

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2010 (05.08.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/086111 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 7/06 (2006.01)

(74) Anwalt: RÖSLER, Uwe; Landsberger Str. 480a, 81241 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000331

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Januar 2010 (20.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 006 282.3
27. Januar 2009 (27.01.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse. 27c, 80686 München (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Ralf [DE/DE]; Zingster Str. 40, 13051 Berlin (DE). ZWANZIG, Michael [DE/DE]; Scheiblerstr. 26, 12437 Berlin (DE). FIEDLER, Stefan [DE/DE]; Karl-Marx-Allee 28, 10178 Berlin (DE). OSTMANN, Andreas [DE/DE]; Krumme Str. 6, 10585 Berlin (DE). ASCHENBRENNER, Rolf [DE/DE]; Unter den Eichen 57d, 12203 Berlin (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR GENERATING METAL CRYSTALLINE SURFACE STRUCTURES IN THE COURSE OF GALVANIC METAL DEPOSITION

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG METALLISCH KRISTALLINER OBERFLÄCHENSTRUKTUREN IM WEGE EINER GALVANISCHEN METALLABSCHIEDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for generating metal crystalline surface structures in the course of a galvanic metal deposition on an electrode surface disposed within an electrolyte fluid relative to a counter-electrode comprising the metal to be deposited. The invention is characterized in that the electrode surface and a surface that can be associated with the counter-electrode are disposed such that the electrode and counter-electrode surface are at rest relative to the electrolyte fluid, and that an electrical voltage is applied between the electrode and counter-electrode surface, wherein a layer forms within the electrolyte fluid adjacent to the electrode surface and having a layer thickness extending orthogonally to the electrode surface, within which a concentration gradient determined by the metal ions and oriented orthogonally to the electrode surface, and a density gradient resulting therefrom, are initiated.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Erzeugung metallisch kristalliner Oberflächenstrukturen im Wege einer galvanischen Metallabscheidung auf einer Elektrodenoberfläche, die innerhalb einer Elektrolytflüssigkeit gegenüber einer das abzuscheidende Metall enthaltenden Gegenelektrode angeordnet wird. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die Elektrodenoberfläche und eine der Gegenelektrode zuordenbare Oberfläche horizontal derart angeordnet werden, dass die Elektroden- und Gegenelektrodenoberfläche relativ zur Elektrolytflüssigkeit ruhen, und dass zwischen der Elektroden- und Gegenelektrodenoberfläche eine elektrische Spannung angelegt wird, bei der sich angrenzend an die Elektrodenoberfläche eine Schicht innerhalb der Elektrolytflüssigkeit mit einer sich orthogonal zur Elektrodenoberfläche erstreckenden Schichtdicke ausbildet, innerhalb der sich eine Konvektionsströmung ausbildet, die ausschließlich durch einen von den Metallionen bedingten und orthogonal zur Elektrodenoberfläche orientierten Konzentrationsgradienten und einem daraus resultierenden Dichtegradienten initiiert wird.



WO 2010/086111 A2

Verfahren zur Erzeugung metallisch kristalliner Oberflächenstrukturen im Wege einer galvanischen Metallabscheidung

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich ein Verfahren zur Erzeugung metallisch kristalliner Oberflächenstrukturen im Wege einer galvanischen Metallabscheidung auf einer Elektrodenoberfläche, die innerhalb einer Elektrolytflüssigkeit gegenüber einer das abzuscheidende Metall enthaltenden Gegenelektrode angeordnet wird.

Stand der Technik

Die Erzeugung funktionsoptimierter metallischer Schichten und Strukturen auf Werkstücken mit zwei- oder dreidimensional ausgerichteten Oberflächen ist eine Schwerpunktaufgabe bei der Entwicklung und Optimierung von Elektrolyseverfahren zur galvanischen Metallabscheidung und insbesondere der dabei eingesetzten Elektrolyte bzw. Elektrolytflüssigkeiten.

Die funktionellen Anforderungen an die jeweiligen, im Wege der galvanischen Metallabscheidung hergestellten Schichten sind in Abhängigkeit von der technischen Anwendung sehr unterschiedlich und reichen von dekorativen Effekten, wie bspw. Glanz, Abriebbeständigkeit und Geschlossenheit der Schichten bis hin zu Korrosions- und Oxidationsschichteigenschaften, um nur einige zu nennen. In jüngerer Zeit ist das Spektrum für technische Anwendungen insbesondere im

Bereich der Aufbau- und Verbindungstechnik in der Mikroelektronik deutlich erweitert worden. Hierzu zählen Oberflächenmetallisierungen, die Abscheidung von Loten und im erweiterten Sinne auch die Abscheidung von Sensor- und Katalysatoroberflächen.

Eine der größten Herausforderungen der Technologieentwicklung zur Herstellung elektronischer Schaltungen stellt die Miniaturisierung elektrischer Komponenten dar, so insbesondere im Hinblick auf die Gewichts-, Flächen- und Bauhöhen- bzw. Baugrößenreduzierung. Zur Herstellung höchstintegrierter Mikroelektronikkomponenten und -systeme werden mit wachsender Funktionsdichte auf einem Chip hochdichte Verdrahtungsstrukturen sowie auch Umverdrahtungen zur elektrischen Kontaktierung des Chips oder des integrierten Schaltkreises benötigt. Hierzu stehen bereits Integrationsansätze in der Mikroelektronik zur Verfügung, die schlagwortartig als „Systems in Package“ (SIP) oder „Systems on Package“ (SOP) abgekürzt werden und technisch im Wesentlichen zwischen der monolithischen On-Chip-Integration, bspw. in einem Stück Silizium, und der On-Board-Integration diskreter Bauelemente auf einer Leiterplatte anzusiedeln sind. Die gestiegenen Anforderungen an die Miniaturisierung der dabei eingesetzten Chipmodule führten zu diversen Entwicklungen, bspw. von Chip Size Packages (CSP), bei denen das Chip-Gehäuse nur unwesentlich größer ausgebildet ist, als der Chip selbst (siehe hierzu auch WO 2003/065448), Wafer Level Packages (WLP), eine Technik, durch welche die Durchführung aller Prozessschritte des IC Packaging auf Waferebene oder auch von 3D-Integration ermöglicht wird, wobei die Größe des Packages mit der Größe des Chips identisch ist.

Zu Zwecken einer zuverlässigen und dauerhaften elektrischen und zumeist auch mechanisch belastbaren Verbindung insbesondere von mikroelektronischen Komponenten untereinander sowie integrierten Schaltkreisen auf Halbleiterchips oder ähnliches, bedient man sich entweder der bekannten Drahtbond-Techniken oder sich einander zugewandten und sich geometrisch zumindest teilweise überlappenden Anschlussflächen, die auch als Kontaktpads bezeichnet werden. Zur Herstellung derartiger Anschlussflächen auf den miteinander zu fügenden Komponenten werden üblicherweise nasschemische, außenstromlose oder

galvanische Metallabscheidungsverfahren eingesetzt. Auch können zur teilweisen oder vollständigen Metallisierung von Waferstrukturen physikalische Abscheidungsverfahren in Vakuum, wie bspw. PVD oder Sputtertechniken, eingesetzt werden.

Zur weiteren Baugrößenreduzierung insbesondere von über Anschlussflächen oder Kontaktpads miteinander verbundenen Komponenten ist in der DE 10 2008 025 833.4 ein Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen metallischer Anschlussstrukturen beschrieben, mit dem die Gesamthöhe der mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens hergestellten Verbindungszone lediglich drei bis zehn Mikrometer beträgt. Die zwischen beiden Komponenten bestehende Fügung basiert auf der Erzeugung grobkristalliner Oberflächenstrukturen mit bevorzugter z-Ausrichtung, d.h. orthogonal zur Ebene der Anschlussflächen, wodurch die Oberfläche der jeweils miteinander in Berührung tretenden Anschlussflächen signifikant vergrößert wird. Zur Herstellung der an den Anschlussflächen vorgesehenen rippenzugartig und steifflankig ausgebildeten Kristallitstrukturen, dienen vorzugsweise galvanische Abscheidungsverfahren.

Bei bisher bekannten galvanischen Abscheidungsverfahren zur Erzeugung derartiger grobkristalliner Oberflächenstrukturen auf ansonsten planaren Ausgangsoberflächen, bspw. Waferoberflächen, strömt die Elektrolytflüssigkeit längs zur Elektrodenoberfläche, an der die Abscheidung von Metallionen aus der Elektrolytflüssigkeit erfolgen soll. Hierzu bedient man sich entweder einer aktiven Elektrolytumwälzung unter Einsatz entsprechender Umwälzpumpen oder einer dynamischen Bewegung der zu beschichtenden Elektrodenoberfläche innerhalb des Elektrolytbades. Auch können beide Maßnahmen kombiniert werden.

Mit Hilfe derartiger Maßnahmen wird die Elektrolytflüssigkeit mehr oder weniger ausgeprägt zumindest über Bereiche der zu beschichtenden Elektrodenoberfläche parallel zu dieser überströmt. Derartige Oberflächenströmungen führen in der Galvanik zu sog. „gerichteten Konzentrationsgradienten“ mit jeweils in Strömungsrichtung längs zur beschichtenden Oberfläche abnehmender Metallionenkonzentration. Zur Illustration dieses Effektes sei auf Figur 2 verwiesen,

in der eine galvanische Zelle dargestellt ist bestehend aus einer Kathode 5 und Anode 4, die in ein Behältnis mit der vorgesehenen Elektrolytflüssigkeit 3 vertikal ausgerichtet eingebracht sind, und einer zwischen beiden Elektroden 4, 5 vorgesehenen Stromquelle 1. Über die Stromquelle 1 wird der Ladungsaustausch zwischen der Kathode 5 und Anode 4 reguliert. Zur Veranschaulichung sich einstellender Konzentrationseffekte sei angenommen, dass die Anode 4 aus einem löslichen Abscheidungsmetall besteht oder dieses zumindest anteilig enthält, so dass bei Stromfluss an der Anode oxidierte Metallatome als Ionen in Lösung in die Elektrolytflüssigkeit übergehen, wodurch die Dichte der Elektrolytlösung lokal angrenzend an der Anodenoberfläche erhöht wird, sofern davon auszugehen ist, dass die Dichte der Metallionen D_A größer ist als die Dichte des Elektrolyten D_0 .

Findet in dem Elektrolytbad keine erzwungene Elektrolytbewegung statt, so verursacht die sich erhöhende Elektrolytdichte aufgrund des lokalen Metallionenaustrittes in den Elektrolyten nahe der Anodenoberfläche ein gravitationsbedingtes Absinken des Elektrolyten längs zur Anodenoberfläche. In Folge dessen erhöht sich die Metallionenkonzentration bis zu einer Maximalkonzentration C_A bei einer Dichte D_A am unteren Ende der Anode. Es kommt somit zu einer durch die Gravitation angetriebene Strömung von mit Metallionen angereichertem Elektrolyt längs zur Anodenoberfläche in Richtung der wirkenden Schwerkraft.

Der umgekehrte Gravitationseffekt ist im dargestellten konvektionsfreien System an der Kathode zu verzeichnen. Hier liegt die Ausgangskonzentration C_0 am unteren Ende der Kathode 5 vor, zumal während der Elektrolyse unmittelbar an der Kathodenoberfläche die Metallionenkonzentration und damit verbunden die Elektrolytdichte bedingt durch die Metallionenreduktion und eine damit verbundene Metallionenabscheidung an der Kathodenoberfläche reduziert werden, wodurch es zu einem entgegen der Schwerkraft wirkenden Auftrieb des Elektrolyten längs der Kathodenoberfläche kommt bedingt durch einen sich einstellenden Konzentrationsgradienten der Metallionen mit einer minimalen

Metallionenkonzentration C_K bzw. minimalen Elektrolytdichte D_K an der oberen Kante der Kathode 5.

In der Figur 3 ist eine bildliche Gegenüberstellung zweier Rastermikroskopaufnahmen von der Oberfläche einer galvanischen Goldabscheidung längs einer Kathodenoberfläche gezeigt, wie sie in der galvanischen Anordnung gemäß Figur 2 erhalten wurde. Hierbei repräsentiert das in Figur 3 linke Bild ein typisches kristallines Wachstum in einem Oberflächenbereichen mit einem eingeschränkten Konzentrationsgradienten, wie dies im unteren Bereich der Kathodenoberfläche zu beobachten ist. Die rechte Bilddarstellung in Figur 3 zeigt ein typisches Abscheidungsprofil innerhalb einer Verarmungszone an Metallionen, wie dies im oberen Kathodenbereich der Fall ist. Im letzteren Fall treten nur vereinzelt ausgeprägte Kristallitstrukturen auf, die durch Substrukturen untersetzt und verfüllt sind.

Darstellung der Erfindung

Ziel ist es hingegen, ein Verfahren zur Erzeugung metallisch kristalliner Oberflächenstrukturen im Wege einer galvanischen Metallabscheidung auf einer Elektrodenoberfläche, die innerhalb einer Elektrolytflüssigkeit gegenüber einer Gegenelektrode derart angeordnet wird, dass sich gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche weitgehend gleichartig dimensionierte und verteilte kristalline Oberflächenstrukturen ausbilden, wie diese in der linken Bilddarstellung in Figur 3 gezeigt sind, zu entwickeln.

In Anspruch 1 ist ein lösungsgemäßes Verfahren hierzu angegeben. Das lösungsgemäße Verfahren in vorteilhafter Weise weiterbildende Merkmale und diesbezügliche Maßnahmen sind in den daran anschließenden Unteransprüchen sowie der weiteren Beschreibung zu entnehmen.

Lösungsgemäß ist erkannt worden, dass zur Ausbildung definierter Abscheidungsprofile im Sinne von grobkristallinen, metallischen Oberflächenstrukturen auf oder an einer ansonsten planar ausgebildeten

Elektrodenoberfläche im Wege eines galvanischen Abscheidungsprozesses der Elektrolytaustausch über die gesamte zu beschichtende Elektrodenoberfläche in einer bestimmt vorgegebenen Weise derart einzustellen ist, so dass über die gesamte zu beschichtende Elektrodenoberfläche sich ein gleichmäßiger und vertikal zur Oberfläche der zu beschichtenden Elektrodenoberfläche orientierter Metallionenkonzentrationsgradient ausbildet. Hierzu werden die Elektroden- und Gegenelektrodenoberfläche jeweils horizontal derart angeordnet, dass die Elektroden- und Gegenelektrodenoberfläche relativ zur Elektrolytflüssigkeit ruhen. Zwischen der Elektroden- und Gegenelektrodenoberfläche wird eine elektrische Spannung angelegt, bei der sich angrenzend an die Elektrodenoberfläche eine Schicht innerhalb der Elektrolytflüssigkeit mit einer sich orthogonal zur Elektrodenoberfläche erstreckenden Schichtdicke ausbildet, innerhalb der sich eine Konvektionsströmung ausbildet, die ausschließlich durch einen von den Metallionen bedingten und orthogonal zur Elektrodenoberfläche orientierten Konzentrationsgradienten initiiert wird.

Zur weiteren Sprachregelung wird vereinbart, dass als Elektrode die Kathode und als Gegenelektrode die Anode einer galvanischen Anordnung zu verstehen ist, zumal üblicherweise bei einer galvanischen Metallabscheidung die positiv geladenen Metallionen an der Kathode abgeschieden werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sieht ein geschlossenes galvanisches System eine aus Kathode und Anode bestehende Elektrodenanordnung in Art eines Parallelplattenkondensators vor, wobei die zu beschichtende, planare Oberfläche der Kathode mit horizontaler Orientierung innerhalb der Elektrolytflüssigkeit eingebracht ist, so dass der Schwerkräften- bzw. Gravitationsvektor vertikal zur Kathodenoberfläche gerichtet ist. Zugleich ist die Anode beabstandet zur Kathodenoberfläche mit einer parallel zu dieser orientierten Anodenoberfläche in der Elektrolytflüssigkeit angeordnet. Die Elektrolytflüssigkeit ruht gegenüber beiden Elektrodenoberflächen. Zwischen Anode und Kathode wird ein Stromfluss initiiert, durch den Metallionen in der Elektrolytflüssigkeit in Richtung der Kathodenoberfläche wandern und dort im Wege der Metallionenreduktion sich an der Kathodenoberfläche

anlagern. Im Falle einer gegenüber der Kathodenoberfläche ruhenden Elektrolytflüssigkeit vermag sich eine über die gesamte Kathodenoberfläche gleichmäßig erstreckende Schicht ausbilden, die sich von der Kathodenoberfläche in orthogonaler Richtung zu dieser mit einer Schichtdicke in die Elektrolytflüssigkeit erstreckt, die durch einen Metallionenkonzentrationsgradienten charakterisiert ist. Der Metallionenkonzentrationsgradient bildet sich durch die Reduktion von Metallionen und eine damit verbundene Anlagerung der Metallionen an der Kathodenoberfläche aus und führt unmittelbar angrenzend zur Kathodenoberfläche zu einer verminderten Metallionenkonzentration in der Elektrolytflüssigkeit. Die Metallionenkonzentration nimmt mit zunehmendem orthogonalem Abstand zur Kathodenoberfläche bis zu einem Konzentrationswert zu, der der Sollkonzentration an Metallionen innerhalb der Elektrolytflüssigkeit entspricht. Der Gradient ist diffusionsabhängig und wird von der eingestellten kathodischen Stromdichte beeinflusst.

Dieser vorstehend beschriebene Effekt tritt aufgrund der ruhenden Elektrolytflüssigkeit innerhalb der Schicht, die über der gesamten Kathodenoberfläche angrenzt, einheitlich in Erscheinung, so dass sich ein Konzentrationsgradient über die gesamte Kathodenoberfläche gleichmäßig verteilt einstellt.

Im beschriebenen System findet Konvektion nur oberhalb der Kathodenoberfläche statt und ist dort ausschliesslich gravitationsgetrieben. wobei die Elektrolytflüssigkeit innerhalb der sich ausbildenden Gradientenschicht, die auch als Diffusionsschicht bezeichnet werden kann, vermutlich eine Art gegenüber der übrigen Elektrolytflüssigkeit weitgehend abgeschlossene Umwälzung erfährt. Der Metallionenaustausch durch die sich ausbildende Diffusionsschicht hindurch ist im wesentlichen vertikal zur Kathodenoberfläche gerichtet, wobei die Austauschgeschwindigkeit, mit der der Elektrolyt über der Oberfläche zirkuliert, letztlich über die Abscheidegeschwindigkeit bestimmt ist, mit der sich die Metallionen an der Kathodenoberfläche anlagern.

Um den gravitationsbedingten Konvektionsfluss an Metallionen innerhalb der sich unmittelbar an der Kathodenoberfläche angrenzenden Schicht optimal nutzen zu können, gilt es Vorkehrungen zu treffen, damit sich mit Ausnahme des gravitationsbedingten Konvektionsflusses keine weiteren Konvektionseinflüsse, wie bspw. thermisch bedingte Konvektionsflüsse o.ä., ausbilden können. Hierzu wird in vorteilhafter Weise die Elektrolytflüssigkeit sowie die Anode und Kathode auf jeweils gleiche Temperatur gehalten. In vorteilhafter Weise dient hierzu eine geeignete Temperaturregeleinrichtung.

Kurze Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung wird nachstehend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen exemplarisch beschrieben. Es zeigen:

- Fig. 1 schematischer Aufbau einer galvanischen Zelle zur Durchführung des lösungsgemäßen Verfahrens mit homogener gravitationsgetriebener Konvektion,
- Fig. 2 Illustration einer an sich bekannten galvanischen Zelle mit zwei vertikal angeordneten Elektroden,
- Fig. 3 Rastermikroskopdarstellungen von Oberflächenprofilen mit kristalliner Abscheidungsstruktur aus einem ruhendem Elektrolyt mit und ohne Verarmungszone sowie
- Fig. 4 Illustration des Konzentrationsgradienteneffektes am Beispiel galvanischer Abformung von Nanostrukturen mit einem hohen Aspektverhältnis.

Wege zur Ausführung der Erfindung, gewerbliche Verwendbarkeit

Die Figur 1 zeigt einen schematischen Aufbau einer galvanischen Zelle zur Durchführung des lösungsgemäßen Verfahrens mit homogener gravitationsgetriebener Konvektion.

Innerhalb einer in einem Behältnis gefassten Elektrolytflüssigkeit 3 sind eine Kathode 5 sowie eine Anode 4 in Art einer Plattenkondensatoranordnung mit jeweils horizontaler Plattenorientierung vorgesehen. Die Anode 4 ist über eine Stromquelle 1 mit der Kathode 5 verbunden, auf deren horizontal ausgerichteter Kathodenoberseite eine Metallabscheidung erfolgen soll. Die Anode 4 besteht hierbei aus einem löslichen Abscheidungsmetall, bspw. aus einem Schwermetall, aus Schwermetalllegierungen, vorzugsweise Nichteisenmetalle, vorzugsweise enthaltend die Elemente der Nebengruppe Ib.

Die Elektrolytflüssigkeit 3 ist relativ zu den Elektrodenflächen 4, 5 in Ruhe, so dass die Voraussetzung geschaffen ist, dass sich bei entsprechendem Stromfluss zwischen der Anode 4 und der Kathode 5 eine sich vertikal über die Kathodenoberfläche 5 erstreckende Diffusionsschicht 6 ausbildet, innerhalb der über die gesamte Kathodenoberfläche 5 gleichmäßig verteilt ein Konzentrationsgradient ΔC bzgl. der Metallionenkonzentration innerhalb der Elektrolytflüssigkeit ausbildet. So bedingt die Metallionenabscheidung auf der Kathodenoberfläche 5 eine lokale Konzentrationsabnahme an Metallionen innerhalb der Elektrolytflüssigkeit unmittelbar über der Kathodenoberfläche 5. Die Metallionenkonzentration nimmt mit zunehmendem Abstand zur Kathodenoberfläche zu, bis sie einen Konzentrationswert erreicht, der dem innerhalb der Elektrolytflüssigkeit an gelösten Metallionen entspricht. Der innerhalb der Diffusionsschicht 6 vorherrschende Metallionenkonzentrationsgradient ΔC gilt als Konvektionsursache innerhalb der Diffusionsschicht und wird allein durch die Stromdichte des zwischen beiden Elektroden 4, 5 fließenden elektrischen Stromes bestimmt. Von besonderer Bedeutung ist, dass sich der Metallionenkonzentrationsgradient ΔC über die gesamte zu beschichtende Fläche der Kathode 5 gleichmäßig ausbildet, weshalb der Elektrolytaustausch innerhalb der Diffusionsschicht 6 ebenfalls gleichmäßig über die gesamte Kathodenoberfläche erfolgt.

Als Folge der vorstehend beschriebenen Galvanikanordnung und der beschriebenen Durchführung der galvanischen Metallabscheidung an der Kathodenoberfläche

lassen sich unter Verwendung von Goldelektrolyten metallisch kristalline Oberflächenstrukturen in Form rippenzugartig und steiflankig ausgebildeter Kristallite über die planare Kathodenoberfläche ausbilden. Die einzelnen Kristallite weisen an ihrer Basis typischerweise eine Länge von maximal 100 μm und eine Breite von maximal 25 μm auf. Zudem verfügen die Kristallite über wenigstens zwei Kristallitflanken, die sich an der Kristallspitze oder an einem Kristallgrad unter einem Winkel von kleiner 60° schneiden. In besonders vorteilhafter Weise ergeben sich Kristallite mit einer Basis von vorzugsweise 0,5 μm bis 10 μm , besonders bevorzugt von 1 μm bis 5 μm , wobei die laterale Ausdehnung der Kristallite an der Basis vorzugsweise 0,1 μm bis 10 μm , besonders vorzugsweise 0,5 μm bis 2 μm beträgt.

Um zu vermeiden, dass der lösungsgemäße Abscheidungsprozess, der ausschließlich durch den sich innerhalb der Diffusionsschicht 6 einstellenden Metallionenkonzentrationsgradient ΔC beeinflusst wird, von weiteren konvektiven Einflüssen beeinträchtigt wird, gilt es vorzugsweise das gesamte Elektrolytbad, einschließlich der Elektrodenanordnung auf konstante Temperatur zu temperieren.

So konnte in einem galvanischen Abscheideprozess die Herstellung einer strukturierten Goldschicht mit sich wunschgemäß ausgebildeten grobkristallinen Oberflächenstrukturen nachweisen, wobei in der Elektrolytlösung eine Goldionenkonzentration von typischerweise 30 mmol/l enthalten war. Aufgrund der horizontalen Anordnung der Kathodenoberfläche sowie der absolut ruhenden Elektrolytflüssigkeit relativ zur Kathodenoberfläche bildete sich über die gesamte Oberfläche der Kathodenoberfläche ein gleich verteilter Konzentrationsgradient aus, so dass im Abscheideergebnis eine strukturierte Goldschichtstruktur gewonnen werden konnte, die in Figur 3 linke Bilddarstellung illustriert ist.

Sieht man die Kathodenoberfläche, die bspw. in Form eines Halbleiterwafers, eines Glassubstrates oder auch einer Folie ausgebildet sein kann, zusätzlich mit einer die Kathodenoberfläche bereichsweise überdeckenden Schicht aus einem elektrisch isolierenden Material vor, so dass die Elektrodenoberfläche maskenartig abgedeckt ist und lediglich begrenzte freie Kathodenoberflächenbereiche vorsieht, so können

Abscheideergebnisse gewonnen werden, wie sie bspw. in einer Querschnittsdarstellung gemäß Figur 4 gezeigt sind. Figur 4 zeigt einen lokal begrenzten Querschnitt durch die Oberfläche der kathodischen Abscheideelektrode 30, auf der eine elektrisch nicht leitende Galvanikmaske 20 aufgebracht ist, die eine lokale Öffnung typischerweise mit einem Durchmesser kleiner $1\text{ }\mu\text{m}$ und einem Aspektverhältnis größer 50 vorsieht. Mit dem Bezugszeichen 10 ist der Bereich der Diffusionsschicht angedeutet, in dem die Elektrolytflüssigkeit einer gravitationsbedingten Konvektion unterliegt

Zur galvanischen Abscheidung wird eine Elektrolytflüssigkeit mit einem relativ hohen Metallionengehalt von größer 50 mmol/l eingesetzt. Unter den vorstehend beschriebenen galvanischen Abscheidebedingungen stellt sich das in Figur 4 ersichtliche kristalline Abscheideprofil innerhalb der Spaltöffnung ein. So zeigt sich, dass sich unmittelbar auf der Kathodenoberfläche 30 eine feinkristalline, galvanische Initialschicht ausbildet, auf der sich eine Übergangsschicht 50 abscheidet, die bestimmt ist durch eine Elektrolytverarmung, auf der sich letztlich monokristalline lateral begrenzte Nanostrukturen 60 ausbilden.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel konnte eine oberflächenstrukturierte Silberschicht erfolgreich auf eine Kathodenoberfläche abgeschieden werden. Hierbei wurde innerhalb einer cyanidischen Elektrolytlösung eine Silberionenkonzentration von $0,75\text{ mol/l}$ gewählt.

Mit der im Wege des vorstehenden Verfahrens erhaltenen metallisch kristallinen Oberflächenstrukturen eröffnet sich eine Reihe technisch interessanter Anwendungen.

So dienen die kristallinen Oberflächenstrukturen zur Herstellung stoffschlüssiger Verbindungen unter Verwendung von Niedrigtemperatur-Pressschweißen.

Ferner ist die Assemblierung elektronischer Komponenten oder Substrate untereinander sowie miteinander unter Ausnutzung von Kaltpressverfahren möglich.

Die mit dem Verfahren gewonnenen kristallinen Oberflächenstrukturen lassen sich für die Sensorarchitektur in Form von maskenfrei abscheidbaren, oberflächenvergrößerten Elektroden einsetzen, unabhängig davon, ob es sich dabei um elektrische, elektronische, optische oder biologische Sensorprinzipien handelt.

Auch der Einsatz in biohybriden Systemen wie bspw. Kopplungsstellen zwischen Mikroelektronikkomponenten zu lebenden Zellen oder Gewebebereichen ist denkbar. Letztlich dienen die kristallinen Oberflächenstrukturen auch für das Waferbonden sowie für Verbindungen von MEMS (Microelectronic Mikromechanical Systems) auf einem Substrat oder auf einem Wafer.

Bezugszeichenliste

- | | |
|----|---|
| 1 | Stromquelle |
| 2 | Elektrolytbad |
| 3 | Elektrolytflüssigkeit |
| 4 | Anode |
| 5 | Kathode |
| 6 | Diffusionsschicht |
| 10 | Elektrolytraum mit Konvektion |
| 20 | Galvanikmaske |
| 30 | Kathodenoberfläche |
| 40 | Galvanische feinkristalline Initialschicht |
| 50 | Übergangsbereich |
| 60 | Monokristalline lateralbegrenzte Nanostrukturen |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung metallisch kristalliner Oberflächenstrukturen im Wege einer galvanischen Metallabscheidung auf einer Elektrodenoberfläche, die innerhalb einer Elektrolytflüssigkeit gegenüber einer das abzuscheidende Metall enthaltenden Gegenelektrode angeordnet wird, dadurch **gekennzeichnet**, dass die Elektrodenoberfläche und eine der Gegenelektrode zuordenbare Oberfläche horizontal derart angeordnet werden, dass die Elektroden- und Gegenelektrodenoberfläche relativ zur Elektrolytflüssigkeit ruhen, und dass zwischen der Elektroden- und Gegenelektrodenoberfläche eine elektrische Spannung angelegt wird, bei der sich angrenzend an die Elektrodenoberfläche eine Schicht innerhalb der Elektrolytflüssigkeit mit einer sich orthogonal zur Elektrodenoberfläche erstreckenden Schichtdicke ausbildet, innerhalb der sich eine Konvektionsströmung ausbildet, die ausschließlich durch einen von den Metallionen bedingten und orthogonal zur Elektrodenoberfläche orientierten Konzentrationsgradienten und einem daraus resultierenden Dichtegradienten initiiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, dass sich unmittelbar an der Elektrodenoberfläche angrenzend innerhalb der Elektrolyseflüssigkeit eine durch Abscheidung an der Elektrodenoberfläche bedingte Verarmung an Metallionen einstellt, dass die Metallionenkonzentration mit zunehmenden orthogonalen Abstand zur Elektrodenoberfläche innerhalb der Schicht gleichmäßig zunimmt, und dass der dadurch bedingte Konzentrationsgradient an Metallionen über die gesamte Elektrodenoberfläche gleichmäßig verteilt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch **gekennzeichnet**, dass die Elektrolyseflüssigkeit sowie die Elektrode und Gegenelektrode jeweils auf gleicher Temperatur gehalten werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch **gekennzeichnet**, dass sich die Konvektionsströmung ausschließlich unter Schwerkraftbedingungen ausbildet und
dass die Elektrodenoberfläche senkrecht zur wirkenden Schwerkraft, d.h. senkrecht zum Schwerkraftvektor orientiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch **gekennzeichnet**, dass als Elektrodenoberfläche die Oberfläche eines Halbleiter-Wafers, eines Glas-Substrates oder einer Folie verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch **gekennzeichnet**, dass auf der Elektrodenoberfläche bereichsweise eine Schicht aus einem elektrisch isolierendem Material aufgebracht wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch **gekennzeichnet**, dass als abzuscheidendes Metall ein Metall oder mehrere Metalle der nachfolgenden Gruppen ausgewählt wird: Schwermetalle sowie deren Legierungen, Nichteisenmetalle, Elemente der Nebengruppe Ib, Gold, Silber.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch **gekennzeichnet**, dass sich die metallisch kristallinen Oberflächenstrukturen als rippenzugartig und steiflankig ausgebildete Kristallite über die planare Elektrodenoberfläche erheben, und
dass die Kristallite an ihrer Basis eine Länge von maximal 100 µm und eine Breite von maximal 25 µm aufweisen.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch **gekennzeichnet**, dass die Kristallite wenigstens zwei Kristallitflanken aufweisen, die sich an einer Kristallspitze oder an einem Kristallgrat unter einem Winkel kleiner 60° schneiden.

1 / 3

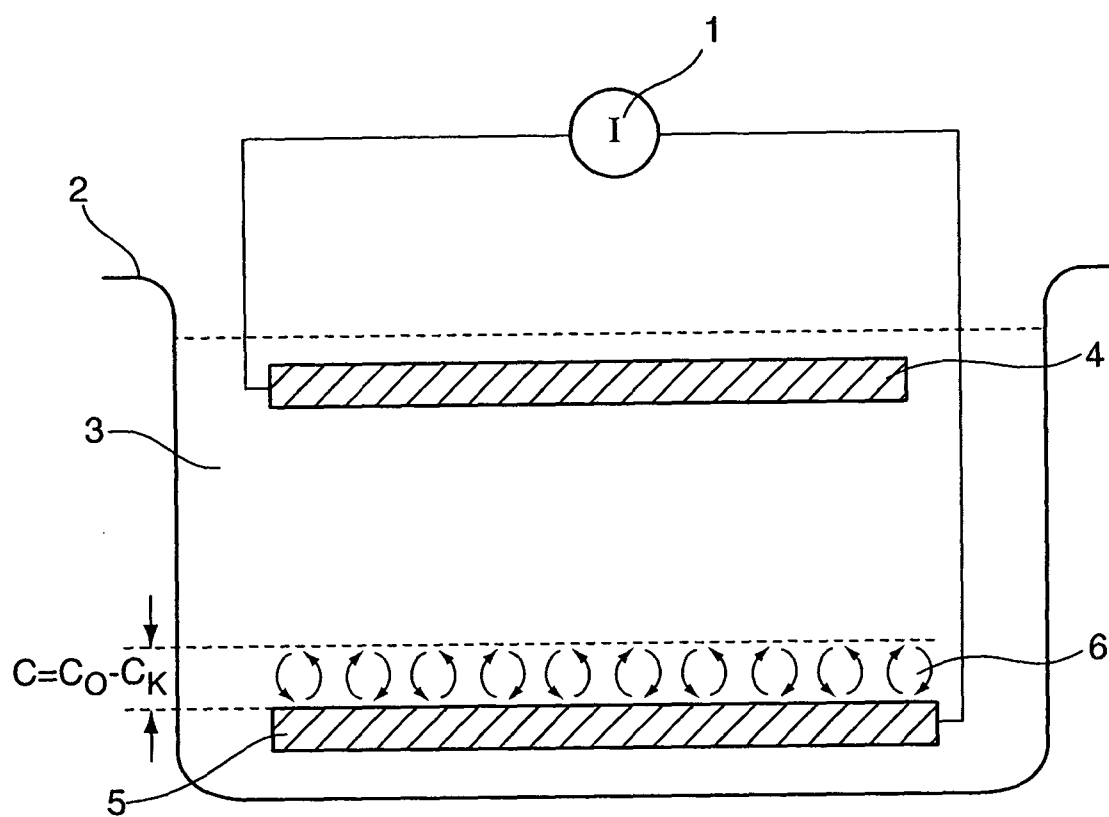


Fig. 1

2 / 3

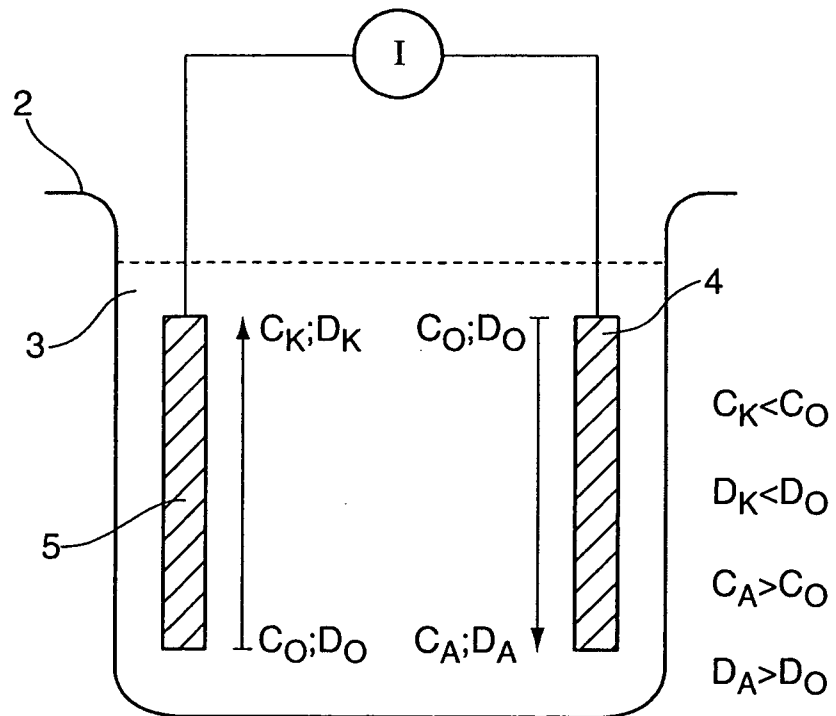


Fig. 2

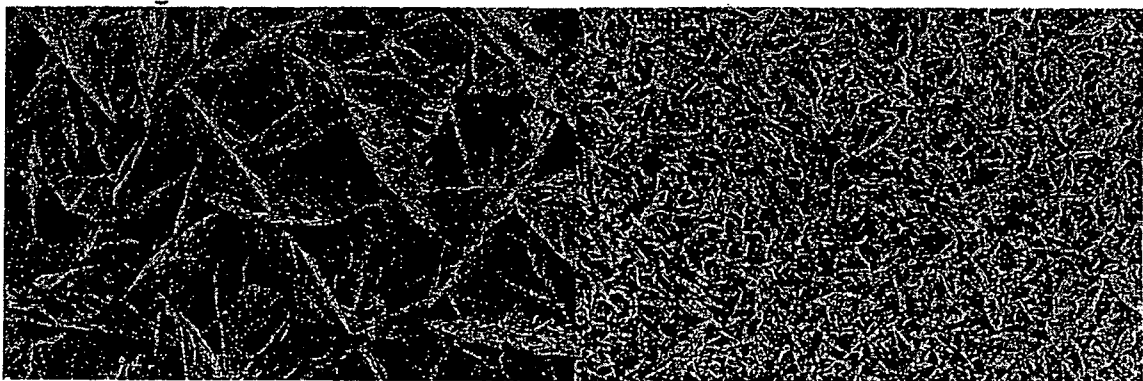


Fig. 3

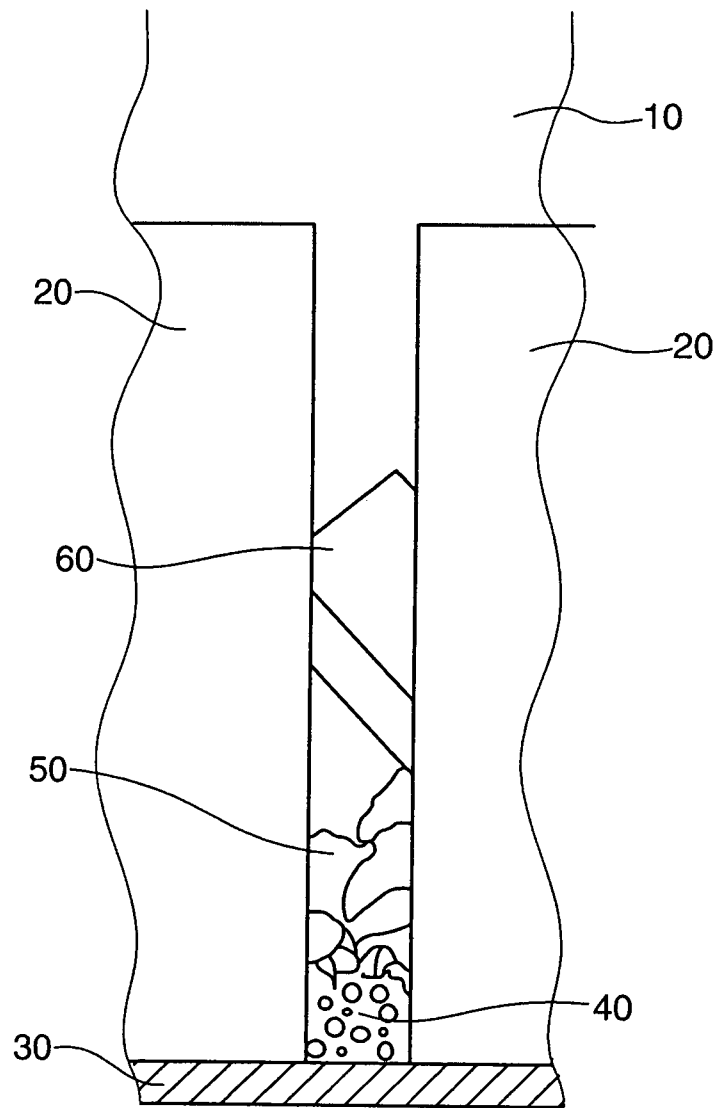


Fig. 4