro 8 son colocados en estrecha colaboración y forman una celda de grabado, como se muestra en la fig. 4a.

Serán montados en un equipo donde tendrá lugar el proceso ECPR. Este equipo será descrito en más detalle más abajo. Uno de sus principales retos es mantener los electrodos en el sitio exacto una vez que han sido colocados en contacto y proveer de un contacto concordante.

La capa aislante de patrón 3 define la distancia entre el contraelectrodo 1, parte del electrodo maestro y el sustrato 9. Gracias al hecho que la distancia es corta y precisa en toda la superficie, esto soluciona los problemas de distribución no uniforme de la densidad de corriente y de las áreas no grabadas. También minimiza las pérdidas resistivas derivadas de la transferencia de carga en el electrolito.

La estructura será reproducida en el sustrato 9 porque el campo y movimiento de los iones en la solución de grabado/revestimiento es controlada en dirección vertical por el electrodo maestro 8.

Ya que el electrodo maestro 8 y el sustrato 9 están en estrecha colaboración, en cavidades cerradas o abiertas, se proporcionan celdas de grabado local 12 entre las superficies de los electrodos. Si las cavidades están abiertas o cerradas dependerá de cómo esté construido el electrodo maestro 8 empleado, que corresponde a una superficie en el sustrato 9 que debería ser atacada y así evitar los problemas con las fluctuaciones en la distribución de densidad de corriente en las proximidades de grandes zonas aislantes con estructuras adyacentes pequeñas.

según la invención, se proporciona así un procedimiento de ECPR para grabar partes seleccionadas de una superficie definidas por el electrodo maestro, el cual se ha descrito con anterioridad.

Las figuras 3, 4a y 4b muestran las diferentes etapas del proceso de grabado ECPR, según la presente invención. Las etapas son del modo siguiente:

1. 1. El electrodo maestro 8 y el sustrato 9, son sumergidos en una solución electrolítica 6, la cual será descrita posteriormente, como se muestra en la fig. 3.

2. Son comprimidas y se forma una celda de grabado con celdas locales de grabado 12, rellenas con una solución electrolítica 6. Esto se muestra en la figura 4a. También es posible aplicar la solución electrolítica como una fina capa de líquido en una de las superficies antes de que los electrodos sean comprimidos, para bañar las superficies en la solución electrolítica antes del procedimiento de compresión, o para suministrar la solución electrolítica a la celda de grabado, tras comprimir los electrodos a través de un material poroso o de la capa del lado exterior 10 en el electrodo maestro 8.

3. Se aplica un voltaje pulsado externo con o sin ultrasonido adicional sobre la celda de grabado, donde el sustrato 9 se convierte en el ánodo y el electrodo maestro 8 se convierte en el cátodo.

4. La figura 4b muestra cómo el patrón 3, el cual es definido por el electrodo maestro 8, es reproducido en el sustrato 9. El material que ha sido atacado ha sido depositado en el electrodo mastro 8, un material de depósito 13.

5. Ya que algunos de los materiales del sustrato serán depositados en la estructura del electrodo maestro 8, al final será rellenado con material de sustrato, material de depósito 13, y por consiguiente es esencial tener una forma para limpiar con facilidad el electrodo maestro. Tras un número de ciclos de grabado, normalmente se lleva a cabo un proceso de limpieza. El material de depósito 13 es atacado en el electrodo maestro 8.

Las figuras 5a y 5b muestran las diferentes etapas en el proceso de revestimiento ECPR, según la presente invención. El proceso de revestimiento es casi el mismo que el del proceso de grabado salvo por las siguientes etapas:

1. Antes de que los electrodos 8, 9 sean comprimidos y sumergidos en la solución electrolítica, el material revestimiento 15 ha sido depositado en el electrodo maestro 8 en las cavidades, las cuales están definidas por la capa aislante de patrón 3. Cuando se ha alcanzado una cierta altura en la estructura de revestimiento, el espacio, las celdas locales de revestimiento 14 entre el electrodo maestro 8 y el sustrato 9, será rellenado con una solución electrolítica como se muestra en la fig. 5a.

2. El patrón, el cual es definidos por el electrodo maestro 8, se reproduce en el sustrato 9 cuando el voltaje pulsado externo es aplicado sobre la celda de revestimiento 14, donde el electrodo maestro 8 se convierte en ánodo y el sustrato 9 se convierte en cátodo. El material de revestimiento 15, que ha sido depositado en el electrodo maestro 8, ha sido revestimiento en el sustrato 9, como se muestra en la figura 5b. Ya que todos los materiales de revestimiento, que pueden ser revestimientos en el sustrato, han sido, desde el principio, depositados en la estructura maestra, pueden llegar a la cantidad de material de revestimiento, el cual es revestimiento en el sustrato, y puede ser controlado con gran precisión.

Debe producirse una transferencia masiva optimizada de iones electroactivos en estas celdas para conseguir un proceso de ECPR optimizado. Surge la transferencia masiva, con el movimiento de material de una ubicación en la solución a otra, de las diferencias en potencial eléctrico o químico en dos ubicaciones, o del movimiento de un elemento cuantitativo de la solución. Existen tres modos de transferencia masiva, migración, difusión y convección. Para las celdas electroquímicas de las capas finas, como en este caso, hay una relación mucho mayor de A/V que para las celdas macroscópicas regulares. La alta relación de A/V implica fuerzas de fricción mayores por unidad de volumen, excepto cuando se usa ultrasonido, dejando solo los mecanismos de difusión y migración para ejercer el transporte de materiales. Esto afecta al electrodo maestro de la cavidad cerrada. En el electrodo maestro de la cavidad abierta hay una microconvección debido a la capa de material resistente sacrificial, donde los canales en la capa permiten un mecanismo de microconvección.

Las siguientes acciones se realizan para optimizar el transporte masivo:

Solución electrolítica

Los parámetros que se ajustaron en la solución fueron los valores de pH y la relación especie electroactiva-electrolito de apoyo.

En una forma de realización se empleó electrolito ácido de cobre como solución electrolítica. Se cambiaron los valores de pH añadiendo H2SO4 o NaOH diluido. Se realizaron diversos experimentos para establecer qué valor de pH era mejor. En esta forma de realización se estableció que un valor de pH de 2 a 5 era satisfactorio.

La combinación de pocos o ningún electrolito de soporte en combinación con concentraciones más altas de especies electroactivas, comparado con los electrolitos estándares, también mejora el transporte masivo. Se prefiere una concentración de especies electroactivas de entre 10 y 1200 mM.

El proceso de ECPR implica tanto el grabado electromecánico como la electrodeposición al mismo tiempo. La electrodeposición es el proceso inverso al proceso de grabado electroquímico, donde los iones del electrolito son reducidos y depositados en el cátodo. Las mismas condiciones se aplican y los mismos parámetros controlan ambos procesos. Hay una tendencia a obtener una mayor relación de deposición en la cavidad superior que en la inferior, cuando se tienen que rellenar las estructuras de alta relación de aspecto. Esto puede resultar en huecos que afectan las propiedades mecánicas y eléctricas de la microestructura de forma negativa. La geometría de la celda electroquímica y el uso de aditivos constituyen una solución para permitir el “relleno ascendente” sin ningún hueco. Se añaden aditivos para crear una electrodeposición suficiente. Los aditivos son algo que se usan a menudo en los procesos de revestimiento para hacer que el revestimiento sea regular. Contienen diversos componentes activos pero predominantemente previenen la formación de pilares al ser atraídos y cubiertos por zonas de alta densidad de corriente tan pronto como los pilares empiezan a formarse. Esto ha resultado ser la clave para el problema y tan pronto como fue usado, se formó un sustrato limpio y sólido en el cátodo. Multitud de sistemas comerciales han sido probados con resultados satisfactorios. Aditivos codiciados son los agentes humectantes, que reducen la tensión superficial, aceleradores, que son moléculas que aumentan de forma local la densidad de corriente donde la absorben, supresores, que son polímeros que tienen a formar una película supresora de la corriente en la totalidad de la superficie del sustrato (se podría usar a veces el cloruro como co-supresor) y niveladores, que son moléculas supresoras de corriente con una distribución dependiente de la transferencia masiva.

Para evitar una concentración demasiado alta de especies electroactivas en el ánodo, lo cual provoca un compuesto saturado y la deposición de sal sólida, se cambian los contraiones a unos que proporcionen un producto de

solubilidad mayor. Además, se podría añadir un agente secuestrador, p. ej., EDTA para disolver más iones metálicos sin provocar mayor precipitación.

2. Voltaje

Se escogió el voltaje pulsado ya que mejora la transferencia masiva y altera la formación de capas bloqueadoras en la superficie de la solución electrolítica. Se realizaron pruebas para determinar qué tipo de frecuencias, ciclos de trabajo y potenciales debían usarse. Tanto el voltaje inverso de pulso periódico (en inglés, PPR) como formas de ondas complejas se han empleado con éxito. Las frecuencias de 2 a 20 kHz han sido probadas con resultados satisfactorios, pero también son posibles frecuencias mayores. En la forma de realización descrita, se prefiere la frecuencia de 5 kHz. El potencial es de 0 a 10 V.

Ultrasonido

En ocasiones se emplea ultrasonido junto con el voltaje pulsado para mejorar el transporte masivo por microconvección.

Una solución de máquina_para ejercer las acciones descritas en este documento es una parte fundamental de la invención. El propósito de la máquina es comprimir las dos superficies electrolíticas, el electrodo maestro y el sustrato, para crear microcavidades y nanocavidades donde se forman las celdas electroquímicas. Para permitir superficies concordantes a escala micro/nano y macro, se combinan capas flexibles en la máquina para un comportamiento concordante a macroescala así como un paralelismo plano con capas flexibles en el electrodo maestro, el cual permite un comportamiento concordante a micro y macroescala. De esta forma, tanto el sustrato doblado como el sustrato dentado con una alta rugosidad en superficie pueden usarse para el proceso de ECPR.

Antes de comprimir los electrodos 8, 9 para crear las celdas locales de grabado 12, todo el gas debe ser evacuado de la solución y de la superficie sólida/líquida entre el electrodo maestro 8/electrolito 6 y el electrolito 6/ sustrato 9. En una forma de realización esto es llevado a cabo usando un sistema de aspiración y en otra usando ultrasonido. Los dos procedimientos para la eliminación de burbujas pueden combinarse. El gas evacuado y el electrolito han sido gestionados por un volumen tampón conectado entre una cámara de reacción y un sistema de vacío.

Para permitir el proceso ECPR, tanto el electrodo maestro 8 como el sustrato 9 tienen que estar en contacto eléctricamente en la misma solución de máquina. Esto se ha realizado con el lado exterior 10 en contacto con el electrodo maestro 8 y el lado frontal, el lado de contacto, en contacto con el sustrato 9. La invención no depende de modo alguno de esta configuración.

Estos son las dos principales formas de realización a máquina para llevar a cabo las acciones deseadas del proceso de ECPR.

La primera forma de realización, que se muestra en la figura 8, se basa en una solución de membrana donde una membrana presurizada 24 se expande contra el electrodo maestro 8 o el sustrato 9. El medio 19 dentro del volumen de presión puede ser tanto líquido como gaseoso. Se eliminan las burbujas de gas mediante una combinación de ultrasonido y vacío o sencillamente usando ultrasonido. En esta forma de realización, el contacto eléctrico al electrodo maestro 8 se suministra desde el lado exterior 10, es decir, desde la membrana 24; el contacto al sustrato 9 se suministra desde el lado frontal. El paralelismo plano se asegura debido a la naturaleza de la membrana en expansión, ejerciendo una presión uniforme de forma concordante. Esta forma de realización permite el uso de sustratos y electrodos maestros flexibles y rígidos.

La segunda forma de realización se basa en un cilindro, ilustrado en la figura 9, que incluye un pistón movible, no ilustrado en la figura. El sistema entero está confinado. Se ejerce presión para comprimir los dos electrodos 8,9 de forma neumática utilizando una combinación de vacío y sobrepresión o de forma hidráulica mediante un pistón hidráulico o de forma mecánica por medio de un tornillo. Se eliminan las burbujas de gas mediante una combinación de ultrasonido y vacío. En esta forma de realización, el contacto eléctrico 26 al electrodo maestro se suministra desde el lado frontal 10 y el contacto al sustrato 25 se suministra desde el lado frontal utilizando barras movibles de conducción. El paralelismo plano se asegura mediante dos capas elastoméricas flexibles entre la muestra y el pistón; una de ellas es más compresible que la otra. Estas capas elastoméricas también pueden situarse detrás del electrodo maestro 8, es decir, entre el electrodo maestro y la pared del cilindro. Esta forma de realización permite el uso de sustratos y electrodos maestros flexibles y rígidos.

Esta invención no se limita de ninguna forma a las formas de realización ilustradas y descritas más arriba y varias

modificaciones son factibles en el ámbito de la protección según se define en las cláusulas anexadas.

Se describen otros aspectos de las formas de realización de la presente invención en las cláusulas enumeradas a continuación.

1. Un procedimiento electroquímico de reproducción de patrones, ECPR, para la producción de aplicaciones en relación con micro y nanoestructuras donde un patrón de grabado se replica, se define mediante un electrodo conductivo, un electrodo maestro (8, en material eléctricamente conductivo y un sustrato (9), caracterizado en tanto que el electrodo maestro (8) está en contacto directo con el sustrato (9) y que el patrón de grabado/revestimiento se transfiere directamente al sustrato (9) y utilizando un proceso de grabado/revestimiento de contacto en células de grabado/revestimiento locales (12,14) mediante el cual las células se forman en cavidades cerradas o abiertas entre el electrodo maestro (8) y el sustrato (9).

2. El procedimiento según la cláusula 1, caracterizado por la etapa de comprimir el sustrato (9) y el electrodo maestro (8) en contacto directo y posteriormente crear células de grabado locales (12) en las cavidades abiertas o cerradas entre el electrodo maestro (8) y el sustrato (9);
cargar las células locales con una solución de electrolito; y
conectar voltaje externo entre el sustrato (9), el ánodo, y el electrodo maestro (8), el cátodo.

3. El procedimiento según la cláusula 1, caracterizado por la etapa de verter un material de revestimiento (15) en las cavidades del electrodo maestro (8);
comprimiendo el sustrato (9) y el electrodo maestro (8) en contacto directo y posteriormente crear células de grabado locales (12) en las cavidades abiertas o cerradas entre el electrodo maestro (8) y el sustrato (9);
cargando las células de revestimiento locales (14) con una solución de electrolito (6); y
conectar voltaje externo entre el sustrato (9), el cátodo, y el electrodo maestro (8), el ánodo.

4. El procedimiento según las cláusulas 1 a 3, caracterizado por una distancia entre el electrodo maestro (8) y el sustrato (9) determinada por el espesor de la capa aislante de patrón (3).

5. El procedimiento según la cláusula 2, caracterizada por una etapa adicional de limpieza del electrodo maestro (8), después de un número de ciclos de grabado, el paso de limpieza es un proceso de grabado donde el material de depósito (13) en el electrodo maestro se elimina mediante grabado.

6. El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado por el uso de voltaje pulsado aplicado entre el electrodo maestro (8) y el sustrato (9) y utilizando un electrolito optimizado (6) en las células de grabado/revestimiento locales (12,14).

7. El procedimiento según la cláusula 6, caracterizado porque la frecuencia cubre un rango entre 2 a 20 kHz.

8. El procedimiento según la cláusula 6, caracterizado porque la frecuencia es de 5 kHz.

9. El procedimiento según las cláusulas 6 a 8, caracterizado porque el voltaje pulsado es un voltaje inverso de pulso periódico.

10. El procedimiento según las cláusulas 6 a 8, caracterizado porque el voltaje pulsado tiene formas de ondas complejas.

11. El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque el electrolito optimizado (6) tiene pocos o ningún electrolito de apoyo y una concentración alta de especies electroactivas y/o sin agentes químicos de oxidación.

12. El procedimiento según la cláusula 11, caracterizado porque se intercambia el contraión en el electrolito optimizado.

13. El procedimiento según la cláusula 12, caracterizado porque se utiliza una concentración de iones electroactivos de 10 a 1200 mM y/o que se utiliza un agente secuestrante.

14. El procedimiento según la cláusula 13, caracterizado porque dicho agente secuestrante es EDTA.

15. El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 11 a 14, caracterizado por el uso de un sistema aditivo en el electrolito (6), incluyendo agentes humectantes, aceleradores, supresores y niveladores.

16. El procedimiento según las cláusulas 11 a 15, caracterizado en tanto que el electrolito optimizado (6) es cobre ácido y el electrolito optimizado (6) tiene un valor pH entre 2 y 5.

17. Un electrodo que se usará en el proceso de grabado o revestimiento donde un contraelectrodo (1) y una estructura que define el patrón de un grabado electroquímico celda de revestimiento son integrados en un electrodo maestro (8) y el contraelectrodo (1) es una capa conductora de electrodos (1', 1"), caracterizado porque la estructura que define el patrón es una capa aislante de patrón (3).

18. El electrodo según la cláusula 17, caracterizado en que se aplica una capa de elastómero flexible (20) en la capa aislante de patrón (3).

19. El electrodo según la cláusula 17 o 18 caracterizado en que el contraelectrodo (1) es aplicado en una capa de soporte mecánico (23).

20. El electrodo según la cláusula 19 caracterizado en que la capa conductora de elastómero (21) es aplicada entre el contraelectrodo (1) y la capa aislante de patrón (3)

21. El electrolito según la cláusula 18 o 19, caracterizado en que se aplica una capa de metal intermedia (22) entre la capa aislante de patrón (3) y la capa de elastómero flexible (20).

22. El electrodo según la cláusula 18 caracterizado porque el contraelectrodo (1) es una lámina conductora flexible (1").

23. El electrodo según la cláusula 22, caracterizado porque la lámina conductora flexible (1") está hecha de titanio.

24. El electrodo según la cláusula 22 y 23 caracterizado porque el electrodo maestro (8) comprende dos contraelectrodos (1) con una capa fotorresisente sacrificial (17) aplicada entre ellas y que contacta partes del electrodo maestro, estructuras de la capa aislante de patrón (3), están electroquímicamente anodizadas para formar una capa aislante de TiO2.

25. Un equipo para usarse en el procedimiento de reproducción del patrón electroquímico según las cláusulas 1 a 16, caracterizado porque hay medios para crear contacto concordante entre un electrodo maestro (8) y un sustrato (9).

26. El equipo según la cláusula 25, caracterizado porque dichos medios son una o más capas de elastómero en la construcción del electrodo maestro.

27. El equipo según la cláusula 25 o 26, caracterizado porque dichos medios están combinados con una membrana concordante.

28. El equipo según la cláusula 25, caracterizado porque hay medios conductores para la conexión eléctrica al electrodo maestro (8) en un lado exterior (10) y una conexión eléctrica al sustrato (9) en un lado de contacto (11).

29. El equipo según la cláusula 26, caracterizada porque el electrodo maestro está fijo al equipo por un vacío que se le aplica y dicho medio conductor para las conexiones eléctricas es una pieza conductora (28) aplicada en el lado exterior (10) del electrodo maestro (8).

30. El equipo según cualquiera de las cláusulas 25 a 28, caracterizado porque el electrodo maestro está fijo al equipo por una presión contra una pieza conductora ejercida por la membrana concordante.

31. El equipo según la cláusula 30, caracterizado porque dicha presión es ejercida por un pistón.

32. El equipo de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 30 y 31, caracterizado porque dicha presión es aplicada con la membrana concordante combinada con el reservorio que contiene gas o líquido.

33. El equipo según cualquiera de las cláusulas 25 a 32, caracterizado porque las burbujas de gas son eliminadas de la solución electrolítica y/o del reservorio mediante el uso de una aspiradora externa, ultrasonido o una combinación de aspiración y ultrasonido.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de reproducción de un patrón electromecánico para la producción de micro o nanoestructuras de un material electroconductor en un sustrato (9), a través del cual se reproduce un patrón de grabado, definido por un material con un patrón aislante eléctricamente, comprendiendo dicho procedimiento

el uso de un proceso electroquímico para transferir dicho patrón en el sustrato (9), dicho proceso electroquímico que comprende la disolución de un material en una superficie anódica y la deposición del material en una superficie catódica

caracterizado por

colocar un electrodo maestro (8) que comprende una paca de contraelectrodo (1) y una capa aislante de patrón (3) del material aislante del patrón, en estrecha colaboración con el sustrato (9) de forma que el patrón queda definido por el uso del electrodo maestro (8), y

dicha disolución y deposición de material se realiza en las celdas locales de grabado (12, 14) que se forma en las cavidades, delimitado por la capa aislante de patrón (3) del electrodo maestro (8) y el sustrato (9),
siendo el sustrato (9) dicha superficie anódica y siendo el electrodo maestro (8) dicha superficie catódica y siendo las celdas locales de grabado dichas cavidades (12).

2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por** las etapas de carga de las cavidades en el electrodo maestro (8) con una solución electrolítica (6); compresión del sustrato (9) y el electrodo maestro (8) en estrecha colaboración, creando así las celdas locales de grabado (12) cargadas con la solución electrolítica (6); y conexión de un voltaje externo entre el sustrato (9), que es el ánodo, y el electrodo maestro (8), que es el cátodo.

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** una distancia entre la capa del contraelectrodo (1) del electrodo maestro (8) y estando determinado el sustrato (9) por el grosor de la capa aislante de patrón (3).

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** una nueva etapa de limpieza del electrodo maestro (8), tras un número de ciclos de grabado, siendo dicha etapa de limpieza un proceso de grabado, donde se ataca el material de depósito (13) del electrodo maestro (8).

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** el uso de un voltaje pulsado aplicado entre el electrodo maestro (8) y el sustrato (9).

6. El procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la frecuencia de dicho voltaje pulsado oscila entre 2 y 20 kHz.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** se emplea una concentración de iones electro activos de 10 a 1200 mM en la solución electrolítica (6) y/o un agente de secuestro.

8. El procedimiento según las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado porque** la solución electrolítica (6) comprende cobre ácido y el electrolito (6) tiene un pH cuyo valor oscila entre 2 y 5.

Fig 1

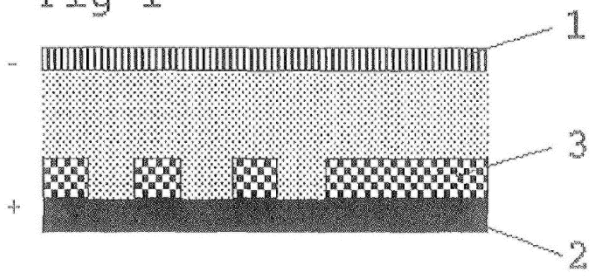


Fig 2a

Fig 2b

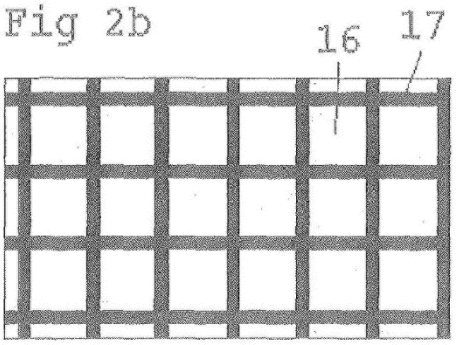


Fig 2c

Fig 2d

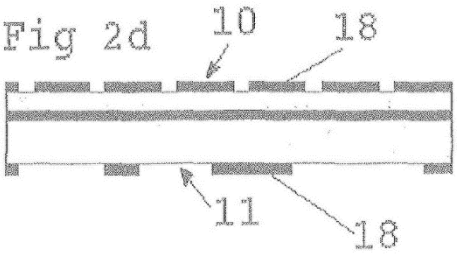


Fig 2e

Fig 2f

Fig 3

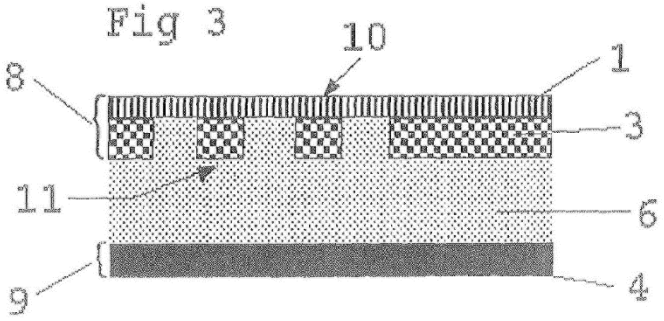


Fig 4a

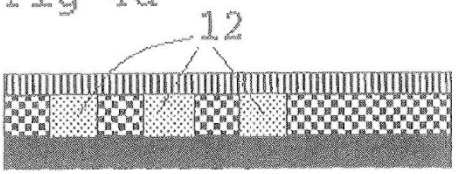


Fig 4b

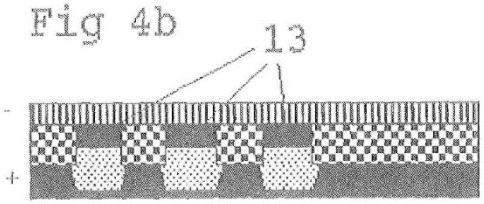


Fig 5a

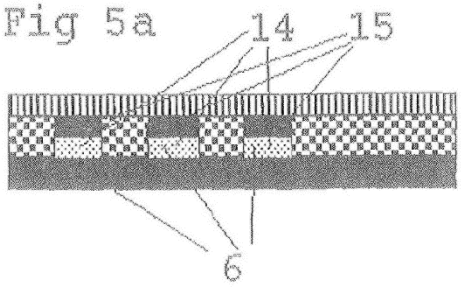


Fig 5b

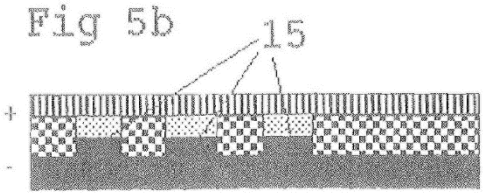


Fig 6

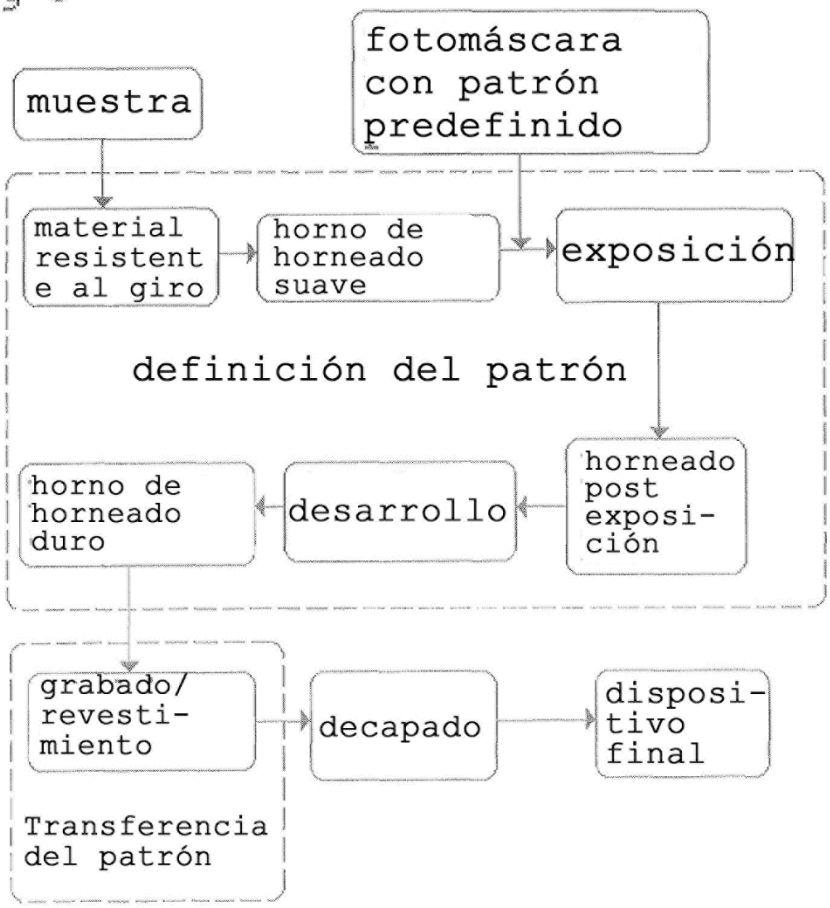
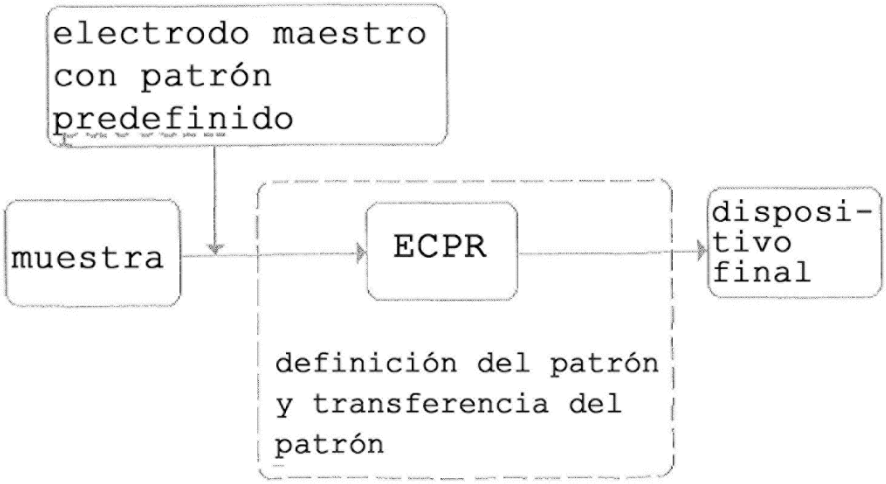

fotomáscara con patrón predefinido
muestra
material resistente al giro
horno de horneado suave
exposición
definición del patrón
horno de horneado duro
desarrollo
horneado post exposición
grabado/ revestimiento
decapado
dispositivo final
Transferencia del patrón

Fig 7


electrodo maestro con patrón predefinido
muestra
ECPR
dispositivo final
definición del patrón y transferencia del patrón

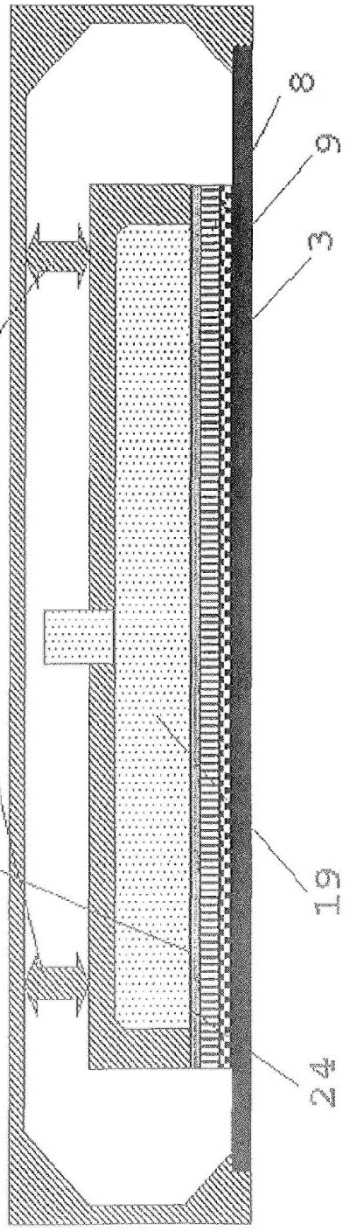


Fig 8

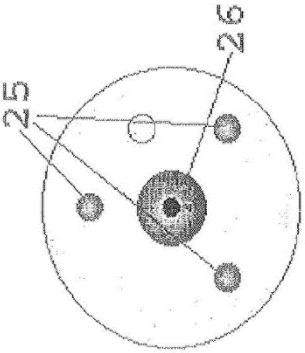


Fig 9b

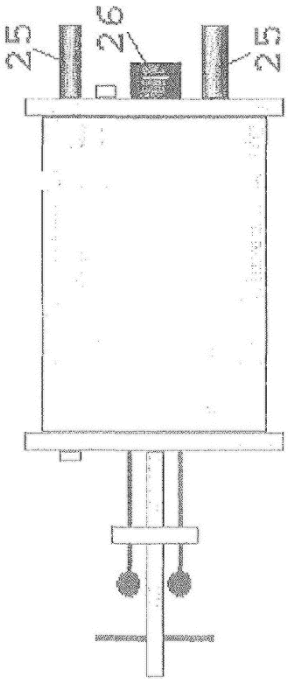


Fig 9a

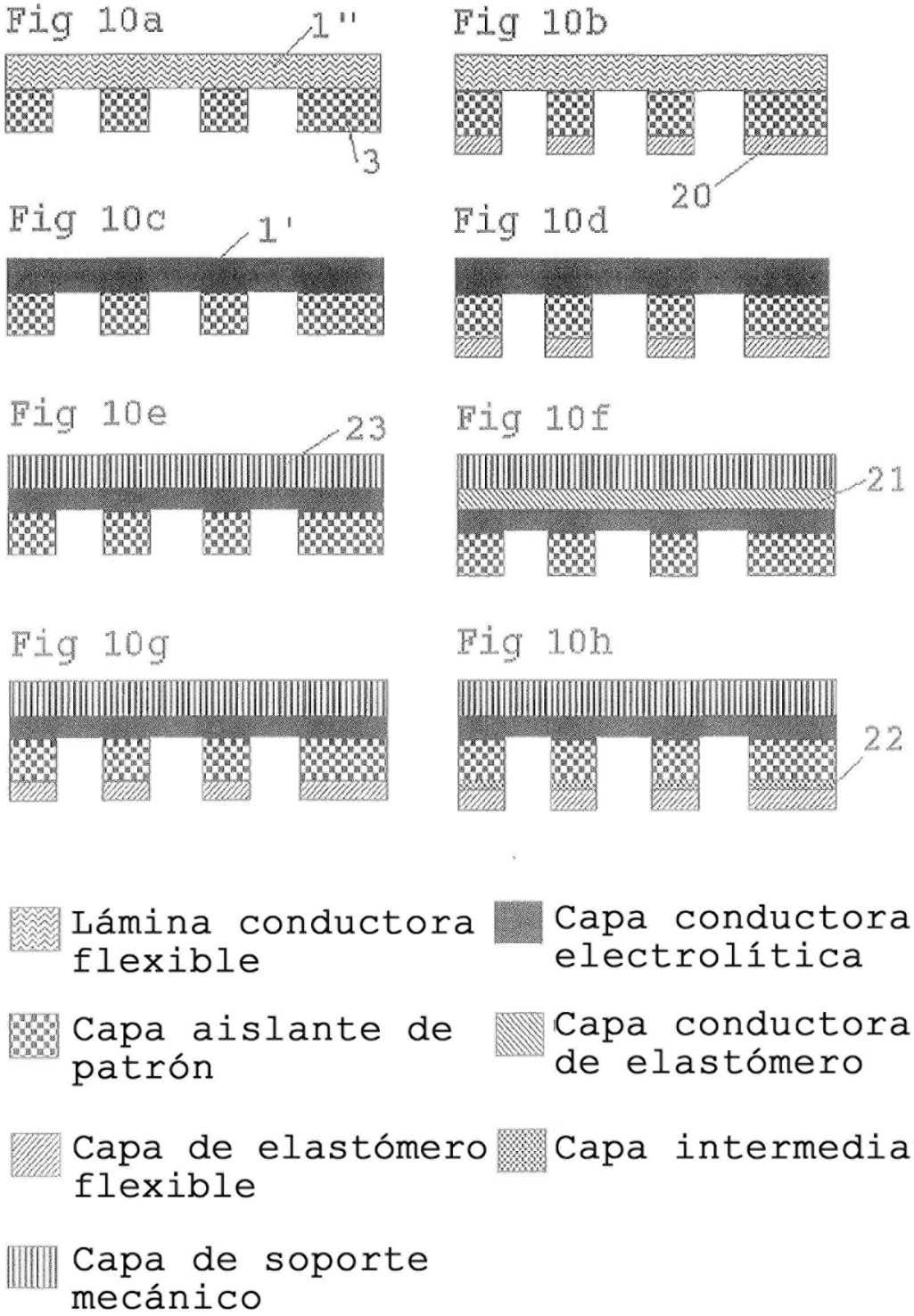


Fig 10a
1''
3
Fig 10b
20
Fig 10c
1'
Fig 10d
Fig 10e
23
Fig 10f
21
Fig 10g
Fig 10h
22
Lámina conductora flexible
Capa conductora electrolítica
Capa aislante de patrón
Capa conductora de elastómero
Capa de elastómero flexible
Capa intermedia
Capa de soporte mecánico