

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811926.6

[51] Int. Cl.

C25D 5/02 (2006.01)

C25F 3/02 (2006.01)

B81C 1/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1294296C

[22] 申请日 2002.6.17 [21] 申请号 02811926.6

[30] 优先权

[32] 2001.6.15 [33] SE [31] 0102144-3

[86] 国际申请 PCT/SE2002/001179 2002.6.17

[87] 国际公布 WO2002/103085 英 2002.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.15

[73] 专利权人 里普里索拉斯技术股份有限公司

地址 瑞典基斯塔

[72] 发明人 P·莫勒 M·弗雷登贝里

P·维文-尼尔松

[56] 参考文献

CN1139708A 1997.1.8 C25D5/02

DE19935558A 2001.3.1 B82B3/00

CN1163948A 1997.11.5 C25F3/12

审查员 李春竹

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 马崇德

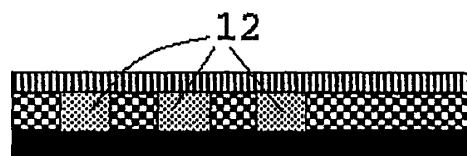
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称

确定与复制导电材料中的结构的方法与电极

[57] 摘要

本发明涉及一种用于生产涉及微和超微结构的敷用物的电化学图案复制方法, ECPR, 和导电极构造。用导电极, 主电极(8)确定的蚀刻或电镀图案复制在导电材料, 基材(9)上。主电极(8)与基材(9)紧密接触, 并且使用接触蚀刻/电镀方法将蚀刻或电镀图案直接转移到基材(9)上。该接触蚀刻/电镀方法在主电极(8)与基材(9)之间闭合或开口的空穴里形成的局部蚀刻/电镀池(12, 14)中进行。



1、一种在基材(9)上生产导电材料微和超微结构的电化学图案复制方法，借此复制蚀刻或电镀图案，该图案是由电绝缘构图材料确定的，所述的方法包括：

采用使所述图案转移到基材(9)上的电化学过程，

所述的电化学过程包括溶解在阳极表面的材料并且将该材料沉积在阴极表面，其特征在于：

将主电极(8)置于与基材(9)紧密接触并且用主电极(8)确定所述图案，以及

所述材料的溶解与沉积是在开口或闭合的空穴中形成的局部蚀刻池(12)或局部电镀池(14)和基材(9)中进行的，所述空穴是由主电极(8)的绝缘图案层(3)确定的，

所述主电极(8)是阳极表面，所述基材是阴极表面并且所述被溶解的材料是在局部电镀池(14)中主电极上的预沉积材料，或

所述基材(9)是所述的阳极表面，所述主电极是所述的阴极表面并且所述空穴是局部刻蚀池(12)。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于采用下述步骤：

用电解质溶液(6)装满主电极(8)上的空穴；

压缩基材(9)和主电极(8)使它们紧密接触，从而产生装有电解质溶液(6)的局部刻蚀池(12)；以及

在作为阳极的基材(9)与作为阴极的主电极(8)之间接上外电压。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于采用下述步骤：将电镀材料(15)预沉积在主电极(8)上的空穴中，并且将这些空穴装满电解质溶液(6)；

压缩基材(9)和主电极(8)使它们紧密接触，从而产生装有电解质溶液(6)的局部电镀池(14)；以及

在作为阴极的基材(9)与作为阳极的主电极(8)之间接上外电压。

4、根据权利要求1-3中任一权利要求所述的方法，其特征在于主电极(8)与基材(9)之间的距离可用绝缘图案层(3)的厚度确定。

5、根据权利要求2所述的方法，其特征在于在许多蚀刻循环后清洁主电极(8)的另一个步骤。

6、根据权利要求5所述的方法，其特征在于该清洁步骤是一个蚀刻过程，其中主电极上的沉积材料(13)被蚀刻掉。

7、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于使用在主电极(8)与基材(9)之间的脉冲电压。

5 8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于频率是2-20kHz。

9、根据权利要求7所述的方法，其特征在于频率是5kHz。

10、根据权利要求7所述的方法，其特征在于脉冲电压是周期性的脉冲反向电压。

11、根据权利要求7所述的方法，其特征在于脉冲电压有复合波形。

10 12、根据权利要求2或3所述的方法，其特征在于电解质(6)没有支持电解质和高浓度的电活性物并且没有化学氧化剂。

13、根据权利要求2或3所述的方法，其特征在于使电解质溶液(6)中的反离子交换成提供更高溶解度的反离子。

14、根据权利要求2或3所述的方法，其特征在于使用电解质溶液(6)中电
15 活性离子的浓度为10-1200mM和/或其特征还在于使用螯合剂。

15、根据权利要求14所述的方法，其特征在于螯合剂是EDTA。

16、根据权利要求2或3所述的方法，其特征在于在电解质溶液(6)中使用添加剂系统，其中包括润湿剂、促进剂、抑制剂和/或调平剂。

17、根据权利要求2或3中任一权利要求所述的方法，其特征在于电解质溶
20 液(6)含有酸式铜，并且电解质(6)的pH值是2-5。

18、根据权利要求12所述的方法，其特征在于所使用的电解质溶液(6)是在局部蚀刻池(12)或局部电镀池(14)中的优化电解质。

19、一种适用于蚀刻或电镀方法的电极，其特征在于将反电极(1)和确定电
化学蚀刻或电镀池结构的图案集成到主电极(8)中，其中反电极(1)是导电电
25 极层(1')或柔软导电箔(1'')，并且所述确定结构的图案是贴在所述的反电极(1)上的绝缘图案层(3)。

20、根据权利要求19所述的电极，其特征在于反电极(1)是惰性的。

21、根据权利要求19或20所述的电极，其特征在于将柔软弹性体层(20)施
加到绝缘图案层(3)上。

30 22、根据权利要求19或20所述的电极，其特征在于将反电极(1)施加到机

械支持层(23)上。

23、根据权利要求22所述的电极，其特征在于在反电极(1)与机械支持层(23)之间施加导电弹性体层(21)。

24、根据权利要求21所述的电极，其特征在于在绝缘图案层(3)与柔软弹性体层(20)之间施加中间金属层(22)。

25、根据权利要求19所述的电极，其特征在于柔软导电箔(1")用钛制造。

26、根据权利要求24或25所述的电极，其特征在于主电极(8)包括两个反电极(1)，该两个反电极(1)之间具有牺牲光致抗蚀剂层(17)，其特征还在于主电极的接触部分，即绝缘图案层(3)的结构被电化学阳极极化，生成隔离层。

27、一种用于实施权利要求1所述方法的装置，其特征在于有主电极(8)和用于在主电极(8)与基材(9)之间产生适当接触的部件。

28、根据权利要求27所述的装置，其特征在于所述的部件是在主电极构造中的一个或多个弹性体层。

29、根据权利要求27或28所述的装置，其特征在于所述的部件与适当的膜结合。

30、根据权利要求27所述的装置，其特征在于有多个用于在外面(10)上与主电极(8)电连接和在接触面(11)上与基材(9)电连接的导电部件。

31、根据权利要求27所述的装置，其特征在于通过施加的真空将主电极固定在该装置中。

32、根据权利要求30所述的装置，其特征在于所述用于电连接的导电部件是导电件(28)，它施加在主电极(8)的外面(10)上。

33、根据权利要求27或28所述的装置，其特征在于通过向导电件施加的压力使主电极固定在该装置中，所述的压力由适合的膜和/或活塞提供。

34、根据权利要求33所述的装置，其特征在于用适合的膜施加时所述的压力与装气体或液体的容器结合起来。

35、根据权利要求27或28所述的装置，其特征在于使用在外部施加的真空，超声波，或真空与超声波的组合，从电解质溶液和/或容器中除去气泡。

确定与复制导电材料中的 结构的方法与电极

5

技术领域

本发明涉及一种新的蚀刻或电镀方法，该方法使用特定电极简化生产涉及微结构或超微结构的敷用物。

10 本发明密切地涉及电化学蚀刻、电镀、光刻法和图案复制，是属于显微技术和超显微技术领域。

该方法在生产PWE(印刷线路板)、PCB(印刷电路板)、MEMS(微电动机机械系统)、传感器、平板显示器、磁和光存储设备方面是特别有用的。采用这种方法有可能生产集成电路、不同类型的导电聚合物结构、半导体结构、金属结构等。甚至利用生成多孔硅生产硅3D-结构也是可能的。

15 背景技术

不断增加对更小，更快和便宜的微电子和微电机系统的需求应要求相应研制有效的合适生产技术。

生产在表面上的微结构和/或超微结构时使用了添加技术或减少技术。一种通常的减少技术是蚀刻，而一种通常的添加技术是电镀。

20 蚀刻方法通常分成两个小组，干法蚀刻和湿法蚀刻。通常，干法蚀刻用于亚微米结构和/或其中直侧壁是很重要的情形。湿法蚀刻用于大的结构，其中某些凹割是可接受的，或者有时是希望的。湿法蚀刻技术可以分成化学蚀刻和电化学蚀刻。

与湿法蚀刻相比，干法蚀刻的优点是在结晶材料和多晶材料/无定形材料
25 中可以产生各向异性的蚀刻轮廓。干法蚀刻的一些缺陷是高设备成本，缺乏选择性，与在样品上再沉淀，对环境有害的化学药品，蚀刻样品表面损伤的相关问题以及安全与处置问题。

湿法蚀刻的优点是该方法为一种简单便宜的方法。其中一个缺陷是该方法
30 不包括任何方向驱动力，因此蚀刻速率在任何方向都是相同的，这样造成各向同性的蚀刻轮廓。一些其它的缺陷是湿法蚀刻浴一般装有腐蚀性的有毒化学药品，

它们带来安全和处置问题。在许多湿法蚀刻方法中，废物处理和处置成本常常超过实际的蚀刻成本，干法蚀刻也同样适用。

本技术领域的技术人员已知有关上述蚀刻方法的详细描述，因此在本文中
5 将不作说明。因为本发明的蚀刻方法与电化学蚀刻方法的密切关系，所以有关后者的一些细节说明如下：

电化学蚀刻是一种简单便宜的蚀刻方法，该方法有可能达到高蚀刻速度与精确的过程控制。在电化学蚀刻中，外部电位施加在蚀刻样品与反电极之间，
10 它们都浸在液体蚀刻剂中。构成一种有工作电极，即样品作为阳极，和反电极作为阴极的电化学电池。如图1中所示。施加外部电位以驱动在工作电极处的氧化过程。在阴极的相应还原反应通常是生成氢气。作为电解质和蚀刻剂，可以使用中性盐溶液或非常稀的常规蚀刻剂混合物。施加的电位与由此产生的电场导致沿垂直方向定向蚀刻。

电化学蚀刻池的设计者们面临的一个问题是降低电解质中因电荷转移所带来的电阻损失，人们希望电极距离很小。使得电极不均匀性十分微小的很小距离可造成相对大的 Δd ，这会造成非均匀的电流密度分布。其结果是样品的某些部分过度蚀刻，而某些部分蚀刻未达到所希望的深度。由于没有允许样品与反电极之间有任何接触，不可能有任何机械支持物使电极在整个表面上保持在适当位置。

电化学蚀刻中的另一个问题是非均匀的电流密度分布，这起因于因所有反
20 电极部分都与电解质接触，而不仅仅在蚀刻部件上所希望的区域这个事实，而造成来自非蚀刻区域的电流积累。

图案转移的第二种方案，即添加技术是采用确定图案步骤在基材上面形成的结构中添加材料。电沉积(本技术领域的技术人员也使用术语“电镀”)、物理汽相沉积和化学汽相沉积是添加方法实例。在该技术领域知道，采用电镀
25 可以生产轮廓分明的图案，垂直侧壁和高纵横比的结构。但是，通常的工业问题也存在于已知的电镀方法，即不均匀的电流密度分布造成沉积速度依赖于每个电镀结构周围的图案。另外，这样的电流密度差还造成电镀合金时的不同材料组成，还造成基材上电镀结构的高度差。直到现在，这些不希望的不均匀电流分布典型地不得不在后续过程步骤中采用平面化(planarization)方法进行调整。
30

当蚀刻的目的是在蚀刻材料中蚀刻掉其选择部分而提供一种结构时，不要被蚀刻掉的蚀刻材料通常是涂防蚀刻层的，防蚀刻层即所谓的掩蔽层或抗蚀剂层。确定被蚀刻图案的主要技术是光刻法，而一般的防蚀刻层是光致抗蚀剂。光致抗蚀剂暴露于电磁辐射，显色以转移想蚀刻的图案。每个蚀刻样品在可以
5 开始蚀刻过程之前必须涂抗蚀剂，预烘烤、曝光、显色和厉害地烘烤。

大多数今天的微装置是由大量功能层组成的，每层必须被构图案，并且按照光刻过程后接图案转移过程排列。图6表示一种有光刻过程的通常蚀刻方法。确定图案光刻过程的复杂性和制造显微装置需要大量的光刻步骤，使其在总生产链中占据大部分时间和成本载体。

10 由欧洲专利公开EP1060299知道，使用在选择的电极表面部分有导电电极部分的电极，采用蚀刻在选择蚀刻表面部分造成凹坑的方法，其中让电极部分构成相应于蚀刻图案的电极图案。该方法与本发明相比不同之处在于使用电磁辐射溶解在蚀刻材料上形成的钝化层。在蚀刻期间，电极置于距导电蚀刻材料一定的距离，这也与本发明不相同。EP1060299的电极必须对电磁辐射是透明的，
15 并且它们不能补偿微区域/毫微区域的不匀性。

WO9845504公开了一种使用电镀物品、阳极和基材的电镀方法。电镀物品放置与基材接触。在一个具体实施方案中，外部阳极与基材和电镀物品分开放置，所有都浸入电解质中。根据该公开内容，电位施加在外部阳极与基材上，造成材料通过电镀物品的多孔载体从阳极转移电镀在基材上，其电镀图案由电
20 镀物品的绝缘掩蔽层所确定的。可以搅拌电镀物品与阳极之间的电解质，以便改善电活性离子的质量传递。无论如何，公开的方法努力克服与通常电镀技术相关的同样问题和缺陷，即由于不均匀电流密度分布所造成的不均匀的电镀速率，而不均匀电流密度分布是由于阳极表面面积与构图基材上相应阴极表面面积不同所致。因此，在不同空穴中反应速率差造成电镀显微结构的高度不同，
25 这取决于每个结构周围的图案。通常，采用后续的平面化步骤，像研磨或CMP(化学机械抛光)解决这个问题。电镀合金时，在WO9845504中描述的方法遇到与通常电镀方法一样的问题，即因为不均匀电流密度分布而产生的材料组成的不同。

此外，在WO9845504中已提到的公开具体实施方案需要一种使用在电解
30 质中可渗透离子的多孔材料制造的电镀物品，这就引起如何依靠材料的孔大小

可以确定小尺寸的局限性问题。

在WO9845504中公开的第二个具体实施方案中，提到一种由置于阳极上的构图掩蔽层组成的电镀物品。该阳极可以是可溶的或不溶的，可以包括可侵蚀层。在使用可溶阳极的方法中，其材料从电镀物品中的阳极材料转移，因此
5 电镀物品在使用时被侵蚀，不过可以定期重新调整再使用。但是，构图掩蔽层仍以单独层置于阳极层时，即电流密度的分布仅仅是在电镀过程开始时均匀，而当阳极材料消耗时，在每个局部电镀池中电解质与阳极材料的接触表面不同地增加，这取决于其大小，这种方法也遇到不均匀电流密度分布的问题。而且，可以电镀结构的最大纵横比，即高度/宽度比，受到下述事实的制约：在电镀物
10 品中阳极材料的侵蚀可凹割绝缘图案掩蔽层。使用期间凹割掩蔽层还与可靠性问题相联系，因为构图掩蔽层会被完全凹割，并且如果不及时结束电镀过程，还会从电镀物品中分离出去。所描述的问题与方法有内在的联系，因为可溶的阳极材料可直接从电镀物品本身转移，甚至在电镀物品由不同层的可溶与不溶材料组成的情况下也是如此。

15 发明内容

本发明的一个目的是简化生产涉及显微和超显微结构的敷用物，其中用导电电极，主电极确定的蚀刻或电镀图案复制在一种导电材料，即一种基材上。另外，主电极应该能够重复使用多次，根据该方法生产复制品。更特别地，本发明的一个目的是在所述生产所述结构的期间，避免不必要的过程步骤，例如上面
20 提到的平面化过程步骤，并且还可精确地控制电化学蚀刻或电镀过程，在沉积结构的最大纵横比、沉积物的材料组成变化以及大规模生产的可靠性问题方面也没有局限性。

一般地，采用特定的接触电化学蚀刻/电镀方法可达到这个目的，该方法称之电化学图案复制法。为了简化说明本发明电化学图案复制法，在本说明书
25 中下面称作ECPR方法。这种方法基于结构化电极设备，电化学蚀刻/电镀方法，以及实施其方法的装置。

主电极和基材紧密接触放置，其中在主电极与基材之间的开口或闭合空穴中形成局部蚀刻/电镀池。在每个局部电化学蚀刻或电镀池内有内反电极表面的一种配置，每个池由绝缘图案层的壁确定，可实现均匀的电流密度分布，且与
30 图案无关。为了实现在闭合孔穴的电化学微池和毫微池中ECPR的内部反电极

原理，在ECPR电镀之前，进行在主电极中的孔穴内预沉积可溶阳极材料，并且在ECPR期间，进行蚀刻电镀由基材蚀刻产生的电解质中的过量离子。这样得到均匀的ECPR电流密度分布，无任何施加的图案无关，解决了上述与现有技术相关的缺陷，即不同的沉积速度取决于电镀图案。此外，ECPR不需要后续
5 持续的平面化，因为采用该ECPR方法电镀时，沉积的结构已经具有同样的高度。ECPR还解决了每次电镀循环时沉积结构最大纵横比受限的问题和与现有技术相关的可靠性受限问题。此外，电镀合金时，ECPR也解决了上面提到的不同结构的
不同材料组成的问题，这个问题取决于每个结构周围的图案。因此，满足了本发明的目的。ECPR方法的另一个优点是用于蚀刻时，它能够高度良好控制
10 制各向异性蚀刻轮廓，蚀刻速率和表面光洁度和均匀度，精确过程控制的可能性，最小化凹割，有益于环境的过程(由于使用电解质或非常稀的蚀刻剂)和低成本。

另一个目的是设计了在ECPR方法中使用的主电极。

15 通过将反电极和电化学蚀刻/电镀池的确定结构的图案集成到一个设备，主电极中就可达到这个目的。这个主电极在ECPR方法使用的蚀刻/电镀池中作为反电极和图案主电极两者都能很好操作。该基材，在其上蚀刻或电镀图案的样品在ECPR方法使用的蚀刻/电镀池中作为工作电极操作。

这种主电极与ECPR方法结合使用，在主电极确定的每个局部电化学微-或毫微池内，通过电化学除去或添加材料，可以在导电材料中产生几种复制品。

20 本技术领域的技术人员通过阅读下面优选的具体实施方案，本发明另外一些目的和优点将是显而易见的。

附图说明

下面通过实施例，并参看附图会更严密地描述本发明。在附图中：

图1是通常电化学蚀刻使用的蚀刻池的截面图。

25 图2a-2f是截面图，它们说明其中一种根据本发明以开口局部电化学池为基的主电极生产过程。

图3是本发明蚀刻/电镀池的截面图。

图4a是蚀刻池的截面图，其中根据本发明该主电极与基材被压缩形成闭合局部蚀刻池。

30 图4b是蚀刻池的截面图, 其中根据本发明在基材上已蚀刻图案。

图5a是电镀池的截面图，其中根据本发明该主电极与基材被压缩形成闭合局部电镀池。

图5b是电镀池的截面图，其中根据本发明在基材上复制该图案。

图6是带光刻法的微生产方法流程图。

5 图7是本发明ECPR方法的流程图。

图8是根据本发明，采用ECPR方法单侧蚀刻/电镀时所使用主要设备的截面图。

图9a是根据本发明，采用ECPR方法蚀刻/电镀时所使用另外装置实施例的侧视图。

10 图9b是图9a所示同样装置的端视图。

图10a和10b是根据本发明，主电极材料的不同设计与材料示范组合的截面图。

具体实施方式

15 本发明的主电极8作为反电极1和确定图案的主电极两者操作，而基材9在本发明ECPR方法中使用的在图3所示的蚀刻/电镀池中作为工作电极2操作。

此外，在本说明书中提到示范性蚀刻或电镀方法，但应该指出对本技术领域的技术人员来说显而易见的是，也涉及和相应地应用于各自电镀或蚀刻方法。

主电极结构

20 主电极8的目的是提供一种轮廓分明（well defined）的预沉积阳极材料电连接至压缩主电极8和基材9时所形成的所有局部电镀池12，并且同时提供电绝缘至不希望有电化学作用的区域，即在绝缘图案层3与基材9之间的接触区域处。为了能使轮廓分明的图案转移，甚至对于相对粗糙的基材表面，总体上在整个基材表面，局部地在与基材表面接触的每个图案层的绝缘结构中，都需要一种适合的特性。总体上宏观规模的整个主电极灵活性能与在局部显微规模的主电极结构内一种可压缩的弹性体层20，21便可满足这一点。

25 绝缘图案层3可用电绝缘材料制造，这种材料在使用的电解质中是化学惰性的，使高纵横比结构成为可能，并且采用即UV、X-射线、电子束、激光或与绝缘方法结合的蚀刻/电镀很容易构图案。可以使用的绝缘材料实例是聚酰亚胺、SU-8、SC 100、MRL 6000、ED-抗蚀剂和特氟隆材料。在另外的具体实施方案中，通过阳极极化导电材料，例如金属制造这种绝缘部分。

30

反电极1包括导电电极层1'。选择地，导电电极层还可以包括柔软导电箔1"，在机械支持层23上的固体金属薄板或薄导电层。导电电极层1'，1"沉积在机械支持层23或弹性体层21上，且具有非常高的表面均匀性时，平面性与高表面均匀性两个特性结合起来了。导电电极层1'，1"的决定性材料特性是高导电率，5 在使用电解质中的化学惰性，良好的电化学材料沉积晶种层，以及让该层沉积或以其它方式将该层加入集成主电极结构中的适当方法。所使用的导电电极层1'，1"材料的非限制性实例是不锈钢、铂、钯、钛、金、石墨、铬、铝和镍。

按一种实施方案，采用在图6中描述的通常微生产方法生产这种主电极。在图10a-10h中描述了ECPR方法所使用的主电极的不同具体实施方案。可以将10 所有不同电极层1'，1"具体实施方案与由绝缘图案层3，柔软弹性体层20，21，机械支持层23和中间金属层22组成的所有不同组合结合起来。所有这些构造都可以用于开口空穴概念或闭合空穴概念。这些概念将在该文件中作进一步解释。

采用下述方法可以制造开口空穴构造的主电极。

采用两个主要步骤可以制造开口空穴构造使用的主电极。在第一个步骤中，15 使反电极层1成形并制备成满足不同的规定要求，如成功的ECPR加工方法的决定性要求。在满足这些要求后，沉积绝缘图案层3，并且在反电极层1上构图案。

在优选的具体实施方案中，曾选择钛作为主电极材料，因为它在使用的电解质中是惰性的。另外，阳极极化可以在接触区域形成密实的 TiO_2 绝缘外层。也可能使用在前面提到的其它材料。

20 由于主电极8与工作电极2接触，主电极的某些部分，接触面上的绝缘图案层3，主电极面11，必须用绝缘材料制成。绝缘图案层3防止不希望蚀刻的区域接触蚀刻剂。

采用现有技术中已知的通常微制造方法，其中在图6中示出特征性步骤，实施所有主电极8的生产步骤。

25 因此，如前面所指出的，由两层钛箔16制造在图2a-2e所示的主电极8，中间有牺牲光致抗蚀剂层17，形成气体/电解质传递通道。一个如何能制造这种主电极的实例按照如下进行：

1、原料，即图6中的样品是4微米Ti-箔层16。1微米牺牲光致抗蚀剂层17是电化学沉积的，如图2a中所示。为了形成流体通道，该抗蚀剂形成宽4微米30 的方形，用1微米抗蚀剂线分开，如图2b中所示。第二个3微米Ti-箔层16沉积在

牺牲光致抗蚀剂层17上面，如图2c中所示。

2、在图2c中所示“夹心”的两个长边涂覆ED-抗蚀剂18，如图2d中所示。根据图6中所示出的图案确定过程，主电极面11用希望的主电极图案构图，外面10用1微米孔构图。

5 3、根据图6中所示出的图案转移过程进行双面电化学蚀刻。外面10蚀刻成牺牲光致抗蚀剂层，主电极面11蚀刻到3微米深，留1微米用于气阱。沉积一层新的ED-抗蚀剂。让该接触区域曝光并显色。这个接触区域进行阳极极化，形成隔离 TiO_2 ，如图2e中所示。

10 4、在碱性溶液中彻底清洗光致抗蚀剂，以便溶解外层和牺牲层，如图2f中所示。

主电极8外面10所有的制造步骤都是标准化的，不取决于使用何种主结构。可以使用通用的标准掩蔽层。对于每种具体的主结构，才必须选择主电极面11的掩蔽层。主电极准备好安装在蚀刻池中。

15 以与上述制造开口空穴主电极过程同样的方式生产闭合空穴主电极，但牺牲光致抗蚀剂层除外。几种材料组合示于图10a-10h。

ECPR方法的非常重要部分是使用适合的绝缘层。该方法的其中一个好处是它不再需要在每个样品上涂抗蚀剂，而是抗蚀剂应在再使用主电极上。为了使这一点成为有益点，需要抗蚀剂经受住几次处理循环。除此之外，该抗蚀剂还应决定可以制造多么小的结构，可以具有怎样的电解质体积与样品深度比，
20 以及如何容易地保持所有结构与样品接触。光刻过程常常使用的电沉积光致抗蚀剂，ED抗蚀剂对于这些蚀刻方法也是适合的，因为可以将沉积控制达到非常精确的厚度。

本发明主电极的具体实施方案决不限于图2a-2i，10a-10h所示的示范性结构，也不限于在前面说明中认为适合所列出的材料。

25 基材

耐电化学应力的导电材料，例如铜，可以用作基体材料。

电解质

电解质组成对于控制电化学过程及其不同特性是决定性的。电导率、离子迁移率、离子环境、弛豫、移动、扩散和迁移数是重要的概念。

30 使用电解质蚀刻剂时，不存在任何的或很少的化学蚀刻作用，对复制结构

的负面影响是忽略不计的。化学蚀刻的存在取决于在电解质溶液中是否存在化学氧化剂。

对电解质必须注意的一个重要问题是在局部电化学池中优化电活性离子的质量传递，这必须出现达到优化的ECPR过程。在描述ECPR方法后下面再描述
5 可导致优化质量传递的电解质优化作用。

如果人们希望防止基体材料沉积，并且希望以自然方式导致蚀刻过程停止，则可以往电解质溶液中添加还原组分，例如金属离子。添加还原组分时，在电解质中会发生还原过程，而还原组分与沉积组分之间处于平衡时，则会发生自然中止蚀刻过程。

10 ECPR方法

基材9与主电极8紧密接触在一起形成蚀刻池，如图4a中所示。

它们可安装在一个将实施ECPR方法的装置中。下面将更详细地描述这种装置。主要问题之一是，一旦让它们接触，使电极处于准确的位置，并为它们提供适当接触。

15 绝缘图案层3确定了主电极的反电极1部分与基材9之间的距离。由于该距离在整个表面上短而精确这个事实，所以解决了非均匀电流密度分布和非蚀刻区域的问题。它也使电解质中因电荷转移带来的阻抗损失降到最低。

因为主电极8沿垂直方向控制蚀刻/电镀溶液中的电场和离子运动，所以该结构将复制在基材9上。

20 由于主电极8与基材9是处于紧密接触的，在电极表面之间就有开口的或闭合的空穴，局部蚀刻池12。这些空穴是开口的或闭合的则取决于如何用或不用牺牲抗蚀剂层17构建使用的主电极8。本文件认为这些空穴会进一步闭合。电极之间这些非常小而控制很好的空间允许高精确的有效蚀刻。每个局部蚀刻池12在主电极8上有一定的表面，该表面相应于应该被蚀刻掉的基材9的表面，从而
25 避免在有相邻小结构的大绝缘区域附近出现波动的电流密度分布问题。

根据本发明，因此提供了一种蚀刻前面描述的主电极所确定的表面的选择部分的ECPR方法。

图3、4a和4b表明根据本发明，在ECPR蚀刻方法中的不同步骤。这些步骤如下：

30 1、主电极8和基材9浸入下面将描述的电解质溶液6中，如图3中所示。

2、它们被压缩并形成带局部蚀刻池12的蚀刻池，池中装有电解质溶液6。这如图4a中所示。还可能的是在压缩电极前在其中一个表面上涂非常薄的电解质溶液层，例如在压缩步骤前将这些表面浸在电解质溶液中，或压缩电极后，通过在主电极8外面10上的层把电解质溶液加到蚀刻池中。

5 3、外部脉冲电压与或不与附加超声波一起施加到整个蚀刻池上，其中基材9变成阳极，而主电极8变成阴极。

4、图4表明如何在基材9上复制由主电极8确定的图案3。蚀刻掉的材料沉积在主电极8，沉积材料13，所有每个局部电化学池内上。

10 5、由于一些从阳极蚀刻掉的基体材料沉积在主电极8上的结构中，因此最终填充了基体材料，沉积材料13，于是重要的是要有一种很容易清洁主电极的方法。在许多蚀刻循环后，正常地都要实施清洁过程。从主电极8蚀刻掉沉积材料13。

图5a和5b表明了本发明ECPR电镀方法的不同步骤。电镀方法与蚀刻方法几乎相同，下述步骤除外：

15 1、电极8、9被压缩并浸入电解质溶液之前，电镀材料15沉积在由绝缘图案层3确定的空穴中的主电极8上。电镀结构达到一定高度后，由主电极8与基材9之间的局部电镀池14所形成的空间会充满电解质溶液6，如图5a中所示。

20 2、外部脉冲电压施加到电镀池14上时，其中主电极8变成阳极，而基材9变成阴极，由主电极8所确定的图案复制在基材9上。沉积在主电极8上的电镀材料15被电镀在基材9上，如图5b中所示。由于可以电镀在基材上的所有电镀材料从开始就沉积在主结构上，电镀在基材上的电镀材料量可以非常精确地加以控制。

25 使用ECPR方法的主要优点是在每个局部电化学池，以及根据图案总体上与池大小无关的整个基材上，形状和相邻的池中均匀的电流密度分布。如上述本发明简要说明中提到的，这解决了电镀结构的非均匀高度问题，电镀合金时不均匀材料组成问题，以及不需要后续平面化过程。还能够沉积具有高纵横比，即高度/宽度比的结构，并且使高可靠性的大规模生产方法成为可能。

30 在这些池中电活性离子的优化质量传递必须发生以获得一种优化的ECPR方法。材料从溶液中一个位置传递到另一个位置的质量传递起因于在两个位置的电位差或化学位差，或起因于溶液中体积元（volume element）的移动。存

在着三种质量传递方式，迁移、扩散和对流。对于薄层电化学池，在这种情况下便是如此，它的A/V比要比通常的宏观池大得多。高A/V比意味着每单位体积的摩擦力很高，使所有的电解质体积变成停滞层。这意味着无任何强制的对流质量传递发生，使用超声波时除外，仅仅还有扩散和迁移机制进行材料传递。

- 5 这涉及闭合空穴主电极。在开口空穴主电极中，存在着微对流，这是因为牺牲抗蚀剂层之故，其中层中的通道允许微对流机制。

下述作用可优化质量传递：

1、电解质溶液

在溶液中调整的参数是pH值和电活性物/支持电解质比。

- 10 在一个具体实施方案中，使用酸式铜电解质作为电解质溶液。加 H_2SO_4 或稀NaOH改变其pH值。进行几个实验确定最佳pH值。在这个具体实施方案中，确定的pH值2-5是令人满意的。

与标准电解质相比，没有或很少支持电解质与更高浓度的电活性物结合也可以改善质量传递。电活性物浓度10-1200mM是优选的。

- 15 ECPR方法涉及同时电化学蚀刻与电沉积。电沉积是反向电化学蚀刻过程，其中电解质中的离子被还原，沉积在阴极上。施用同样的条件，同样的参数控制这两种过程。采用通常的电镀方法，充满高纵横比结构时，有一种趋势是在空穴顶部比在底部易于达到更高的沉积速率。这样可能造成空隙，因此会负面影响微结构的机械和电的性能。局部电化学池的几何形状和使用添加剂是一种
- 20 能“倒置充满”而无任何空隙的解决办法。添加添加剂可使电解质达到足够控制的电沉积。添加剂在电镀方法中常常使用，可使电镀变均匀。它含有几种活性组分，但它主要被吸引到高电流密度区域而防止形成柱，但一开始形成柱，则覆盖高电流密度区域。这样证明是该问题的关键，一使用它，就在阴极上生成一种清洁的固体基体材料。试验过几种市售的系统，获得了满意的结果。渴望
- 25 的添加剂是润湿剂，它们可降低表面张力；促进剂，它们是能局部提高它们吸收的电流密度的分子；抑制剂，它们是在整个基材表面易于形成抑制电流的膜的聚合物(有时可以使用氯化物作为共抑制剂)，和调平剂，它们是抑制电流的分子，具有依赖于质量传递的分布。

- 30 为了避免在阳极处过高浓度的电活性物，其阳极给出局部饱和化合物和固体盐沉积物，反离子与提供更高溶解度积的离子交换。另外，可以加螯合剂，

例如EDTA, 以便溶解更多的金属离子, 还不会引起任何进一步沉淀。

2、电压

选择脉冲电压, 因为它可增强质量传递, 干扰在电极-溶液界面生成阻断层。

- 进行一些试验确定了何种频率、脉冲保持时间与间歇时间之比和使用电位。成功地使用了两种周期性脉冲反向电压(PPR)和复合波形。曾试验频率2-20kHz, 获得了令人满意的结果, 而更高频率也是可能的。在所描述的具体实施方案中, 频率5kHz是优选的。电位是0-10V。

3、超声波

超声波可以与脉冲电压一起使用, 以便提高通过微对流引起的质量传递。

- 一种发挥在该文件中描述的作用的机械解决办法是本发明的关键部分。该机械的目的是压缩两个电极表面, 主电极和基材, 产生在其中形成电化学池的微/超微空穴。为了使微/超微-规模和宏观规模的表面相似, 大规模相似性能和平面平行性的机械柔软层可与为微-和毫微规模相似性能提供条件的主电极内的柔软层结合。这样, ECPR加工可以使用表面粗糙度有点高的弯曲和有凹痕的基材。

- 在压缩电极8、9产生局部蚀刻池12之前, 所有气体都必须从溶液中抽去, 从主电极8/电解质6和电解质6/基材9之间固/液界面抽去。在一个具体实施方案中, 使用真空系统抽去气体, 在另一个具体实施方案中, 使用超声波抽去气体。也可以将两种气泡除去方法结合使用。用一个连接于反应室与真空系统之间的缓冲容积室处理抽出的气体和电解质。

为了能实施ECPR方法, 主电极8和基材9必须在同样的机器解决方案中电接触。用接触主电极8的外面10, 接触基材9的前面, 即接触面就可以实现这一点。但是, 本发明不依赖于这种构造。

有两种机械具体实施方案可实现所希望的ECPR加工作用。

- 图8示出了第一个具体实施方案, 该方案基于一种膜方案, 其中受压膜24顶着主电极8或基材9膨胀。压力容积内的介质19可以是气体和液体。通过超声波和真空结合, 或只使用超声波可除去气泡。在这个具体实施方案中, 与主电极8的电接触由外面10, 即由膜24提供, 而与基材9的电接触从前面提供。以适当方式施加一个均匀的压力时, 膨胀膜的性质可保证平面的平行性。在这个具体实施方案中可以使用柔软和硬的主电极和基材。

第二个具体实施方案基于一种在图9中示出的圆柱体，它有在该图中未示出的可移动活塞。封闭整个系统。采用真空与超压组合以气动方式，或采用水力活塞以液压方式，或采用螺丝以机械方式施加压力，压缩两个电极8，9。采用超声波与真空组合方式除去气泡。在这个具体实施方案中，使用导电移动棒，由外面10提供与主电极的电接触26，由前面提供与基材25接触。置于样品与活塞之间的两个柔软弹性体层可保证平面的平行性，一个柔软弹性体层比另一个更可压缩。这些弹性体层也可以放在主电极8后面，即主电极与圆柱体壁之间。在这个具体实施方案中可以使用柔软和硬的主电极和基材。

本发明决不限于上面说明与描述的具体实施方案，几种修改方案在本发明的保护范围内都是切实可行的。

图 1

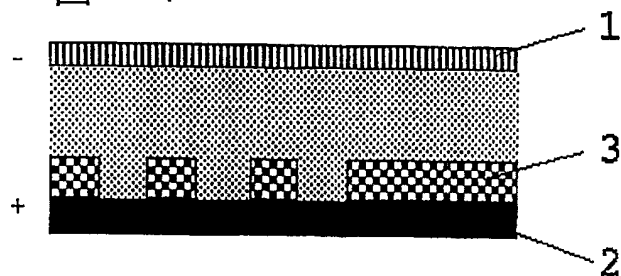


图 2a



图 2b

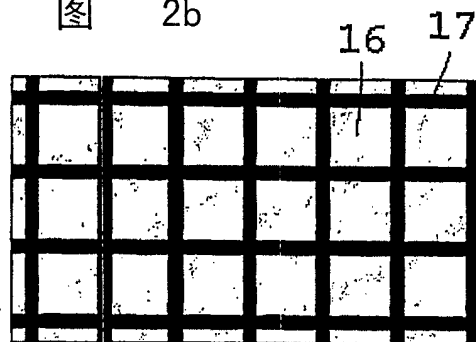


图 2c

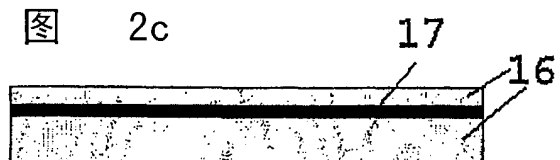


图 2d

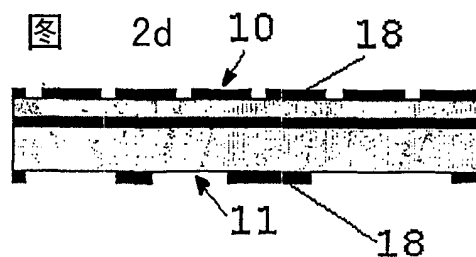
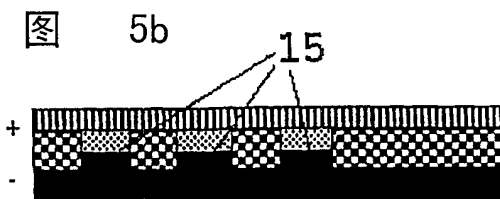
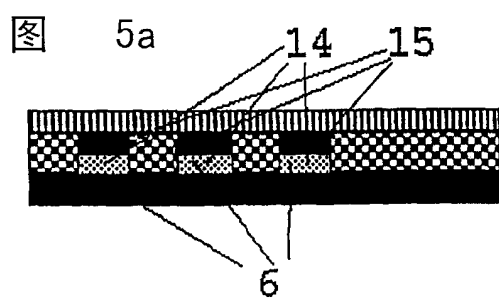
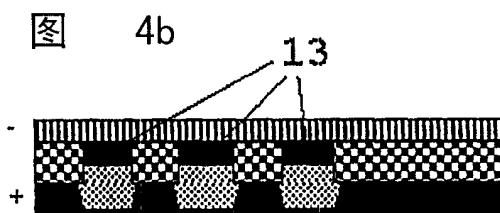
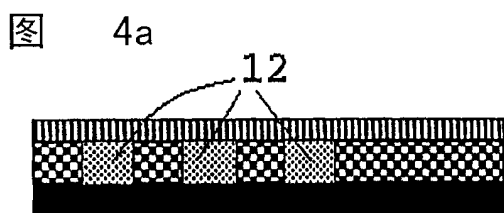
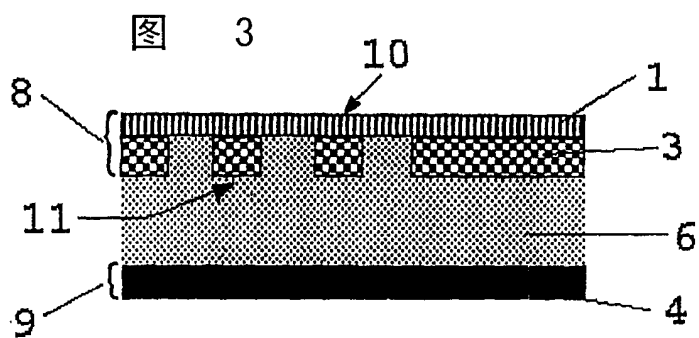


图 2e



图 2f





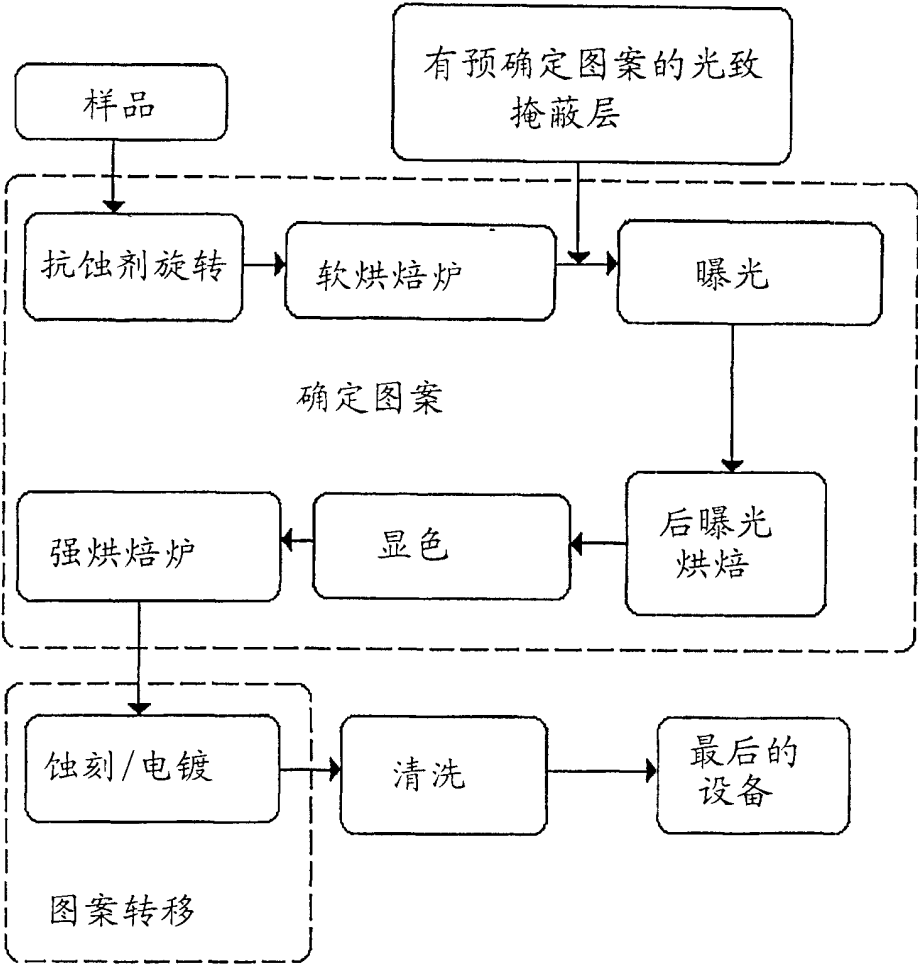


图 6

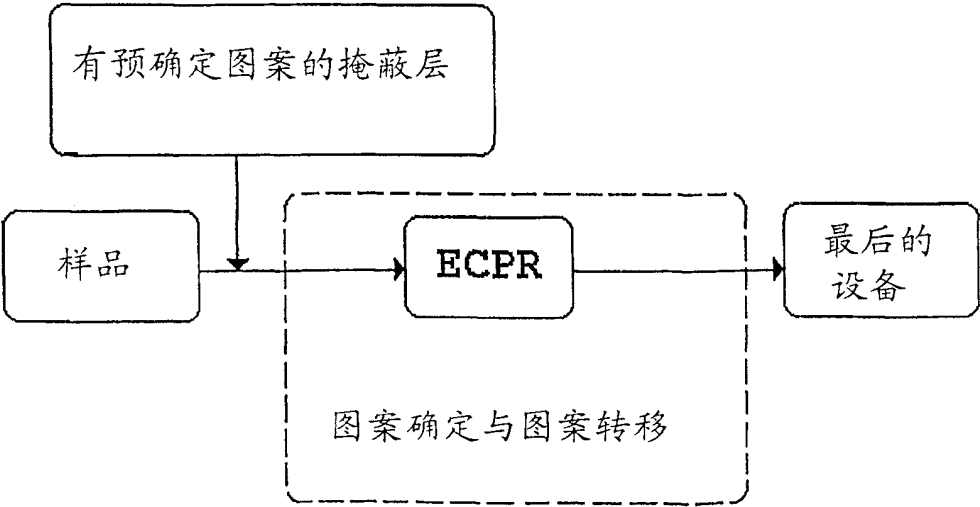
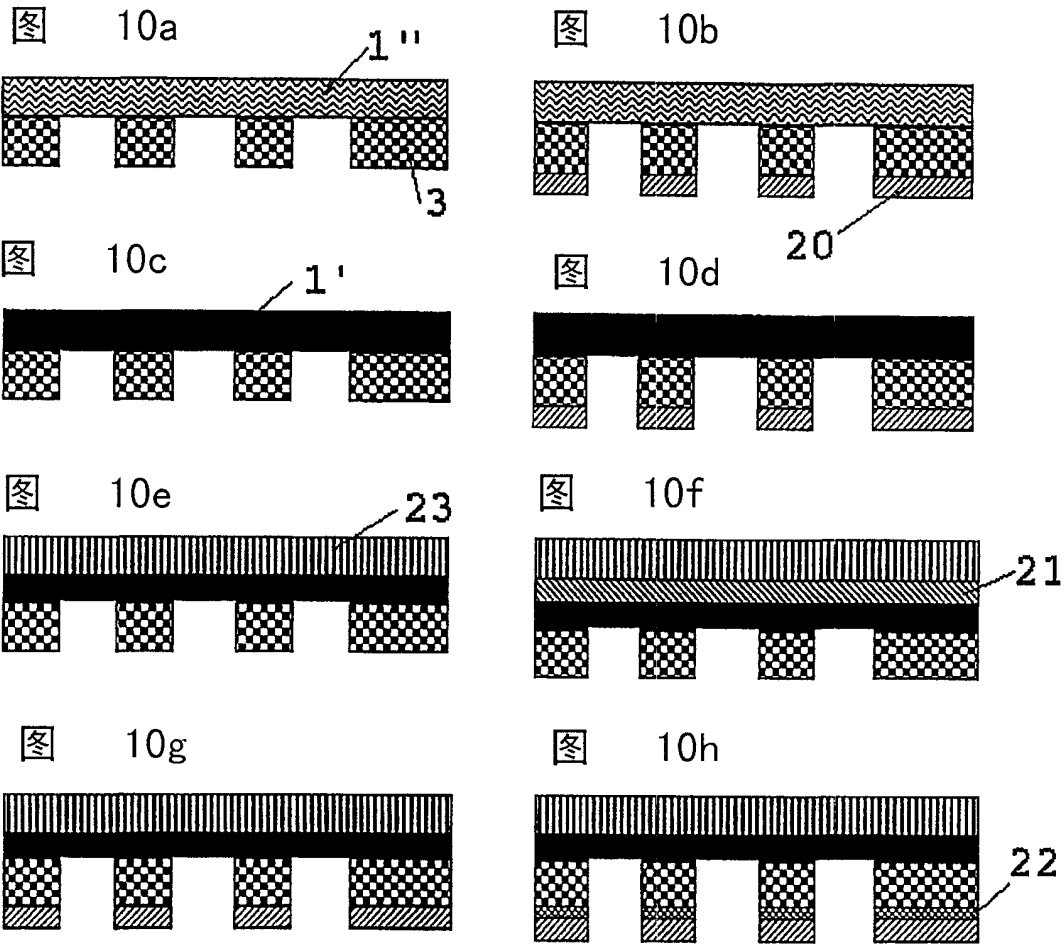


图 7



 柔软导电箔

 绝缘图案层

 柔软弹性体层

 机械支持层

 导电电极层

 导电弹性体层

 中间层