

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244906 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431859**

(22) Data zgłoszenia: **2019.11.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.05.31 BUP 11/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.03.25 WUP 13/2024**

(51) MKP:

G01Q 70/16 (2010.01)

G01Q 60/10 (2010.01)

G01Q 60/24 (2010.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW
TECHNIKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**DARIUSZ JARZĄBEK, Warszawa, PL
MICHAŁ MILCZAREK, Skierniewice, PL
CEZARY DZIEKOŃSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mariusz Kondrat, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania sondy pomiarowej do mikroskopu sił atomowych

PL 244906 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metalowych sond pomiarowych możliwych do zastosowania we wszystkich podstawowych trybach pracy mikroskopów sił atomowych.

Mikroskopia sił atomowych pozwala na wykonywanie pomiarów bardzo wielu różnych parametrów warstwy wierzchniej materiałów. Podstawowe tryby pracy pozwalają na zmierzenie topografii powierzchni, współczynnika tarcia między powierzchnią i sondą lub twardości powierzchni. Inne na pomiar właściwości magnetycznych, elektrycznych, pojemnościowych. Sondy pomiarowe do mikroskopii sił atomowych stanowią belki zintegrowane z ostrzem. Najbardziej powszechnymi materiałami wykorzystywanymi do produkcji sond pomiarowych są krzem oraz azotek krzemu. Większość zaawansowanych trybów pracy mikroskopów sił atomowych wymaga zastosowania sondy przewodzącej prąd. Zazwyczaj uzyskuje się to pokrywając sondy cienkimi warstwami metali, jednak pogarsza to ich parametry. Nieliczne opracowane metody wytwarzania sond w całości z metalu nie znalazły przemysłowego zastosowania.

Patent US4916002A przedstawia metodę, w której metalowe sondy wytwarzane są na podłożu z krzemu o orientacji $\langle 100 \rangle$ pokrytego warstwą azotku krzemu. Ta warstwa pozwala na stworzenie maski do trawienia krzemu i jednocześnie z niej zostają wykonane belki sond. Wykorzystując anizotropowe trawienie krzemu uzyskiwane jest piramidalne wgłębienie, które następnie wypełniane jest wolframem poprzez osadzanie z plazmy. Następnie osadzana jest kolejna warstwa metalu, dzięki czemu ostrze zostaje trwale połączone z belką pomiarową. Ostatnim etapem jest elektrochemiczne osadzenie niklu, który formuje podstawę sondy.

Metoda wykorzystująca elektroosadzanie niklu została opisana w publikacji Rasmussen, Jan P., i inni. Fabrication of an all-metal atomic force microscope probe. *Solid State Sensors and Actuators, 1997. TRANSDUCERS'97 Chicago., 1997 International Conference on.* IEEE, 1997. str. 463–466. Jako podłoże wykorzystywany jest krzem, w którym wykorzystując anizotropowe trawienie wykonywane są piramidalne wgłębienia. Następnie powierzchnia krzemu zostaje utleniona i pokryta cienką warstwą metalu poprzez osadzanie z fazy gazowej. Warstwa metalu ma zapewnić przewodnictwo. Kolejnym krokiem jest fotolitografia, dzięki której powstaje maska z rezystu, która pełni rolę formy. Sondy powstają dzięki galwanicznemu osadzeniu niklu na miejscach nie zasłoniętych przez maskę. Na koniec maska, podłoże i pośrednia warstwa metalu są chemicznie usuwane.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania sond metalowych w mniejszej liczbie kroków oraz dającego dużą swobodę w wyborze kształtu i materiału sondy.

Istotę przedstawianego wynalazku stanowi sposób wytwarzania sondy pomiarowej do mikroskopu sił atomowych składający się z kolejno następujących etapów:

- a) dostarcza się metalowe podłoże;
- b) na metalowe podłoże nakłada się pierwszą formę z rezystu do fotolitografii definiującą kontur kształtu belki co najmniej jednej pomiarowej sondy;
- c) w metalowym podłożu wykonuje się co najmniej jedno wgłębienie, które stanowi formę na ostrze co najmniej jednej sondy, przy czym do wykonania wgłębienia w podłożu stosuje się wciskany wgłębnik o zdefiniowanym kształcie lub wgłębienie wykonuje się poprzez obróbkę ubytkową, przy czym wgłębienie wykonuje się w miejscu nie zakrytym przez formę wykonaną w etapie b), w obrębie belki pomiarowej co najmniej jednej sondy;
- d) galwanicznie osadza się w formie z rezystu do fotolitografii wykonanej w etapie b), pierwszą warstwę z metalu wybranego z niklu, kobaltu, chromu lub ich mieszanin przez co powstaje ostrze pomiarowe i belka pomiarowa co najmniej jednej sondy;
- e) wykonuje się drugą warstwę formy z rezystu fotolitografii definiującą kontur kształtu podstawy co najmniej jednej sondy;
- f) w formie z rezystu do fotolitografii wykonanej w etapie e), galwanicznie osadza się drugą warstwę metalu wybranego z niklu, kobaltu, chromu lub ich stopów przez co powstaje podstawa co najmniej jednej sondy;
- g) chemiczne usuwa się formy z rezystu oraz podłoże.

W korzystnym sposobie wytwarzania sondy pomiarowej chemiczne usunięcie formy z rezystu oraz podłoża w etapie g) odbywa się poprzez trawienie chemiczne.

W korzystnym sposobie wytwarzania sondy pomiarowej wykonywana w etapie b) pierwsza warstwa formy z rezystu do fotolitografii definiuje kontur kształtu belki oraz dodatkowej struktury łączącej co najmniej dwie wytwarzane sondy pomiarowe.

Korzystnie sposób obejmuje wytworzenie co najmniej dwóch sond połączonych strukturą łączącą, przy czym po etapie g) ponadto następuje dodatkowy etap h) w którym pojedynczą sondę oddziela się od pozostałych wytworzonych sond poprzez jej wyłamywanie, wrywanie, wycinanie lub zastosowanie dowolnego innego sposobu rozdzielania.

W korzystnym sposobie wytwarzania metalowych sond pomiarowych w etapie b) pierwszą warstwę formy z rezystu do fotolitografii wykonuje się poprzez utwardzenie przez naświetlenie światłem UV przez fotomaskę odwzorowującą kontur kształtu podstawy i belki sondy, oraz w etapie e) drugą warstwę formy z rezystu do fotolitografii wykonuje się poprzez utwardzenie przez naświetlenie światłem UV przez fotomaskę odwzorowującą kontur kształtu podstawy sondy.

Wykorzystanie całkowicie metalowego podłoża w sposobie według wynalazku umożliwia bezpośrednie wykonanie elektroosadzania bez dodatkowych warstw pośrednich. Rezyst, który pozostaje po etapie wykonania fotolitografii na podłożu jest formą, która definiuje kształt wytwarzanych sond, ponieważ tylko na odkrytych miejscach będzie mógł osadzić się metal.

Zgodnie z definicją fotolitografia jest podstawowym procesem wykorzystywanym do odwzorowywania kształtów w produkcji przyrządów półprzewodnikowych. W procesie tym kształty z przygotowanej uprzednio maski fotolitograficznej są odwzorowywane na cienkiej warstwie emulsji światłoczułej rozproszanej na powierzchni podłoża („Przyrządy Półprzewodnikowe – Ćwiczenie 4 Fotolitografia” Laboratorium Mikrotechnologii, Katedra Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych, Politechnika Łódzka, 2019).

Przy czym, pojęcie „rezyst” lub „fotorezyst” oznacza światłoczuły materiał (światłoczułą emulsję). Natomiast „maska” lub „fotomaska” jest nieprzezroczysta płytką z otworami lub obszarami przejrzystymi, które pozwalają na prześwitywanie światła według określonego wzoru.

Natomiast wykonywane w etapie c) wgłębienia zdefiniują kształt ostrzy pomiarowych. Wgłębienia te zostają wykonane poprzez wykonanie odcisku wgłębniakiem o zdefiniowanym kształcie, na przykład z wykorzystaniem twardościomierza (indentera) z wgłębniakiem Vickersa lub obróbką ubytkową. Wgłębienie wykonywane jest w miejscu nie zakrytym przez formę wykonaną w etapie b), w obrębie belki pomiarowej.

Po pierwszym galwanicznym osadzaniu metalu w formie z rezystu do fotolitografii wykonanej w etapie b), osadzony metal ma kształt całej sondy z ostrzami pomiarowymi, ale cała warstwa jest cienka, dlatego potrzebne jest wykonanie jeszcze jednej fotolitografii. Tym razem pozostały rezyst nie odzwierciedla kształtu całej sondy, a jedynie jej części, która ma być jej podstawą. Kolejne galwaniczne osadzanie metalu, formuje podstawę sondy. Ostatnim etapem sposobu według wynalazku jest usunięcie zbędnego materiału, czyli form z rezystu wykonanych w etapach b) oraz e) oraz podłoża przygotowanego w etapie a). Korzystnym jest zastosowanie chemicznego trawienia. Po tym etapie pozostaje jedynie metalowa sonda pomiarowa gotowa do użycia w mikroskopach sił atomowych.

Przedmiotowy wynalazek dostarcza wielu korzyści. W szczególności korzystnym skutkiem omawianego wynalazku jest dostarczenie na rynek metalowych sond do mikroskopów sił atomowych, dzięki którym możliwe będzie podniesienie poziomu badań materiałowych. Dzięki zastosowaniu sond w całości wykonanych z metalu, zamiast pokrywanych metalem, podniesie się jakość pomiarów właściwości elektrycznych i magnetycznych powierzchni. Zastosowanie różnych metali umożliwi wykonywanie dokładniejszych badań współczynnika tarcia w nanoskali w różnych parach trących.

Wynalazek umożliwia zastosowanie różnych metali, dzięki którym sondy wytwarzane sposobem w wynalazku mogą być zastosowane w wielu rodzajach badań. Ponadto sposób według wynalazku umożliwia jednoczesne wytwarzanie wielu sond (nawet kilkudziesięciu) na jednym podłożu (np. jednej płytce miedzianej).

Wynalazek został przedstawiony na Rysunku na którym, fig. 1 przedstawia przekrój poprzeczny sondy wykonywanej sposobem według wynalazku wzdłuż jej osi symetrii na etapie wykonywania wgłębienia w metalowym podłożu z zastosowaniem wgłębniaka – etap c) sposobu; fig. 2 przedstawia przekrój poprzeczny sondy wykonywanej sposobem według wynalazku wzdłuż jej osi symetrii po przeprowadzeniu etapu d) sposobu, tj. galwanicznego osadzenia metalu na sondy w formie z rezystu do fotolitografii wykonanej w etapie b); fig. 3 przedstawia przekrój poprzeczny sondy wykonywanej sposobem według wynalazku wzdłuż jej osi symetrii po przeprowadzeniu etapu f) – tj. galwanicznego osadzenia metalu na sondy w formie z rezystu do fotolitografii wykonanej w etapie e); fig. 4 przedstawia fragment niklowej sondy wykonanej sposobem według wynalazku; fig. 5 przedstawia widok ostrza niklowej sondy wykonanej sposobem według wynalazku; fig. 6 przedstawia porównanie komercyjnej sondy krzemowej

z sondą niklową wykonaną według wynalazku, gdzie A) przedstawia analizę tarcia dla sondy komercyjnej, B) przedstawia analizę tarcia dla sondy według wynalazku, C) przedstawia obraz próbki kalibracyjnej w trybie kontaktowym dla sondy komercyjnej, D) przedstawia obraz próbki kalibracyjnej w trybie kontaktowym dla sondy według wynalazku, E) przedstawia obraz próbki kalibracyjnej w trybie kontaktu przerywanego dla sondy komercyjnej, F) przedstawia obraz próbki kalibracyjnej w trybie kontaktu przerywanego dla sondy według wynalazku.

Przykłady realizacji wynalazku.

Wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład 1

Sposób wykonania sondy z niklu na podłożu miedzianym.

W tym przykładzie wykonania podłoże 1 stanowi miedziana blacha o czystości technicznej. Podłoże można również wykonać z innego materiału, na przykład z aluminium.

W pierwszym etapie miedziana blacha o technicznej czystości została wypolerowana. Następnie na metalowe podłoże 1 nakładana jest pierwsza forma z rezystu 2. W tym przykładzie wykonania pierwszą formę z rezystu 2 wykonano metodą fotolitografii wykorzystując fotorezyst negatywowy AZ 125nXT. Przy czym pierwsza forma z rezystu 2, po rozwirowaniu z prędkością 5000 obr/min miała grubość 12 mikrometrów. Utwardzona została przez naświetlenie światłem UV przez fotomaskę odwzorowującą kształt podstawy i belki sondy.

Następnie wykonuje się co najmniej jedno wgłębienie tworzące ostrze co najmniej jednej wytwarzanej sondy (jak pokazano na fig. 1). Wgłębienie wykonuje się tyle ile jest wytwarzanych sond. Ujawniony sposób pozwala na jednoczesne wytworzenie kilkudziesięciu sond na jednej płytce na raz.

W tym przykładzie wykonania wytwarzana jest pojedyncza sonda, a zatem wykonywane jest jedno wgłębienie.

Przy czym, wspomniane wgłębienie tworzące ostrze sondy może być wykonane poprzez wykonanie odcisku wgłębniakiem 3 o zdefiniowanym kształcie, na przykład z wykorzystaniem twardościomierza (indentera) z wgłębniakiem Vickersa lub obróbką ubytkową. W tym przykładzie wykonania wgłębienie tworzące ostrze wykonano twardościomierzem z wgłębniakiem Vickersa.

Następnie na odsłonięte miejsce galwanicznie osadzany jest metal sondy 4 (fig. 2), dzięki temu powstaje ostrze i belka pomiarowa.

Stosując powszechnie znane metody galwaniczne można uzyskać sondy z wielu metali, na przykład z niklu, kobaltu, chromu. W tym przykładzie wykonania do osadzenia niklu wykorzystano kąpiel Wattsa, czyli wodny roztwór siarczynu niklu (300 g/l), chlorku niklu (45 g/l) i kwasu borowego (45 g/l). Podłoże 1 podłączono jako anodę, a jako katodę wykorzystano pręt z czystego technicznie niklu. Temperatura roztworu wynosiła 60°C, pH wynosiło 4, mieszano go z prędkością 200 obr/min, a gęstość prądu wynosiła 1,8 A/dm². Grubość pierwszej osadzonej warstwy 4 wynosiła 10 µm po 15 minutach.

Następnie nakładana jest warstwa drugiej formy z rezystu 5. Przy czym, druga forma z rezystu 5 została wykonana metodą fotolitografii wykorzystując fotorezyst negatywowy AZ 125nXT, gdzie grubość warstwy wynosiła 100 µm po rozwirowaniu z prędkością 800 obr/min. Utwardzona została przez naświetlenie światłem UV przez fotomaskę odwzorowującą jedynie kształt podstawy sondy.

Kolejnym etapem było osadzenie kolejnej warstwy metalu 6 w formie z rezystu stosując powszechne metody galwaniczne. Podobnie jak w przypadku warstwy 4, tym przykładzie wykonania do osadzenia warstwy 6 niklu wykorzystano kąpiel Wattsa. Podłoże 1 podłączono jako anodę, a jako katodę wykorzystano pręt z czystego technicznie niklu. Temperatura roztworu wynosiła 60°C, pH wynosiło 4, mieszano go z prędkością 200 obr/min, a gęstość prądu wynosiła 1,8 A/dm². Przy czym, warstwę metalu 6 osadzano przez 120 minut do grubości 80 µm. Osadzona w tym etapie warstwa metalu 6 stanowi podstawę sondy (fig. 3).

Ostatnim, etapem sposobu według wynalazku jest usunięcie zbędnego materiału, czyli form z rezystu 2 i 5 wykonanych w poprzednich etapach oraz przygotowanego podłoża 1. Korzystnym jest zastosowanie chemicznego trawienia. W tym przykładzie wykonania formy z rezystu 2 i 5 usunięto w handlowym rozpuszczalniku TechniStrip P1316, natomiast podłoże usunięto trawiąc je w roztworze nadtlenu wodoru (3%) oraz kwasu octowego (10%).

Przykład 2

Sposób wykonania wielu sond jednocześnie z zastosowaniem jednej płytki stanowiącej podłoże 1. W tym przykładzie wykonania wytwarzane jest jednocześnie 20 sond.

Sposób postępowania pozostaje jak w przykładzie 1 z tym, że maska przez którą naświetlany jest rezyst odwzorowuje kształt wielu sond pomiarowych oraz dodatkowej struktury łączącej sondy.

Różnice mogą obejmować zmianę kształtu i rozmiaru podłoża. Na etapie wykonania wgłębienia w podłożu 1, wykonywane jest 20 wgłębień przeznaczonych na ostrza 20 wytwarzanych sond.

Usunięcie struktury łączącej nie jest konieczne, ponieważ podtrzymuje ona wykonane sondy oraz utrzymuje je razem, co ułatwia operowanie i przenoszenie.

Natomiast pojedynczą sondę można oddzielić od pozostałych poprzez jej wyłamywanie, wrywanie, wycinanie lub zastosowanie dowolnego innego sposobu rozdzielania.

Przykład 3

Porównanie komercyjnej sondy krzemowej z sondą niklową wykonaną według przykładu 1.

Sondę wykonaną sposobem według przykładu 1 (fig. 4–5) zamontowano w mikroskopie sił atomowych i dokonano pomiarów topografii powierzchni próbki kalibracyjnej oraz tarcia. Następnie analogicznie dokonano pomiarów topografii powierzchni próbki kalibracyjnej oraz tarcia przy użyciu komercyjnej sondy krzemowej. Wyniki przedstawiono na fig. 6. Z analizy przedstawionej na fig. 6 wynika, że metalowa sonda wykonana sposobem według wynalazku może być z powodzeniem stosowana w mikroskopii sił atomowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sondy pomiarowej do mikroskopu sił atomowych, **znamienny tym**, że składa się z kolejno następujących etapów:
 - a) dostarcza się metalowe podłoże (1);
 - b) na metalowe podłoże nakłada się pierwszą warstwę formy z rezystu do fotolitografii (2) definiującą kontur kształtu belki co najmniej jednej pomiarowej sondy;
 - c) w metalowym podłożu (1) wykonuje się co najmniej jedno wgłębienie, które stanowi formę na ostrze co najmniej jednej sondy, przy czym do wykonania wgłębienia (3) w podłożu stosuje się wciskany wgłębnik o zdefiniowanym kształcie lub wgłębienie wykonuje się poprzez obróbkę ubytkową, przy czym wgłębienie wykonuje się w miejscu nie zakrytym przez formę wykonaną w etapie b), w obrębie belki pomiarowej co najmniej jednej sondy;
 - d) galwaniczne osadza się w formie z rezystu do fotolitografii wykonanej w etapie b), pierwszą warstwę z metalu (4) wybranego z niklu, kobaltu, chromu lub ich mieszanin przez co powstaje ostrze pomiarowe i belka pomiarowa co najmniej jednej sondy;
 - e) wykonuje się drugą warstwę formy z rezystu do fotolitografii (5) definiującą kontur kształtu podstawy co najmniej jednej sondy;
 - f) w formie z rezystu do fotolitografii wykonanej w etapie e), galwaniczne osadza się drugą warstwę metalu (6) wybranego z niklu, kobaltu, chromu lub ich stopów przez co powstaje podstawa co najmniej jednej sondy;
 - g) chemiczne usuwa się formy z rezystu (2, 5) oraz podłoże.
2. Sposób wytwarzania sondy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chemiczne usunięcie form z rezystu (2, 5) oraz podłoża w etapie g) odbywa się poprzez trawienie chemiczne.
3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że wykonywana w etapie b) pierwsza warstwa formy z rezystu do fotolitografii (2) definiuje kontur kształtu belki oraz dodatkowej struktury łączącej co najmniej dwie wytwarzane sondy pomiarowe.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że obejmuje wytworzenie co najmniej dwóch sond połączonych strukturą łączącą, przy czym po etapie g) ponadto następuje dodatkowy etap h), w którym pojedynczą sondę oddziela się od pozostałych wytworzonych sond poprzez jej wyłamywanie, wrywanie, wycinanie lub zastosowanie dowolnego innego sposobu rozdzielania.
5. Sposób według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń od 1 do 4, **znamienny tym**, że w etapie b) pierwszą warstwę formy z rezystu do fotolitografii (2) wykonuje się poprzez utwardzenie przez naświetlenie światłem UV przez fotomaskę odwzorowującą kontur kształtu podstawy i belki sondy, oraz w etapie e) drugą warstwę formy z rezystu do fotolitografii (5) wykonuje się poprzez utwardzenie przez naświetlenie światłem UV przez fotomaskę odwzorowującą kontur kształtu podstawy sondy.

Rysunki

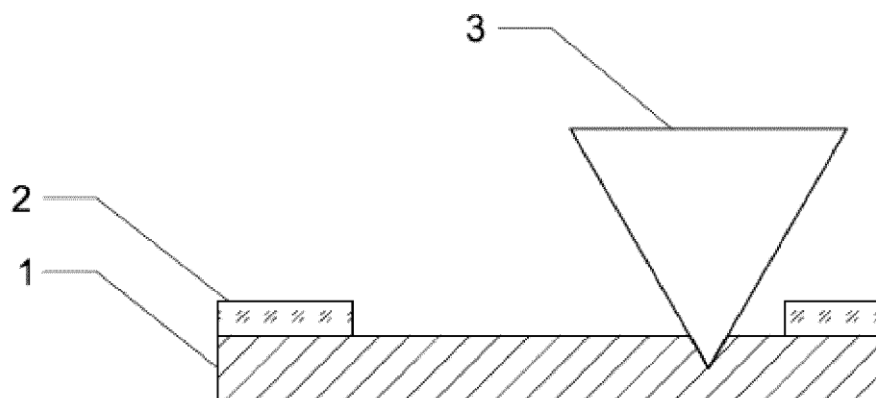


Fig. 1

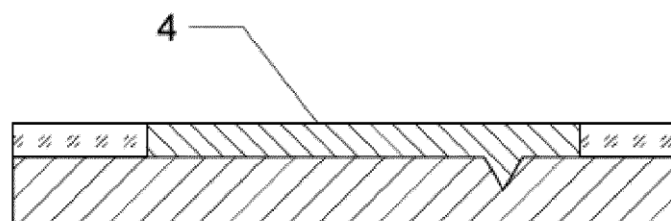


Fig. 2

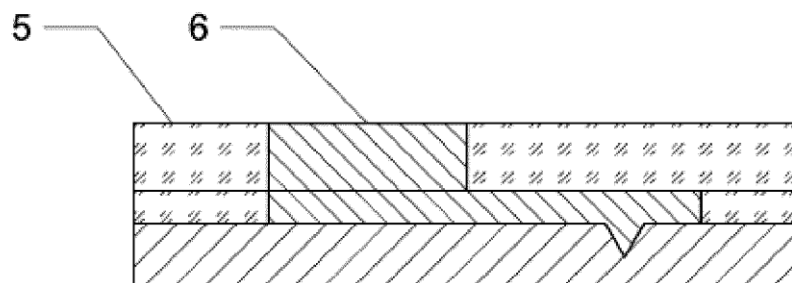


Fig. 3

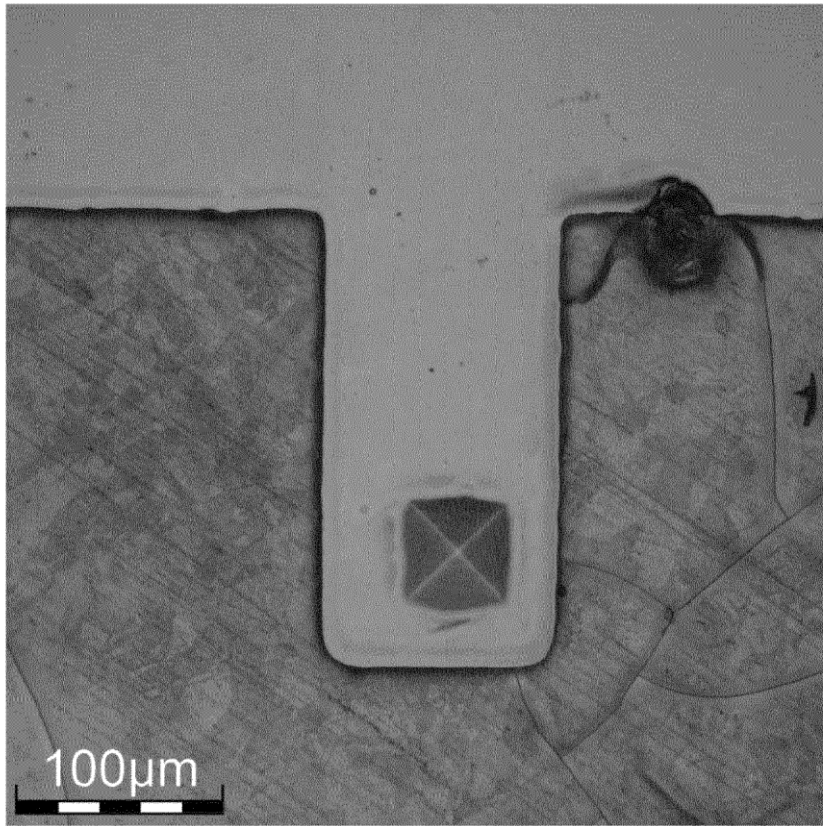


Fig. 4

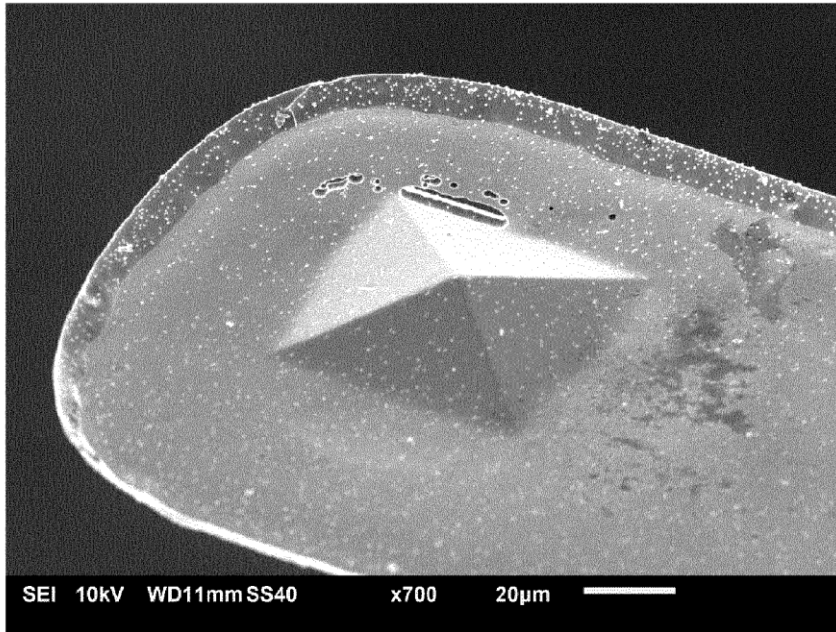


Fig. 5

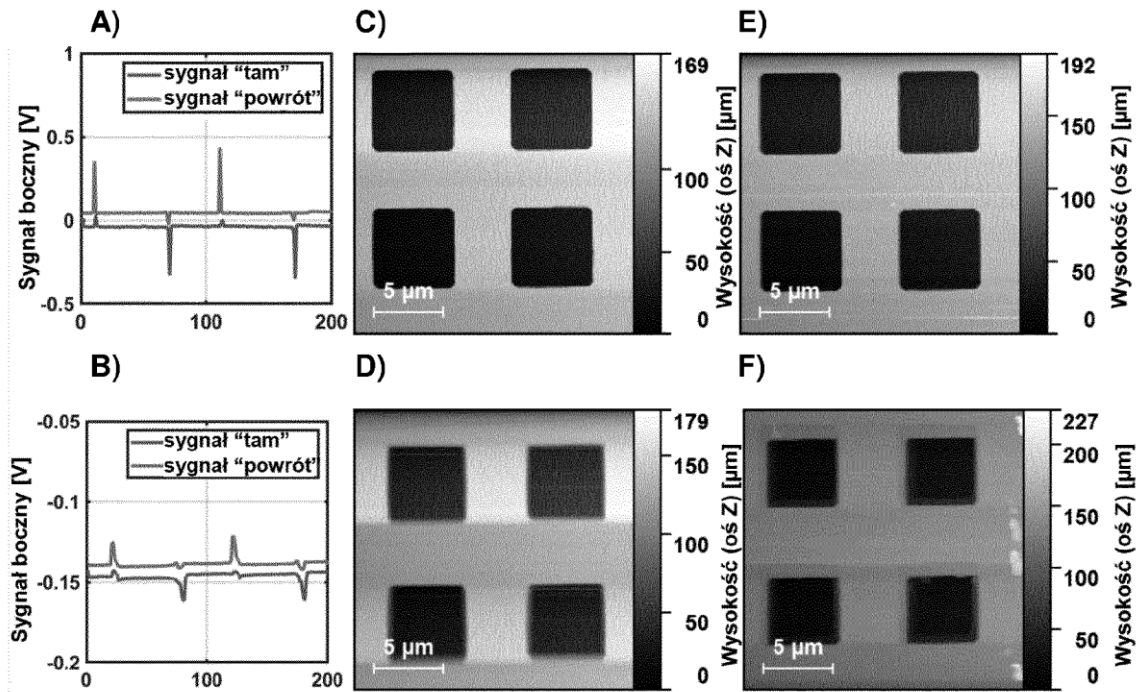


Fig. 6