



Doctoral Thesis

Large-scale imprinting of silver submicrometer structures and studies of their optical and mechanical properties

Author(s):

Buzzi, Stefano

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005813582> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 18338

Large-scale imprinting of silver submicrometer structures and studies of their optical and mechanical properties

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

STEFANO BUZZI

Dipl. Ing. ETH

Born June 19th, 1979

citizen of Porza TI

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jörg F. Löffler, examiner

Prof. Dr. Ralph Spolenak, co-examiner

Prof. Dr. Cynthia A. Volkert, co-examiner

2009

Summary

In this thesis project the imprinting (embossing) technique is studied in detail and pushed towards its limits in terms of small size and high aspect ratio. The process itself is not complicated: it involves compressing a ductile metal against a structured rigid mold, which results in the reproduction of the corresponding topography into the metallic surface by means of plastic deformation. The study focuses mainly on silver, and secondly on gold, motivated by the innovative optical effects which can be obtained with the combination of metallic and dielectric subwavelength structures. Silver and gold are the best candidates for such applications because they are the metals with the lowest light absorption. Since they also possess outstanding malleability, a microfabrication technique based on forming appears particularly attractive and with great potential for success.

A process for silver and gold imprinting has thus been established which solves several technological challenges and reliably produces structures of dimensions down to 130 nm and aspect ratios of up to 13, with excellent uniformity over extended areas. Increased formability is obtained by imprinting at a temperature above the metal recrystallization temperature, enabling application of relatively mild forming conditions. These in turn make possible the use of molds consisting of uncoated, easily-microstructured silicon wafers, which show no wear and do not break during the imprinting process despite the material's brittleness, even where there are deep grooves or considerable porosity.

The imprinting process makes possible not only rapid production of large quantities of freestanding silver and gold submicrometer structures, but also metallization of deep trenches in a structured dielectric. This approach has been applied to fabricate a two-dimensional Si–Ag photonic crystal consisting of periodic silver nanopillars embedded in a silicon wafer. The quality and uniformity of the structures is confirmed by the angle-resolved reflectance of these composites in the near infrared, which shows strong resonances due to the interaction of light with the periodic subwavelength structures.

The development of this forming process is also a great opportunity to study the deformation mechanisms in ductile metals at the submicrometer scale, together with

the related size effects. These investigations focus in particular on the mechanical response of imprinted micro- and submicrometer silver pillars subjected to uniaxial compression. The results partially confirm literature observations concerning pillars prepared by focused-ion beam milling, verifying that the size effects noted in those samples are not just artifacts generated by ion-induced surface damage. In submicrometer pillars, strength is in fact seen to scale in a manner inversely proportional to the diameter. The deformation is very inhomogeneous, generally occurring with ample, localized strain bursts. Polycrystalline pillars larger than 1 μm instead show a nearly constant strength and homogeneous deformation. In addition to dislocation slip, twinning and slip on preexisting twin boundaries are also observed to play a significant role in deformation, a consequence of the low stacking fault energy of silver.

The imprinting process developed in this thesis therefore provides a competitive method both for metalizing high-aspect-ratio holes and for producing high-strength metallic micro- and nanoparts. While the metallization of high-aspect-ratio holes may find wide application in future optical and electronic devices, the production of high-strength metallic micro- and nanoparts is expected to increase in application in the rapidly-expanding field of microelectromechanical systems (MEMS).

Riassunto

In questa tesi la tecnica dell'imprinting (goffratura) è studiata in dettaglio e spinta verso i suoi limiti per quanto concerne dimensioni e aspect ratio (rapporto tra altezza e diametro). Il processo in sé non è complicato: consiste nel premere un metallo malleabile contro uno stampo strutturato rigido, cosicché la corrispondente struttura viene trasferita nella superficie metallica tramite deformazione plastica. Lo studio focalizza essenzialmente sull'argento, e secondariamente sull'oro; la scelta è motivata dalle innovative proprietà ottiche che possono esser ottenute combinando strutture di materiali metallici e dielettrici dalle dimensioni comparabili alla lunghezza d'onda della radiazione. Argento e oro sono i candidati più idonei per tali applicazioni in quanto sono i metalli che posseggono il minor assorbimento di luce. Il fatto che essi posseggano pure un'eccezionale malleabilità rende una tecnica di micro fabbricazione basata sulla deformazione plastica particolarmente attrattiva e con grande potenziale di successo.

Un procedimento per l'imprinting di argento ed oro è così stato sviluppato, superando varie sfide tecnologiche e permettendo una produzione riproducibile di strutture dalle dimensioni minime di 130 nm e dall'aspect ratio fino a 13, con un'uniformità eccellente su estese aree. Una formabilità migliorata è ottenuta lavorando ad una temperatura superiore alla temperatura di ricristallizzazione, permettendo in tal modo l'utilizzo di una pressione relativamente contenuta. Questa ha dal canto suo reso possibile l'uso di stampi costituiti da dischi standard (wafers) di silicio non rivestiti, che possono esser facilmente microstrutturati; questi non mostrano usura né si rompono durante il processo di imprinting nonostante la fragilità del materiale, nemmeno nel caso di profondi tagli o di abbondante porosità.

Il processo di imprinting non solo permette la rapida produzione di grandi quantità di strutture submicrometriche di oro e argento free-standing, ma pure la metallizzazione di profondi intagli in un dielettrico strutturato. Questo approccio è stato utilizzato per la produzione di cristalli fotonici bidimensionali Si-Ag, che consistono in nanocolonne d'argento distribuite periodicamente in un disco di silicio. La qualità e regolarità delle strutture è confermata dalla riflettanza di questi compositi

misurata nel vicino infrarosso in funzione dell'angolo d'incidenza della luce, che mostra marcate risonanze dovute all'interazione della luce con le strutture periodiche.

Lo sviluppo del processo di imprinting è al tempo stesso un'ottima opportunità per studiare i meccanismi di deformazione nei metalli duttili a dimensioni submicrometriche, in combinazione con gli effetti di scala ad essi legati. Questa ricerca focalizza in modo particolare sulla risposta meccanica di strutture micro- e submicrometriche quando vengono sottoposte a compressione uniassiale. I risultati confermano parzialmente le osservazioni della letteratura concernenti colonne preparate tramite bombardamento tramite un fascio ionico focalizzato (FIB), verificando che gli effetti di scala non sono semplicemente degli artefatti prodotti dal danneggiamento della superficie causato dall'impatto degli ioni. In colonne submicrometriche la resistenza allo snervamento è in effetti risultata inversamente proporzionale al diametro. La deformazione è altamente disomogenea in quanto è caratterizzata da un andamento non continuo e seghettato, ed è generalmente localizzata. Colonne policristalline di diametro superiore al micron mostrano invece una resistenza pressoché indipendente dalle dimensioni e una deformazione omogenea. In aggiunta allo scorrimento di dislocazioni, anche la geminazione e lo scorrimento su bordi di geminato preesistenti svolgono un ruolo importante nella deformazione, in conseguenza della bassa energia dei difetti d'impilaggio nell'argento.

Il processo di imprinting sviluppato in questa tesi fornisce quindi un metodo competitivo sia per metallizzare buchi d'alta aspect ratio, sia per produrre micro- e nanocomponenti metalliche d'alta resistenza. Mentre la metallizzazione di buchi può trovare ampia applicazione in apparecchi ottici ed elettronici, la produzione di micro- e nanoparti di metallo può fornire una valida soluzione per la preparazione di sistemi micro-elettromeccanici (MEMS), un campo in rapida espansione.

Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit befasst sich mit einer detaillierten Untersuchung der Prägetechnik und deren Grenzen bezüglich Grösse und Achsenverhältnis. Der Prägeprozess an sich ist eine einfache Methode: ein duktiles Metall wird gegen eine starre, strukturierte Form gepresst, wobei durch plastische Verformung des Metalls die Oberflächentopographie der Form auf der Metalloberfläche als Relief reproduziert wird. Die Motivation für diese Studie liegt vor allem im Bereich neuartiger optischer Effekte, die durch Kombination von metallischen und dielektrischen Strukturen mit Dimensionen vergleichbar zur Wellenlänge der verwendeten Strahlung erzielt werden können. Als metallisches Material werden dabei vor allem Silber und im Weiteren auch Gold verwendet, da sich beide Metalle durch eine sehr geringe Lichtabsorption auszeichnen. Hinzu kommt eine ausserordentliche Formbarkeit dieser Metalle – eine für diese Mikrofabrikationstechnik vielversprechende Eigenschaft.

Ein Prägeverfahren für Silber und Gold wurde darauf hin entwickelt, das eine grosse Anzahl von technologischen Herausforderungen bewältigt und mit welchem sehr homogene Strukturen bis zu Dimensionen von 130 nm und Achsenverhältnissen von bis zu 13 reproduzierbar hergestellt werden können. Erhöhte Verformbarkeit bei der Prägung kann dabei durch Prozesstemperaturen oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Metalls erreicht werden, was ein relativ sanftes Umformen ermöglicht. Dies erlaubt wiederum die Verwendung von Formen aus unbeschichteten, einfach strukturierbaren Siliziumscheiben, die trotz ihrer Sprödigkeit und selbst bei tiefen Furchen oder erheblicher Porosität beim Prägen weder Abnutzung zeigen, noch zu Bruch gehen.

Das Prägeverfahren erlaubt nicht nur die effiziente Herstellung von grossen Mengen von freistehenden Silber- und Goldstrukturen mit Dimensionen im unteren Mikrometerbereich, sondern auch eine Metallisierung von tiefen Furchen in strukturierten, dielektrischen Materialien. Diese Vorgehensweise wird angewendet, um zweidimensionale photonische Si–Ag Kristalle herzustellen, die eine periodische Anordnung von in einer Siliziumscheibe eingebetteten Silbersäulen aufweisen. Die Qualität und Gleichmässigkeit der Strukturen dieser Verbunde konnte durch winkelaufgelöste Reflexion im nahen Infrarotbereich bestätigt werden, welche

aufgrund der Wechselwirkung von Licht mit den periodischen Submikrometer-Strukturen starke Resonanzen zeigt.

Das hier entwickelte Formgebungsverfahren bietet zudem die Möglichkeit, Verformungsmechanismen von duktilen Metallen im unteren Mikrometerbereich mit den zugehörigen Grösseneffekten zu studieren. In diesem Projekt wurde dazu vor allem das mechanische Verhalten von geprägten Säulen im Mikrometerbereich oder kleiner unter einachsiger Kompression untersucht. Die Ergebnisse bestätigen teilweise jene in der Literatur geschilderten Beobachtungen an Säulen, die mittels fokussierter Ionenstrahlung hergestellt wurden. Damit konnte gezeigt werden, dass die Grösseneffekte, die in derartig hergestellten Säulen beobachtet wurden, keine durch den Ionenbeschuss hervorgerufenen Artefakte sind. In Submikrometer-Säulen zeigt die Festigkeit eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit vom Durchmesser. Die Verformung ist sehr inhomogen, was lokal vermehrt zu Verformungsspitzen führen kann. Polykristalline Säulen, die grösser als 1 μm sind, weisen dagegen eine fast grössenunabhängige Festigkeit und eine homogene Deformation auf. Es wurde festgestellt, dass zusätzlich zum Versetzungsgleiten auch Zwillingsbildung und Gleitung auf bereits existierenden Zwillingsgrenzen eine wichtige Rolle bei der Deformation spielen, was auf die tiefe Stapelfehlerenergie von Silber zurückzuführen ist.

Damit bietet das hier entwickelte Prägeverfahren eine wettbewerbsfähige Methode zur Metallisierung von Vertiefungen mit hohem Achsenverhältnis und für die Fabrikation hochfester metallischer Mikro- und Nanoteile. Während die Metallisierung von Vertiefungen mit hohem Achsenverhältnis breite Anwendung in optischen und elektronischen Bauteilen finden könnte, wird erwartet, dass die Fabrikation von hochfesten metallischen Mikro- und Nanoteilen im rasch wachsenden Gebiet der mikroelektromechanischen Systeme (MEMS) zu vermehrter Anwendung kommt.