



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 13 235 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 25 F 1/00
G 03 F 7/42

21 Aktenzeichen: 198 13 235.2
22 Anmeldetag: 26. 3. 98
43 Offenlegungstag: 30. 9. 99

DE 198 13 235 A 1

71 Anmelder:
Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, 55129 Mainz,
DE

72 Erfinder:
Löwe, Holger, Dr., 55276 Oppenheim, DE; Küpper,
Michael, Dr., 65344 Eltville, DE; Schenk, Rainer, Dr.,
65451 Kelsterbach, DE

56 Entgegenhaltungen:
EP 06 13 053 A1
Metalloberfläche 38 (1984) 3 S.113-117;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zum Entfernen mindestens eines organischen Stoffs von einer metallischen Oberfläche

57 Es wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem organische Stoffe, insbesondere Polymere, von metallischen Oberflächen entfernt werden können. Hierzu wird die metallische Oberfläche mit einem den organischen Stoff oxidierenden Medium behandelt, wobei die metallische Oberfläche zur Vermeidung von Oxidation durch Anlegen einer elektrischen Spannung als Kathode geschaltet wird. Das Verfahren eignet sich besonders zum Entfernen strahlungsempfindlicher Polymere, wie vernetztem PMMA, von galvanisch abgeschiedenen metallischen Mikrostrukturen. Ein geeignetes oxidierendes Medium enthält beispielsweise Chromsäure in Phosphorsäure und Schwefelsäure.

DE 198 13 235 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen mindestens eines organischen Stoffs von einer metallischen Oberfläche eines Körpers, speziell zum Entfernen mindestens eines Polymers von metallischen Mikrostrukturen.

Metallische Mikrostrukturen zur Verwendung als Formeinsätze in der Kunststoffabformung können in hoher Präzision nach dem LIGA-Verfahren hergestellt werden. Hierzu wird in einem ersten röntgentiefenlithographischen Schritt die Absorberstruktur einer Maske mittels Synchrotronstrahlung in eine strahlungsempfindliche Polymerschicht (Resist) übertragen. Anschließend werden in einem Entwicklungsschritt die belichteten bzw. unbelichteten Resistbereiche entfernt und galvanisch mit einem Metall oder einer Metalllegierung aufgefüllt. Um den so erhaltenen metallischen Mikrostrukturkörper beispielsweise als Formeinsatz verwenden zu können, muß der zwischen den Mikrostrukturen verbliebene Resist entfernt werden. Da als Resist in der Regel vernetzte Polymere, wie beispielsweise durch Zugabe von Ethylenglykoldimethacrylat vernetztes Poly(methylmethacrylat), zum Einsatz kommen, ist eine Entfernung mittels organischer Lösungsmittel nicht ohne weiteres möglich.

Auch bei dem Einsatz metallischer Mikrostrukturkörper als Formeinsätze bei der Abformung in Polymeren stellt sich das Problem, daß unerwünschte Reste der Polymere aus den Formeinsätzen zu entfernen sind. Auch hier ist insbesondere bei vernetzten oder unpolaren Polymeren eine Entfernung unter Einsatz organischer Lösungsmittel nicht ohne weiteres möglich.

Es ist bekannt, die das Polymer aufweisende metallische Oberfläche des Mikrostrukturkörpers zur Erhöhung der Löslichkeit des Polymers mit elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlänge, wie UV- oder Röntgenstrahlung, zu bestrahlen. Anschließend kann das so veränderte Polymer in organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Dieses Verfahren ist jedoch zeitaufwendig und kosten intensiv. Darüberhinaus verbleiben durch Abschattung bei einer nicht exakt senkrechten Ausrichtung der metallischen Oberfläche zur Strahlenquelle Polymerreste in Strukturbereichen zurück. Zudem werden durch Beugung an den Metallkanten bei der Verwendung von UV-Strahlung Bereiche an den Metallwänden nicht bestrahlt.

In der EP 0 613 053 A1 wird ein weiteres Verfahren zum Entfernen insbesondere schwerlöslicher Kunststoffe aus metallischen Mikrostrukturen angegeben. Hierzu wird der metallische Mikrostrukturkörper mit einem Fluid, dessen Siedetemperatur größer als 130°C ist, bei einer Temperatur oberhalb von 140°C behandelt. Als geeignete Fluide werden hochsiedende organische Verbindungen, wie Ethylenglykol, angegeben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die durch die Anwendung hoher Temperaturen bedingte Gefahr des Verzuges des Mikrostrukturkörpers. Darüberhinaus können die Mikrostrukturen durch ein Aufquellen des Polymers in den heißen Lösungsmitteln beschädigt werden.

Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem organische Stoffe von metallischen Oberflächen, speziell Polymere von metallischen Mikrostrukturen, entfernt werden können, das einfach und kostengünstig durchzuführen ist, ohne daß die metallischen Oberflächen, insbesondere metallische Mikrostrukturen, dabei Schaden nehmen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die den organischen Stoff aufweisende metallische Oberfläche des Körpers mit einem den organischen Stoff oxidierenden Medium behandelt wird, wobei die metallische Oberfläche zur Vermeidung von Oxidation durch Anlegen einer elektrischen Spannung als Kathode geschaltet

wird.

Von entscheidendem Vorteil dieses Verfahrens ist, daß für die Entfernung des organischen Stoffs optimal geeignete oxidierende Medien eingesetzt werden können, ohne daß auf eine mögliche Schädigung der metallischen Oberfläche durch die oxidierenden Medien Rücksicht genommen zu werden braucht.

Durch Anlegen eines ausreichend hohen Stromes, wobei die metallische Oberfläche galvanostatisch als Kathode (Minuspol) geschaltet wird, wird eine Oxidation des Metalls verhindert. Als Gegenelektrode (Anode) wird bevorzugt ein gegen das oxidierende Medium chemisch inertes Material eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zum rückstandsfreien Entfernen von in organischen Lösungsmitteln nicht ohne weiteres zu lösenden organischen Stoffen, wie Polymeren, insbesondere vernetzten Polymeren oder/und Polymeren von niedriger Polarität. Besonders vorteilhaft eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Entfernen von strahlungsempfindlichen Polymeren (Resist), beispielsweise von vernetztem Poly(methylmethacrylat), von metallischen Mikrostrukturen.

Vorteilhaft können mit diesem Verfahren organische Stoffe von der Oberfläche eines metallische Mikrostrukturen aufweisenden Körpers entfernt werden. Solche Mikrostrukturkörper sind beispielsweise nach dem LIGA-Verfahren erhältlich und weisen Mikrostrukturen aus mindestens einem galvanisch abscheidbaren Metall oder mindestens einer galvanisch abscheidbaren Metallegierung auf. Solche galvanisch abscheidbaren Metalle können beispielsweise Nickel, Kobalt, Wolfram, Eisen, Kupfer und/oder Gold sein. Als galvanisch abscheidbare Metallegierung kommen beispielsweise Nickel- und/oder Kobalt-Legierungen, wie Nickel-Kupfer, Nickel-Eisen, Nickel-Wolfram, Nickel-Kobalt oder Kobalt-Wolfram, in Frage.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich jedoch allgemein zur Entfernung organischer Stoffe von metallischen Oberflächen einsetzen.

Nach einem bevorzugten Verfahren enthält das oxidierende Medium mindestens ein Oxidationsmittel in einem Elektrolyten. Das Oxidationsmittel kann so gewählt werden, daß der organische Stoff schnell und vollständig abgebaut wird, ohne daß Rückstände auf der metallischen Oberfläche verbleiben.

Ein hierfür besonders geeignetes Oxidationsmittel ist Chromsäure. Ein geeigneter Anteil von Chromsäure in dem oxidierenden Medium liegt bei 2–25 Gew.-%.

Als Elektrolyt eignet sich beispielsweise eine Mischung aus ortho-Phosphorsäure und Schwefelsäure. Geeignete Anteile liegen bei 40–95 Gew.-% an Phosphorsäure und bei 5–40 Gew.-% an Schwefelsäure. So enthält ein geeignetes oxidierendes Medium beispielsweise 10 Gew.-% Chromsäure, 80 Gew.-% Phosphorsäure und 10 Gew.-% Schwefelsäure.

Das Entfernen des organischen Stoffs von der metallischen Oberfläche des Körpers kann durch Zuführung mechanischer Energie, vorzugsweise durch Rühren, Ultraschall oder/und Megaschall, beschleunigt werden.

Ausführungsbeispiel

Ein metallischer Mikrostrukturkörper wurde durch galvanische Abscheidung von Nickel auf einem Titan-Substrat mit einer mikrostrukturierten Polymerschicht erhalten. Die Mikrostrukturen wiesen in einem Abstand von 10 bis 100 µm Stege einer Breite von 25 µm und einer Höhe von 100 µm auf. Nach dem galvanischen Auffüllen der Zwischenräume der polymeren Mikrostrukturen mit Nickel

wurde eine Schicht aus Kupfer über die Mikrostrukturen hinaus wachsen lassen, so daß diese miteinander verbunden wurden. Anschließend wurde das Titan-Substrat entfernt. In dem so erhaltenen Mikrostrukturkörper, ein Verbund aus Nickel und Kupfer, mußte das sich zwischen metallischen Mikrostrukturen befindliche Polymer, ein durch Zugabe von Ethylenglykoldimethacrylat vernetztes Poly(methylmethacrylat) (Acrifix 190, Firma Röhm GmbH, Darmstadt), entfernt werden.

Hierzu wurde der Mikrostrukturkörper in ein oxidierendes Medium eingebracht, das etwa 10 Gew.-% Chromsäure, 10 Gew.-% Schwefelsäure und 80 Gew.-% Phosphorsäure enthielt. Der metallische Mikrostrukturkörper sowie eine sich im Medium befindliche Gegenelektrode aus einem plattinierten Titan-Netz wurden mit einer Stromquelle verbunden. Der Mikrostrukturkörper wurde als Kathode geschaltet und der Strom galvanostatisch so eingestellt, daß eine Stromdichte von etwa $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht wurde. Hieraus resultierte eine Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode von etwa 0,4 Volt. Bevorzugt werden Stromdichten in einem Bereich von etwa 2 bis $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; es können jedoch auch höhere Stromdichten eingestellt werden. An der Kathode setzte eine leichte Wasserstoffentwicklung ein.

Die Temperatur des oxidierenden Mediums wurde auf etwa 50°C eingestellt. Mit diesem oxidierenden Medium lassen sich in einem Temperaturbereich von etwa 15°C bis etwa 90°C gute Abtragraten erzielen. Mit Erhöhung der Temperatur steigt in der Regel die Abtrage rate. Jedoch besteht bei zu hohen Temperaturen die Gefahr eines oxidativen Angriffs der metallischen Oberfläche.

Zur Beschleunigung der Entfernung des Polymers wurde das Verfahren in einem Ultraschallbad bei ca. 20 kHz durchgeführt. Die Einwirkzeit betrug etwa einen Tag, was eine Abtrage rate von etwa $100 \mu\text{m}$ pro Tag bedeutet. Nach dieser Zeit war das Polymer vollständig aus den Zwischenräumen der metallischen Mikrostrukturen entfernt. Abschließend wurde der so gereinigte metallische Mikrostrukturkörper dem oxidierenden Medium entnommen und in entionisiertem Wasser gespült. Die metallische Oberfläche zeigte auch bei hohen Vergrößerungen unter dem Rasterelektronenmikroskop keine Korrosionserscheinungen, wie flächenhafter Abtrag, Lochfraß oder Abrundung von Kanten oder Spitzen, auf.

Dagegen wurden ohne Anlegen einer Spannung und Schalten der metallischen Oberfläche als Kathode die Nickelstrukturen langsam und die Kupferschicht schnell angegriffen.

Als oxidierendes Medium konnten auch käufliche Elektrolyte, wie der Elektrolyt E242 (Poligrat GmbH, München) zum elektrochemischen Polieren von Kohlenstoffstählen, erfolgreich eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch mit dem bekannten elektrochemischen Polieren nicht vergleichbar, da beim Elektropolieren die Oberfläche des als Anode geschalteten Werkstücks abgetragen wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ließen sich u. a. auch Mikrostrukturkörper aus einer Nickel-Kobalt-Legierung sowie aus einer Nickel-Wolfram-Legierung erfolgreich von Polymerresten befreien, ohne daß deren Oberfläche angegriffen wurde.

Mit dem oben angeführten oxidierenden Medium ließ sich auch beispielsweise Polycarbonat (Lexan HF110R des Herstellers General Electric Plastics) von metallischen Mikrostrukturen vollständig entfernen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen mindestens eines organi-

schen Stoffs von einer metallischen Oberfläche eines Körpers,

bei dem zumindest die den organischen Stoff aufweisende metallische Oberfläche mit einem den organischen Stoff oxidierenden Medium behandelt wird, wobei

die metallische Oberfläche zur Vermeidung von Oxidation durch Anlegen einer elektrischen Spannung als Kathode geschaltet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren zum Entfernen mindestens eines Polymers verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren zum Entfernen mindestens eines strahlungsempfindlichen Polymers, beispielsweise eines vernetzten Poly(methylmethacrylats), verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren zum Entfernen mindestens eines organischen Stoffs von der Oberfläche eines metallischen Mikrostrukturen aufweisenden Körpers verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren zum Entfernen mindestens eines organischen Stoffs von einer metallischen Oberfläche, die mindestens ein galvanisch abscheidbares Metall oder Legierung enthält, verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das galvanisch abscheidbare Metall Nickel, Kobalt, Wolfram, Eisen, Kupfer oder Gold ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanisch abscheidbare Legierung eine Nickel- und/oder Kobalt-Legierung, vorzugsweise mindestens als weiteres Metall Kupfer, Eisen oder Wolfram enthaltend, ist.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierende Medium einen Elektrolyten und mindestens ein Oxidationsmittel enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Chromsäure ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ortho-Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierende Medium 2–25 Gew.-% Chromsäure, 40–95 Gew.-% Phosphorsäure und 5–40 Gew.-% Schwefelsäure enthält.

12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beim Behandeln der metallischen Oberfläche gleichzeitig mechanische Energie, vorzugsweise durch Rühren, Ultraschall oder/und Megaschall, zugeführt wird.

- Leerseite -