

Gravitationsgestützte Galvanik zur Erzeugung 3-dimensional kristallin strukturierter Oberflächen

*Dipl.-Ing. Ralf Schmidt, Dipl.-Biol. Michael Zwanzig, Fraunhofer IZM Berlin
Dipl.-Des. Hans Moritz, HansMoritzDesign Lohfelden*

Einleitung

Die naßchemische Erzeugung nanostrukturierter metallischer Oberflächen ist ein Forschungsbereich mit in den letzten Jahren stark wachsendem Applikationshintergrund. Dabei reicht das Spektrum von der chemischen Analytik über zell- und gewebekompatible bzw. -interaktive Oberflächen [1] bis hin zu Anwendungen in der Aufbau- und Verbindungstechnik mikroelektronischer Systeme insbesondere im Chip- bzw. Waferlevel [2]. In den nachfolgenden Bildern 1 und 2 sind Anwendungsbeispiele aus verschiedenen Bereichen dargestellt.

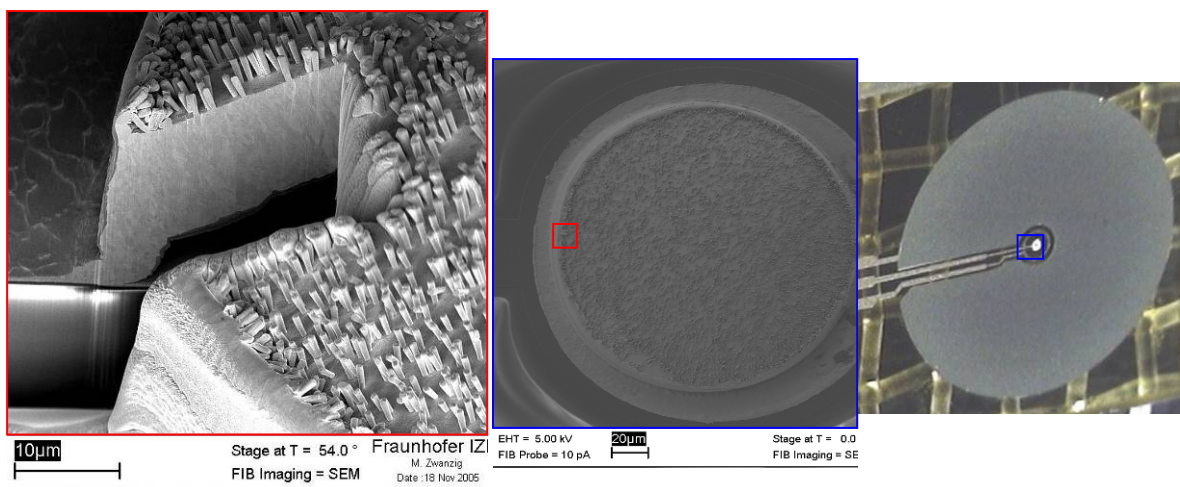


Bild 1: Galvanisch abgeformter Gold-Nanorasen (SEM-Bild Mitte; Vergrößerung im FIB-Schnitt links) als Sensoroberfläche für elektrochemische Applikationen (rechts). Die Nanorasenstruktur kann neben der auftretenden Oberflächenvergrößerung Feldeffekte im Spitzenbereich generieren, welche durch Oberflächenfunktionalisierung ggf. selektiv verstärkt werden können.

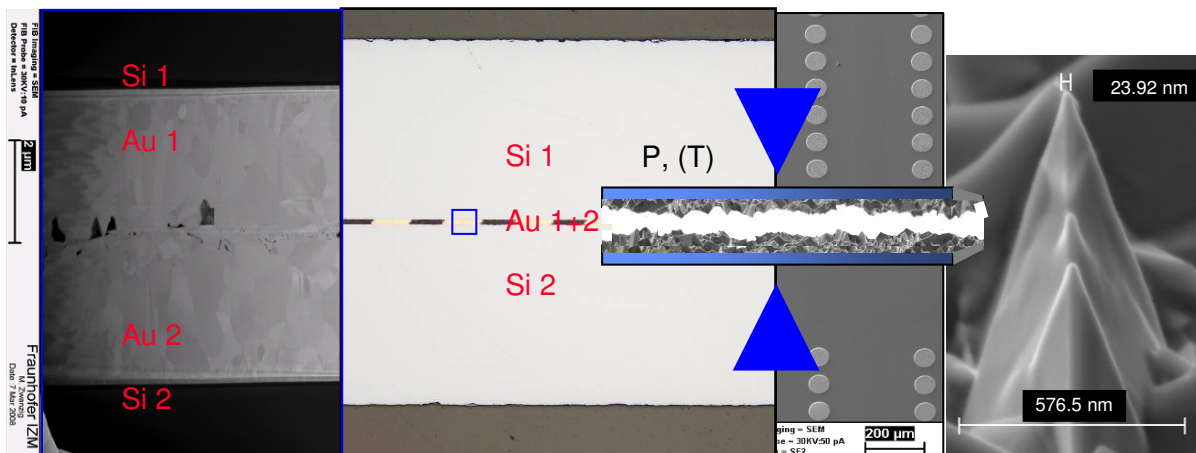


Bild 2: monometallische Raumtemperatur-Fügeverbindung (Querschnitt Mitte; FIB-Schnitt Fügezone links), entstanden durch Ineinanderpressen kristallin erhabener Au-Padstrukturen mit ausgeprägter Spitzegeometrie (SEM-Bilder rechts). Mit dieser speziellen Flip-Chip-Verbindungstechnik kann Aufbauhöhe der Verbindungszone auf < 10 µm reduziert werden [3].

Galvanische nanostrukturierte Metalloberflächen

Die Beschichtung von Oberflächen mit Metallen kann sowohl naßchemisch außenstromlos oder galvanisch als auch durch physikalische oder chemisch-physikalische Prozesse (z.B. sputtern oder PECVD) in geschlossenen Systemen (Vakuumrezipienten) erfolgen. Insbesondere die Erzeugung sogenannter Carbon Nano Tubes (CNT) wird auf diesem Weg erfolgreich betrieben [4]. Allerdings liegen hier oft erweiterte Anforderungen an Equipment und Fertigungsprozeßbedingungen vor, weshalb eine weitgehend konventionelle Galvanik nach wie vor leichter Akzeptanz und Verbreitung unter Fertigungsbedingungen finden sollte und in diesem Sinne auch den Grundansatz für die im weiteren vorgestellten Ergebnisse darstellt.

Abformung (Template-Verfahren)

Die maskenbasierte Abformung erfordert neben einer Basiskontaktfläche eine Möglichkeit zur Feinstrukturierung des Templates. Grundsätzlich ist hier natürlich die Fotoresisttechnologie geeignet, der Aufbau von Strukturen insbesondere mit hohem Aspektverhältnis im Submikrometerbereich ist allerdings nur eingeschränkt möglich. Aus diesem Grunde werden vor allem Masken für sogenannte Nanorasen vorwiegend durch selektiv chemisches Ätzen erzeugt [5] [6]. In Bild 3 ist die Abformungstechnologie beispielhaft unter Verwendung von Polycarbonat-Templaten dargestellt.

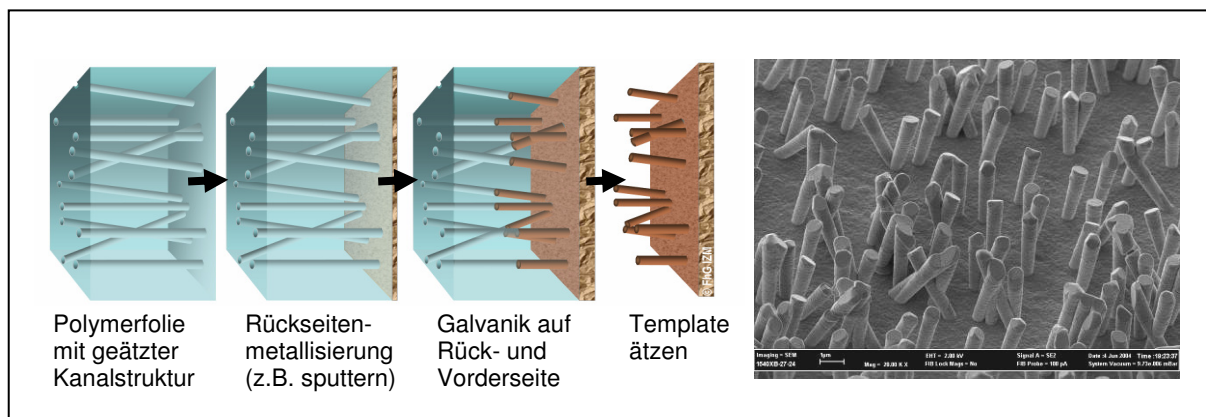


Bild 3: Ablaufschema der Metall-Nanorasenherstellung unter Verwendung Ionenspur-geätzter Folientemplate (links), SEM-Bild einer nach diesem Verfahren hergestellten Nanorasenstruktur (rechts)

Mit dem hier dargestellten Verfahren können am Fraunhofer IZM Einzelstrukturgrößen bis hinunter zu 50 nm Durchmesser mit verschiedenen Metallen einzeln oder geschichtet abgeformt werden. Der wesentliche Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß die fertig strukturierten Metallrasen für die jeweiligen Anwendungen zugeschnitten und mit den jeweiligen Funktionseinheiten in geeigneter Form verbunden werden müssen, was nur für wenige Anwendungen mit vertretbarem Aufwand möglich ist.

Direktgalvanik

Aus den zuvor genannten Gründen wurden im Weiteren die Möglichkeiten der maskenfreien galvanischen Darstellung 3-dimensional erhabener Strukturen untersucht. Wesentlicher Vorteil ist hier die direkte Belegung der Funktionseinheiten mit den Metallstrukturen ohne zusätzliche technologische Schritte, Voraussetzung ist dabei neben der elektrischen Kontaktierbarkeit die im Wesentlichen Metall- und Elektrolyt-abhängige Darstellbarkeit geeigneter kristalliner Strukturen (siehe Bild 4).

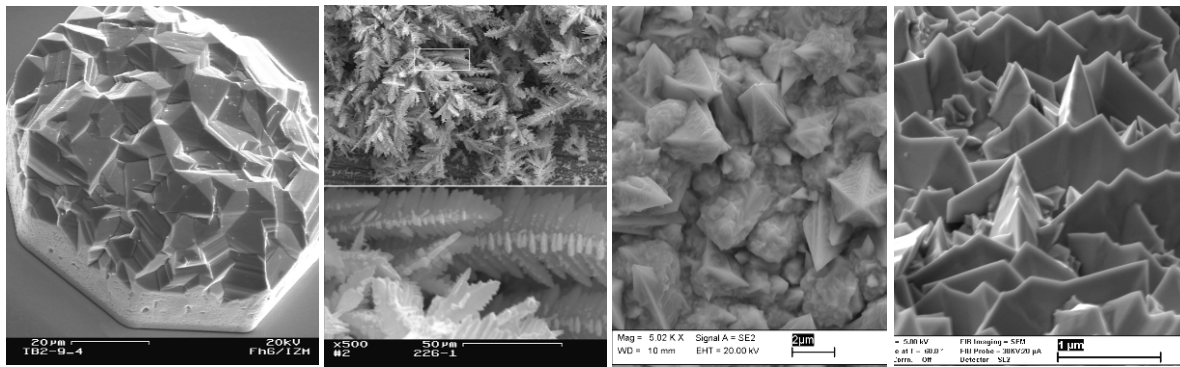


Bild 4: kristalline Abscheidungsstrukturen von SnAg₃ (links), Ag fein und grob dendritisch (Mitte) sowie Au (rechts)

Konvektionsmodell Gravitations-gestützte Galvanik

Für die Erzeugung möglichst gleichmäßig ausgeprägter störungsfreier Strukturen, welche insbesondere zur Erzeugung der in Bild 2 dargestellten Verbindungstechnik, aber auch z.B. für sensorische Anwendungen erforderlich sind, ist nach bisherigen Erfahrungen eine geringe, aber dabei sehr gleichmäßige Konvektion über die gesamte Abscheidungsfläche (starre oder flexible Schaltungsträger, Wafer) erforderlich. Aus den bisher gemachten Erfahrungen zur Templatabformung wird angenommen, daß grobkristallines Wachstum vor Allem durch Verarmung der Metallionen in der Abscheidungszone (Helmholtzschicht) im Sinne einer Keimbildungshemmung erfolgt (siehe Bild 5) und die Wachstumsstruktur insgesamt wesentlich durch die Dicke der Helmholtzschicht beeinflusst wird. Der Zusammenhang zwischen Keimwachstum und Metallionenkonzentration wird in diesem Zusammenhang auch in [7] erwähnt.

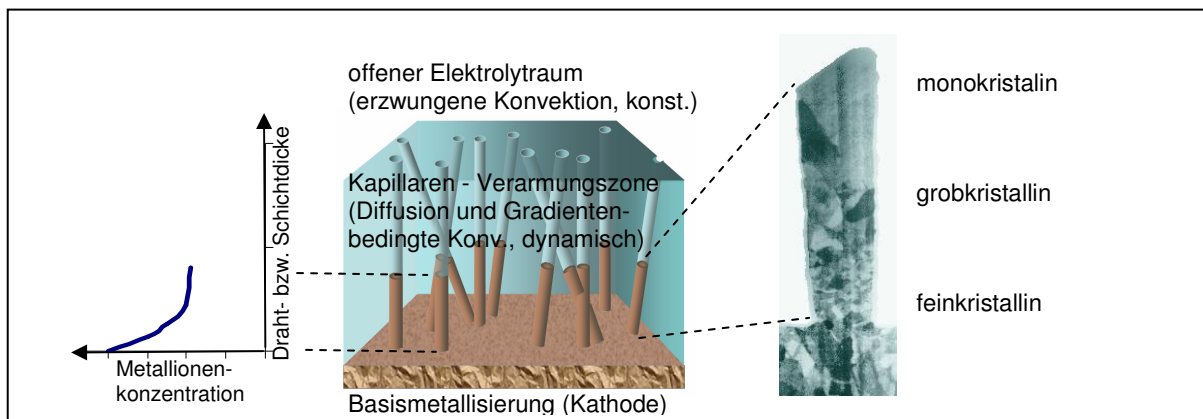


Bild 5: Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Metallionenkonzentration bei Nanorasen-Goldgalvanik in Maskenstrukturen mit hohem Aspektverhältnis (> 10) ohne äußere erzwungene Konvektion; Verlauf der Metallionenkonzentration an der Kathodenoberfläche während des Abscheidungsprozesses (links), schematische Darstellung des kathodischen Elektrolytraumes (Mitte), FIB-geätzte Abscheidungsstruktur eines Au-Nanodrahts (Ø 600 nm, rechts)

Bei schwacher oder fehlender erzwungener Konvektion tritt im Gegensatz zu dem in Bild 5 dargestellten Beispiel in offenen kathodischen Elektrolyträumen vor allem die sogenannte Rayleigh-Benard-Konvektion [8] in den Vordergrund, welche durch entstehende Dichtegradienten induziert wird. Grundprinzip ist hierbei, daß es in Gasen oder Flüssigkeiten im unteren Bereich zu einer Dichterduzierung (z.B. durch lokale Erwärmung) kommt, was ein Aufsteigen der Dichte-reduzierten Anteile respektive ein Gravitations-getriebenes Absinken der dichteren Materie zur Folge hat. In der Galvanik kann dieser Effekt primär durch die Abscheidung selbst ausgelöst werden, indem im Kathoden-nahen Bereich durch Verarmung an Metallionen die Elektrolytdichte reduziert wird (z.B. $\Delta T = 80 \text{ K}$ entsprechen $\Delta D = 0,03 \text{ g/cm}^3$ in flüssigem Wasser; dieser Dichtegradient wird elementabhängig ebenfalls durch $\Delta C_{Me} = 0,03 \dots 1,0 \text{ mol/l}$ erzeugt). Für das Ätzen von Kavitäten in Silizium wurde ein entsprechender Effekt in [9] genutzt, die Dichteänderungen sind für die jeweiligen Anwendungen entgegengesetzt. In der Galvanik kann dieser Effekt an senkrecht ausgerichteten

Kathoden bei fehlender Konvektion zu Metallionenkonzentrations- und Elektrolytdichtegradienten in der Z-Ebene mit $C_x < C_0$ und $D_x < D_0$ und in der Folge zu einem differenzierten Abscheidungsprofil führen (siehe Bild 6).

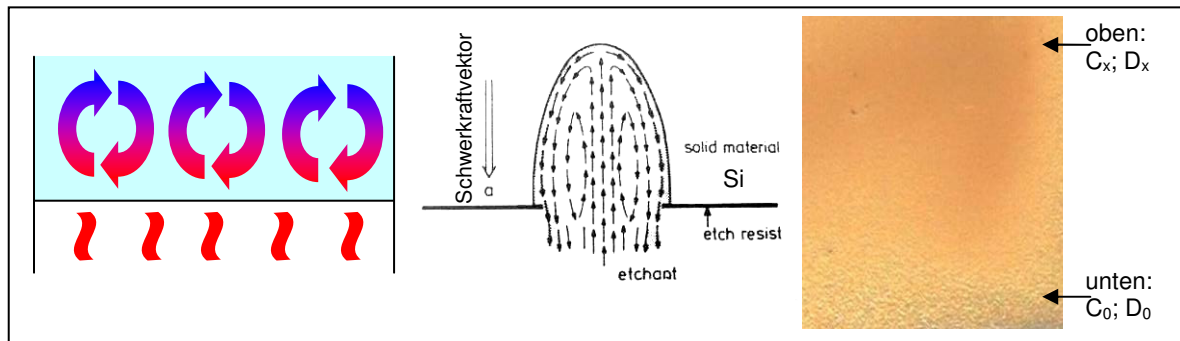


Bild 6: schematische Darstellung thermisch induzierter Benardzellen in einer von unten erwärmten Flüssigkeit (links), Prinzip des schwerkraftgestützten Tiefenätzens in Silizium (Mitte, [9]), galvanische Vergoldung an einer senkrecht ausgerichteten Fläche ohne externe Konvektion mit sichtbarem Gradienten-Abscheidungsprofil entlang des Schwerkraftvektors (rechts)

Zur Vermeidung entsprechender Abscheidungsstruktur-schädigender Effekte sowie zur Einstellung weitgehend reproduzierbarer Konvektionsverhältnisse bei der Abscheidung mit beliebigem Design auf planaren Oberflächen wurde in Fortsetzung des in einem Parallelbeitrag [10] beschriebenen Konzeptes einer geschlossenen Prozeßbox zur Bearbeitung von derzeit 4'' bis 8'' Wafern [11] ein Verfahren entwickelt, bei dem die Schwenkbarkeit eines geschlossenen Galvaniksystems eine horizontale Ausrichtung des zu beschichtenden Wafers mit parallel ausgerichteter darüber liegender Anode im Abscheidungsbetrieb zuläßt. Diese Konfiguration ermöglicht es, die für die optimalen Abscheidungsbedingungen erforderlichen Konzentrationsgradienten und Diffusionsschichtdicken ausschließlich über Metallionenkonzentration, Stromdichte und Temperatur einzustellen (Bild 7).

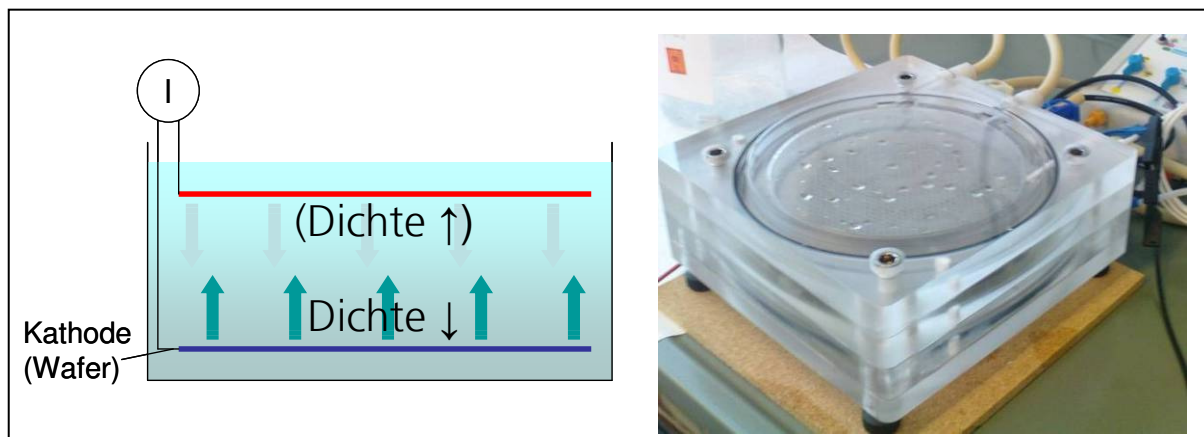


Bild 7: 'process-unit' in Horizontallage (Betriebsposition, rechts), schematische Anordnung (links)

Insbesondere für die entwickelte Goldgalvanik ergeben sich mit diesem Konzept wohldefinierte kristalline Abscheidungsstrukturen über alle Anschluss pads im untersuchten Testdesign auf 6''-Wafer (siehe Bild 8).

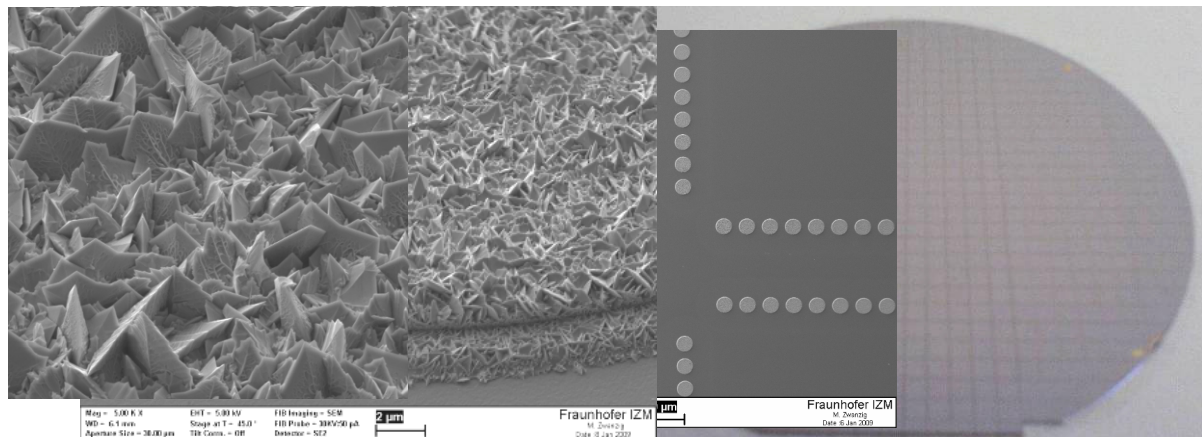


Bild 8: Kristalline Au-Abscheidung auf 6''-Wafer (SEM-Bilder, 70 µm-Bumpdurchmesser/ 100 µm Padmittenabstand)

Die über die Abscheidungszeit einstellbaren Bumphöhen wachsen gemäß der sich vergrößernden Oberfläche nichtlinear bei sich verbreitender Basis der Kristallite unter Beibehaltung der charakteristischen Abscheidungsstruktur (Bild 9). Dabei erfolgt der Au-Mengenzuwachs ladungsproportional linear.

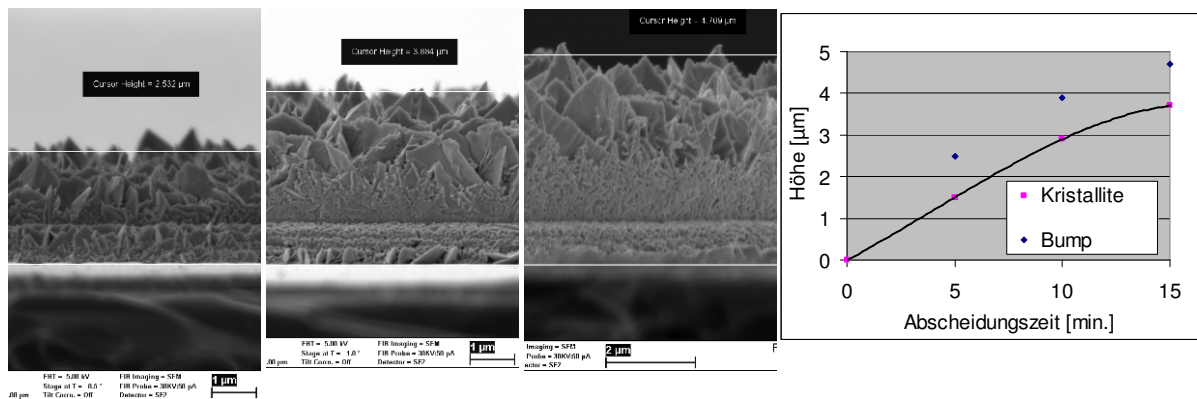


Bild 9: 90°-SEM-Bilder der erzeugten Au-Abscheidungsstrukturen mit 5/10/15 min. Abscheidungszeit (links), Wachstumscharakteristik (rechts)

Ausblick

Mit dem Verfahren der Gravitations-gestützten Galvanik lassen sich 3-dimensional ausgeprägte kristalline Metallschichten maskenfrei und damit kostengünstig unter Zuhilfenahme einer geschlossenen schwenkbaren process-unit abscheiden, welche für diverse Anwendungen in den Bereichen chemische und biochemische Analytik sowie mikroelektronische und Bioverbindungstechnik von größtem Anwendungspotenzial sind. Erste vielversprechende Erfolge wurden mit der Flip-Chip-Verbindungstechnik im Niedrigtemperaturbereich bis 150 °C erzielt, die vor allem für das Stapeln gedünnter Chips im Wafervverbund deutliche Vorteile wie nach dem Stand der Technik geringste Aufbauhöhen und damit höchste Packungsdichten bei deutlich geringerer Temperaturbelastung im Vergleich zu bisherigen Verfahren und höchster Zuverlässigkeit der Verbindungen durch die Vermeidung intermetallischer Phasen (Monometallkontakte) ermöglicht.

Literatur

- [1] U.Gimsa, A.Iglič, S.Fiedler, M.Zwanzig, V.Kralj-Iglič, L.Jonas, J.Gimsa: Actin is not required for nanotubular protrusions of primary astrocytes grown on metal nano-lawn. *Mol. Membr. Biol.* 24: 243-255 (2007)
- [2] S. Fiedler, M. Zwanzig, R. Schmidt, W. Scheel: Metallic submicron wires and nanolawn for microelectronic packaging: Concept and first evaluation; NSTI Nanotech Boston MA 2008

- (3) R. Schmidt, B. Pahl, M. Zwanzig, S. Fiedler, C. Kallmayer, M. Toepper, R. Aschenbrenner, H. Reichl: Low Temperature Au-Au Flip-Chip Interconnections; IMAPS Nordic Helsingor 2008

 - [4] H.P. Monner, S. Mühle, P. Wierach, J. Riemenschneider: Carbon Nanotubes – ein multifunktionaler Leichtbauwerkstoff für die Adaptronik; Adaptronik-Kongress 01.-03.04.2003

 - [5] B.E. Fischer, R. Spohr: Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids; Rev. Mod. Phys. 55, 907 - 948 (1983)

 - [6] Sa. Kumar, R. Kumar, Sh. Kumar, S.K. Charkarvati: Electrochemical Synthesis of metallic microstructures using etched ion tracks in nuclear track filters; Current Science, Vol. 87, No. 5, September 2004

 - [7] Schmitt, K.: Elektrochemie; Fachbuchverlag Leipzig 1957, S.210

 - [8] Merker, G. P.; Sträub, J.: Rayleigh-Benard-Konvektion in Wasser im Bereich der Dichteanomalie; Wärme- und Stoffübertragung, Volume 16, Issue 2, pp.63-68

 - [9] Kuiken, H.K.: Journal Electrochem. Soc. 130 (1983), S. 1722

 - [10] M. Guttman, K. Kaiser, S. Muth, H. Moritz, R. Schmidt, M. Zwanzig, L. Hofmann: Modular aufgebaute „process-unit“ – neues Anlagenkonzept für Ätzprozesse und die Wafergalvanoformung; ZVO-Tagung Bremen 2009

 - [11] M. Guttman, K. Bade, B. Matthis, H. Moritz: Vereinfachtes Handling von Substraten in der Mikrogalvanoformung und Ätztechnik; Tagungsband VDI/ VDE-Mikrosystemtechnik-Kongress 2005 Freiburg, S. 573-576
-