

# Kapitel 2

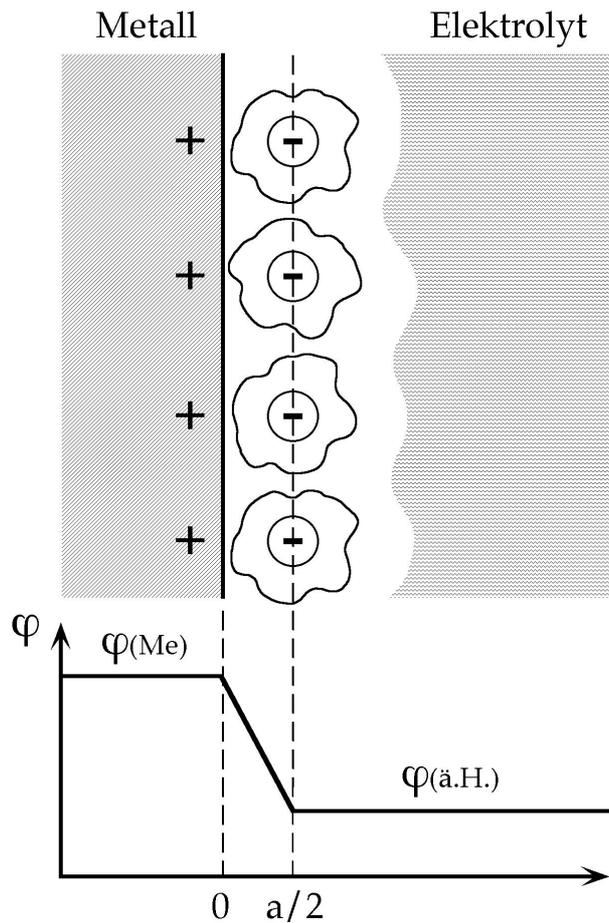
## Die Idee

Die Idee der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen besteht darin, elektrochemische Reaktionen direkt durch lokale Polarisierung der elektrochemischen Doppelschicht zu steuern. Da elektrochemische Reaktionsraten exponentiell vom Potentialabfall in der Doppelschicht abhängig sind, haben selbst moderate lokale Variationen der Doppelschichtspannung stark unterschiedliche Reaktionsraten zur Folge. Wie eine solche lokale Polarisierung erreicht werden kann, soll im folgenden erläutert werden.

### Die elektrochemische Doppelschicht

Entscheidend für elektrochemische Reaktionen sind die Prozesse an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Sobald eine Elektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten kommt, bildet sich an der Phasengrenze wegen der unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale eine Potentialdifferenz aus, und die sogenannte elektrochemische Doppelschicht entsteht (siehe Lehrbücher der Elektrochemie, z. B. [24], [25], [26], [27]). Sie besteht aus zwei parallelen Schichten mit entgegengesetzter, betragsmäßig gleich großer Ladung (Abbildung 2.1). Elektrolytseitig sind es Ionen und an der Elektrodenoberfläche ein Überschuss oder Defizit an Elektronen. Im einfachsten Fall sind die Ionen in dieser elektrochemischen Doppelschicht solvatisiert und rein elektrostatisch an die Elektrode gebunden. Der Abstand des Ladungsschwerpunkts der Io-

nen zur Oberfläche ist durch den Radius ( $a/2$ ) der Solvathülle gegeben. Er beträgt in wässrigen Elektrolyten typischerweise etwa  $3 \text{ \AA}$  und definiert die sogenannte äußere Helmholtz-Fläche.



**Abbildung 2.1:** Modell der elektrochemischen Doppelschicht und Potentialverlauf an der Grenzfläche Metallelektrode/Elektrolyt. Durch den Ladungsschwerpunkt der solvatisierten Ionen verläuft die äußere Helmholtz-Fläche (ä. H.).

In Abwesenheit von Elektrodenreaktionen kann die Helmholtz-Doppelschicht als Plattenkondensator mit extrem kleinem Plattenabstand betrachtet werden. Die Kapazität ist entsprechend groß und liegt bei glatten

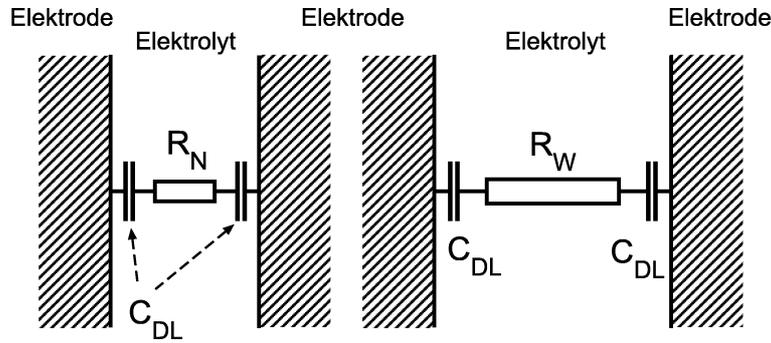
---

Metalloberflächen je nach Metallart, Lösungszusammensetzung, Ionenstärke, Temperatur und Elektrodenpotential zwischen etwa 5 und 50  $\mu\text{F}$  pro  $\text{cm}^2$  Elektrodenoberfläche [25], [28]. In dieser Näherung ist der Potentialverlauf in der Doppelschicht linear. Durch eine von außen angelegte Gleichspannung wird die Aufladung erhöht, erniedrigt oder wechselt das Vorzeichen. Das elektrische Potential ändert sich dabei im Bereich zwischen Elektrodenoberfläche und äußerer Helmholtz-Fläche (d.h. über Abstände von wenigen Ångström) um einige Hundert Millivolt. Dies entspricht Feldstärken in einer Größenordnung von  $10^9$  V/m.

Eine genauere Beschreibung der Phasengrenze findet durch das Gouy-Chapman-Stern-Modell statt, in dem die Änderung der Ionenkonzentrationen vor der Elektrode berücksichtigt wird [29]. So schließt sich in verdünnten Elektrolyten an die Helmholtz- (oder starre) Doppelschicht noch die sogenannte diffuse Doppelschicht mit einer Dicke bis zu mehreren 10 nm an, da die Wärmebewegung die starre Struktur der ionischen Überschussladungen zur Auflösung treibt. Außerdem kommt es auch zu spezifischer Adsorption von Ionen an der Elektrodenoberfläche. Die Ionen streifen dabei ihre Solvathülle ab, so daß der Ladungsschwerpunkt an der Grenzfläche verschoben wird. Diese Phänomene spielen aber in den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten nur eine untergeordnete Rolle.

### **Einfluß kurzer Pulse auf die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht**

Vernachlässigt man zunächst elektrochemische Reaktionen, so kann für zwei Elektroden, die in einen Elektrolyten tauchen, eine Ersatzschaltung angenommen werden, wie sie in Abbildung 2.2 skizziert ist: Die elektrochemischen Doppelschichten an den Elektrodenoberflächen sind durch Kondensatoren der Kapazität  $C_{DL}$  (die Abkürzung DL steht für *double layer*) und der Elektrolyt durch einen Widerstand  $R$  repräsentiert, dessen Größe vom Elektrodenabstand abhängt. Beim Anlegen einer Spannung zwischen den beiden



**Abbildung 2.2:** Schema einer elektrochemischen Zelle. Der Elektrolyt ist durch Widerstände repräsentiert, deren Größe vom Strompfad zwischen den Elektroden abhängt: Bei naher Entfernung ist der Widerstand klein ( $R_N$ ), bei weiter Entfernung groß ( $R_W$ ). Die elektrochemischen Doppelschichten werden als Kondensatoren der Kapazität  $C_{DL}$  behandelt.

Elektroden werden die Doppelschichtkondensatoren über den Elektrolytwiderstand aufgeladen.

Falls zum Zeitpunkt  $t = 0$  ein Potentialsprung auf die Spannung  $U_0$  stattfindet, folgt die Ladung von Kondensatoren über einen Widerstand einem exponentiellen Zeitgesetz:

$$U_C = U_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad , \quad (2.1)$$

mit  $U_C$  Spannung am Kondensator,  $U_0$  angelegte Spannung,  $t$  Zeit,  $\tau$  Ladezeitkonstante. In Graph 2.3 sind Ladekurven für Kondensatoren mit unterschiedlichen Zeitkonstanten als Funktion der Spannung über der Zeit aufgetragen. Für kleine Werte von  $t$  ist der Anstieg der Spannung nahezu linear.

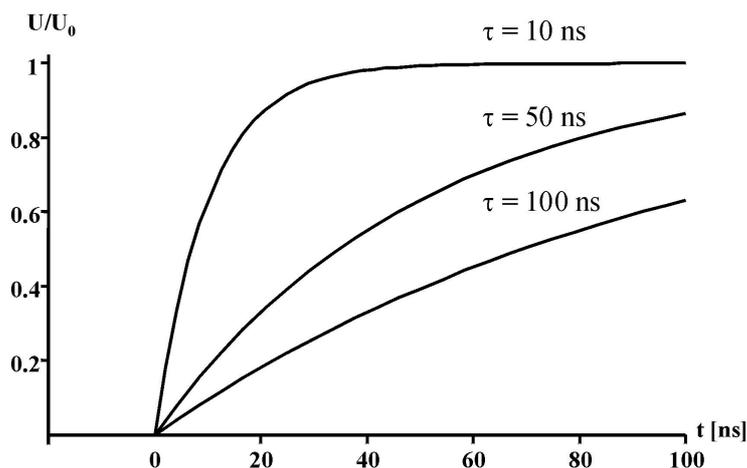
Die Ladezeitkonstante  $\tau$  ist das Produkt aus der Kapazität und dem Widerstand, über den der Kondensator umgeladen wird. Im Fall des elektrochemischen Systems sind das der Elektrolytwiderstand und die Doppelschichtkapazität, oder – unabhängig von der Elektrodengeometrie – der spezifische Elektrolytwiderstand  $\rho$  und die spezifische Doppelschichtkapazität  $c_{DL}$  bei einem Elektrodenabstand  $d$ .

---

Im eindimensionalen Fall planparalleler Elektroden gilt:

$$\tau = R_{\text{Elektrolyt}} \cdot C_{DL} = \rho \cdot c_{DL} \cdot d \quad . \quad (2.2)$$

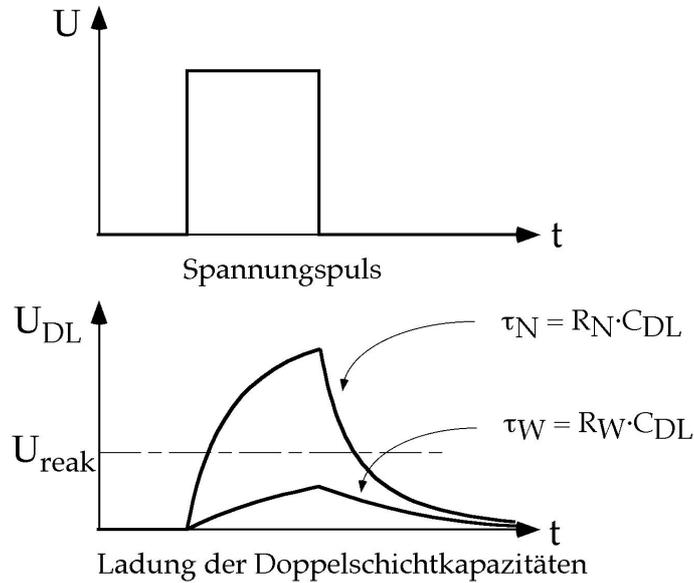
Die Größe des Elektrolytwiderstandes hängt annähernd linear von der Entfernung zwischen den Elektroden entlang dem Strompfad ab und ist bei naher Entfernung klein ( $R_N$ ), bei weiter Entfernung groß ( $R_W$ ). In Abbildung 2.2 ist die Länge des Strompfades, also auch der wirksame Elektrolytwiderstand, in den beiden Elektrodenanordnungen verschieden. Dadurch werden die Doppelschichten an den Elektrodenoberflächen unterschiedlich schnell umgeladen.



**Abbildung 2.3:** Ladekurven von Kondensatoren nach einem Potential sprung auf die Spannung  $U_0$ . Die Spannung  $U$  am Kondensator wächst nach einem exponentiellen Zeitgesetz mit der Zeitkonstanten  $\tau$ .

Das kann man zur Erzeugung unterschiedlicher Doppelschichtpotentiale ausnutzen. Dazu muß man die Spannung sehr schnell nach dem Einschalten wieder ausschalten und so die Umladung stoppen, bevor das Potential an den Kondensatoren den Maximalwert erreicht hat (siehe Abbildung 2.3). Das Verhalten von Kondensatoren während eines kurzen Spannungspulses

ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Die Spannung am Kondensator wächst mit der Zeitkonstanten  $\tau = R \cdot C$  an. Bei großem Widerstand (großem Abstand) ist die Aufladung langsam und bei kleinem Widerstand (kleinem Abstand) schnell. Der Maximalwert, den die Spannung in der Doppelschicht während eines Pulses mit einer Länge  $t_{Puls} \ll \tau$  erreicht, ist bei kleinerem Elektrodenabstand also viel größer.



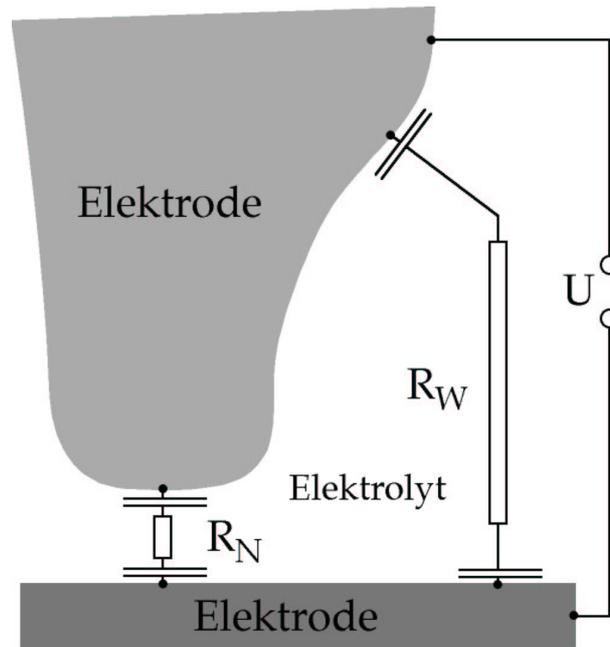
**Abbildung 2.4:** Umladung von Kondensatoren während eines kurzen Pulses. Die Spannung  $U_{DL}$  am Kondensator der Kapazität  $C_{DL}$  verändert sich bei kleinem Widerstand  $R_N$  schnell und bei großem Widerstand  $R_W$  langsam.

Diese unterschiedliche Umladung hat große Wirkung auf die elektrochemischen Reaktionen, denn die Raten elektrochemischer Reaktionen hängen exponentiell von der Umladung in der Doppelschicht ab. Diese Abhängigkeit der anodischen und kathodischen Reaktionsstromdichte vom Potential  $\phi$  in der Doppelschicht wird in der Butler-Volmer-Gleichung ausgedrückt:

$$i = i_0 \left( \exp \left( \frac{\alpha F}{RT} \phi \right) - \exp \left( -\frac{(1 - \alpha) F}{RT} \phi \right) \right) \quad , \quad (2.3)$$

mit  $i_0$  Austauschstromdichte,  $\alpha$  Durchtrittsfaktor,  $F$  Faraday-Konstante,

$R$  Gaskonstante,  $T$  Temperatur,  $\phi$  Potential. Sie gilt in Abwesenheit von Diffusions- und Reaktionshemmungen. Bei hohen Überspannungen, wie sie zur Materialbearbeitung angelegt werden, dominiert eine der beiden Teilstromdichten.



**Abbildung 2.5:** Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle mit unregelmäßig geformten Elektroden. Der wirksame Elektrolytwiderstand  $R$  für die Ladung der Doppelschichtkapazität  $C_{DL}$  ist proportional der Länge des Strompfades im Elektrolyten:  $R_N$  (naher Abstand)  $<$   $R_W$  (weiter Abstand).

Die exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Umladung bedeutet nun wegen des annähernd linearen Ladeverhaltens während kurzer Pulse ( $t_{Puls} \ll \tau$ ) auch eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand der Elektroden. Dies gilt natürlich nicht nur für planparallele Elektrodenanordnungen wie in Abbildung 2.2, sondern für beliebig geformte Werkzeugelektroden. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.5 skizziert: Die Länge des Strompfades durch den Elektrolyten bestimmt die Größe des Widerstandes, über den die Doppelschichtkondensatoren geladen werden. Wenn man ausreichend kurze

Pulse anlegt, gibt es Bereiche, wo Reaktion stattfindet, und von der zweiten Elektrode weiter entfernte Bereiche, wo keine merkliche Reaktion stattfindet. Eine elektrochemische Reaktion ist also während kurzer Pulse räumlich sehr scharf begrenzt, was die elektrochemische Bearbeitung im Mikrometermaßstab ermöglicht. Im Fall der Abbildung 2.5 wird beispielsweise nur direkt unter der spitzen Elektrode Material aufgelöst und ein scharfes Loch in die untere Elektrode geätzt.

### Abschätzung der räumlichen Auflösung

Was heißt nun aber ausreichend kurze Pulse, und welche räumliche Auflösung kann erreicht werden? Über die Ladezeitkonstante kann die zu erwartende Bearbeitungspräzision bzw. die hierfür benötigte Pulslänge abgeschätzt werden. Für die Ladezeitkonstante ergibt sich mit typischen Werten für den spezifischen Widerstand eines 0,1 M Elektrolyten ( $\text{HClO}_4$ )  $\rho = 30 \text{ } \Omega\text{cm}$  [28] und der Doppelschichtkapazität  $c = 10 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$  für den Abstand  $d$ :

$$\tau = R \cdot C = \rho \cdot c \cdot d \approx 30 \text{ } \Omega\text{cm} \cdot 10 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2 \cdot d \quad ,$$

$$\tau = 30 \text{ ns} \implies d = 1 \text{ } \mu\text{m} \quad .$$

Das bedeutet, daß bei Pulslängen von 30 ns nur bis zu einem Elektrodenabstand von 1  $\mu\text{m}$  signifikant umgeladen wird. Mit solchen Pulslängen sollte man also bei der Materialbearbeitung eine räumliche Auflösung von ungefähr 1  $\mu\text{m}$  erreichen können. Die Ortsauflösung sollte man noch weiter verbessern können durch kürzere Pulse und einen höheren Elektrolytwiderstand. Letzterer hängt annähernd linear von der Konzentration ab und wird für verdünntere Elektrolyten größer. Tatsächlich konnte experimentell eine Bearbeitungsgenauigkeit erzielt werden, die besser ist als 1  $\mu\text{m}$ , was in den folgenden Kapiteln demonstriert wird.

Schon die in diesem einfachen eindimensionalen Modell angenommene lineare Abnahme der Umladung mit der Entfernung von der zweiten Elektrode erklärt einen sehr starken Abfall der Reaktionsraten. Bei näherer Betrachtung geht in die räumliche Auflösung der Methode zusätzlich zur Pulslänge und

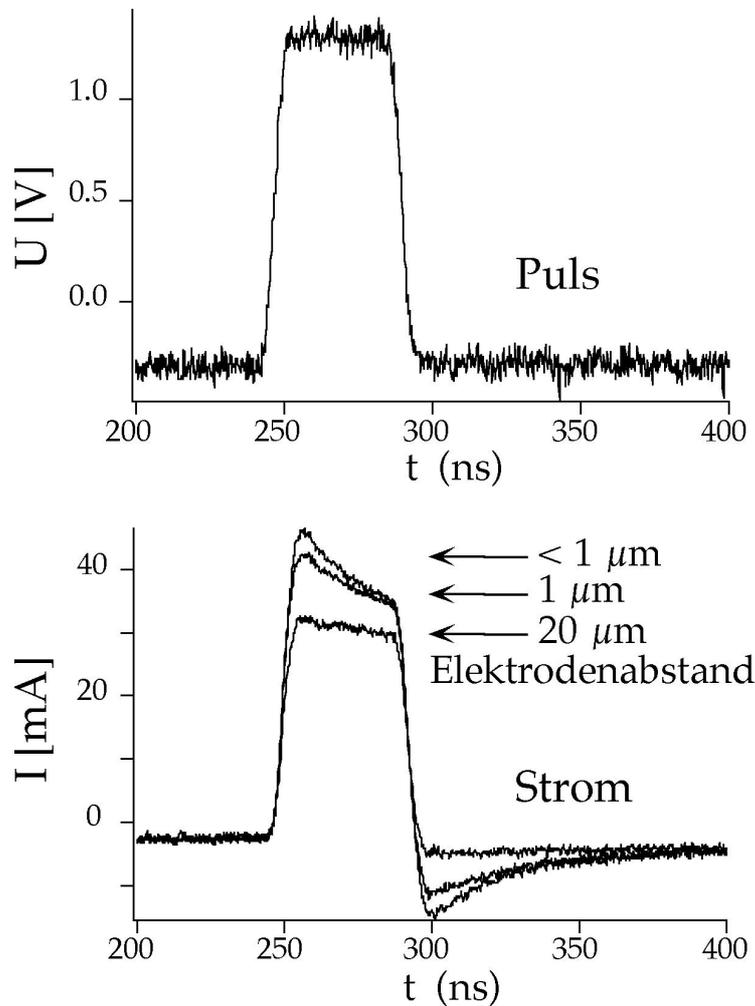
---

Elektrolytkonzentration auch die Pulshöhe, die Ätzdauer und die dreidimensionale Geometrie der Elektrodenanordnung ein. Eine genauere Berechnung (siehe Kapitel 7, Quantitative Untersuchungen) kommt zu einem Ergebnis in der gleichen Größenordnung. Zusätzlich spielen auch Diffusion und chemische Parameter wie die Ausbildung von Passivschichten eine Rolle.

### **Stromtransienten zwischen Elektroden in kleinem Abstand**

Durch Messung der Stromtransienten während eines Pulses zwischen zwei Elektroden in unterschiedlichem Abstand zueinander kann die oben abgeschätzte Größenordnung über den Zusammenhang von Pulslänge und Reichweite der Umladung direkt bestätigt werden. Abbildung 2.6 zeigt typische Stromtransienten beim Anlegen eines 50 ns langen Rechteckpulses (1,1 V) zwischen zwei Elektroden. Sie wurden in einem Aufbau ähnlich der Abb. 2.5 mit einer zylinderförmigen Elektrode (planpolierter 50  $\mu\text{m}$  Pt-Draht) über einem Kupferblech in 0,1 M  $\text{CuSO}_4$ /0,01 M  $\text{HClO}_4$  gemessen.

Bei Elektrodenabständen von 20  $\mu\text{m}$  werden die Doppelschichtkondensatoren während der kurzen Pulse nicht merklich umgeladen. Die angelegte Spannung fällt vollständig im Elektrolyten ab, so daß der Stromtransient rechteckförmig verläuft. Bei kleineren Abständen (1  $\mu\text{m}$ ) hingegen tritt eine Ladestromspitze auf. Sie weist auf die Umladung der Doppelschichten an den vordersten Bereichen der Draht-Elektrode und an dem direkt darunter liegenden Teil des Kupferblechs hin. Der zwischen diesen Elektrodenbereichen wirksame Elektrolytwiderstand ist so niedrig, daß sich dort eine Ladezeitkonstante von der Größenordnung der Pulslänge ergibt. Noch kleinere Abstände von wenigen 100 nm vergrößern diese Ladestromspitze weiter, erhöhen aber den Strom am Ende des Pulses nicht wesentlich, was auf die vollständige Umladung der vordersten Elektrodenbereiche hinweist. Die negative Ladestromspitze nach Ende des Pulses kommt zustande, weil sich die Doppelschichtkondensatoren beim Ausschalten des Pulses wieder entladen.



**Abbildung 2.6:** Einzelner Spannungspuls zwischen Werkstück- und Werkzeugelektrode und Stromtransienten für unterschiedliche Abstände zwischen den Elektroden. Bei kleinen Abständen weist eine Ladestromspitze auf die Umladung der Doppelschichtkapazität der vordersten Bereiche der Elektrode hin. Gemessen mit planpoliertem  $50 \mu\text{m}$  Pt-Draht und Kupferblech in einer Anordnung ähnlich der Abb. 2.5.

---

## Materialbearbeitung mit vielen Pulsen

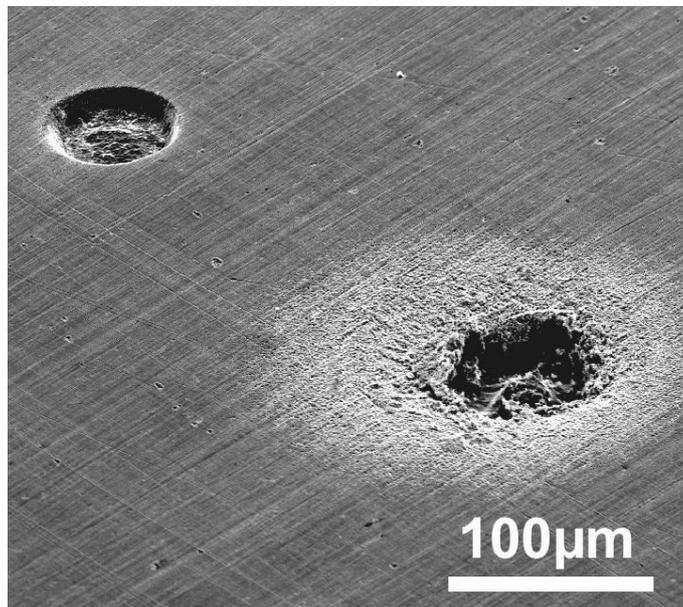
Zur elektrochemischen Materialbearbeitung reicht ein einzelner Spannungspuls nicht aus. Für ein sichtbares Ergebnis muß eine Folge von Pulsen die gewünschten Reaktionen hervorrufen. Dabei müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß beispielsweise beim lokalen Ätzen einmal aufgelöstes Material nicht wieder abgeschieden wird. Zusätzlich soll es auf den weiter entfernten Elektrodenoberflächen nicht zu ungewollten Reaktionen kommen. Erstens müssen dazu Werkzeug- und Werkstückelektrode auf einem geeigneten elektrochemischen Potential gehalten werden. Das kann durch potentiostatische Kontrolle geschehen, wie es in Kapitel 3 beschrieben wird. Zweitens muß die Folge der kurzen Spannungspulse eine geeignete Frequenz haben.

Insbesondere bei reversiblen Reaktionen ist es wichtig, daß zwischen den einzelnen Spannungspulsen ausreichend lange gewartet wird. Zwischen zwei positiven Spannungspulsen an der Oberfläche muß die gleiche Ladungsmenge, die während eines Pulses verschoben wird, wieder in umgekehrter Richtung fließen. (Die sehr kleinen Reaktionsströme können vernachlässigt werden.) Die Spannung an den Doppelschichtkondensatoren wird dabei negativ. Wählt man beispielsweise ein Puls-zu-Pause-Verhältnis von 1:10, beträgt diese negative Spannung ein Zehntel der positiven Pulsspannung. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Spannung ist die Auflösung während der Pulse viel stärker als die Abscheidung in den Pausen. Die Reaktion ist also stark asymmetrisch, und es kommt mit Hilfe des Pulsens zu einer Nettoauflösung von Material. Die gleiche Argumentation gilt natürlich umgekehrt für die gezielte elektrochemische Abscheidung von Mikrostrukturen mit kurzen negativen Spannungspulsen.

## Ätzen mit kurzen und langen Spannungspulsen

Abbildung 2.7 soll als Beispiel dienen, daß elektrochemische Reaktionen mit kurzen Spannungspulsen tatsächlich lokal geführt werden können und die oben abgeschätzte Größenordnung der Bearbeitungspräzision stimmt: In ein Kupferblech wurden mit einer dünnen Werkzeugelektrode (planpolierter

50  $\mu\text{m}$  Pt-Draht) zwei Löcher geätzt. Dazu wurde eine Folge von 1,5 V Pulsen positiv bezüglich des Kupferblechs angelegt (Puls-zu-Pause-Verhältnis 1:10). Mit 100 ns kurzen Pulsen ist ein Loch mit scharfen Kanten entstanden, das die Form der Werkzeugelektrode genau wiedergibt. Neben diesem Loch ist die Oberfläche des Blechs unverändert geblieben. Mit 5  $\mu\text{s}$  Pulsen hingegen ist jegliche Präzision verschwunden: Die Oberfläche des Blechs ist auf einem Bereich von über 100  $\mu\text{m}$  Radius aufgeraut.



**Abbildung 2.7:** Vergleich von zwei Löchern, die mit kurzen 100 ns Pulsen (links) bzw. langen 5  $\mu\text{s}$  Pulsen (rechts) in ein Kupferblech geätzt wurden. Werkzeug 50  $\mu\text{m}$  Pt-Draht, 1,5 V Pulse für 10 min.  $U_{WE}$  490 mV vs. Pt, Elektrolyt 0,1 M  $\text{HClO}_4$ /0,01 M  $\text{CuSO}_4$ .

Schon 5  $\mu\text{s}$  Pulse sind also für die Bearbeitung im Mikrometermaßstab wesentlich zu lang. Die laterale Auflösung wird hier wahrscheinlich im wesentlichen durch die Stromdichte bestimmt, die an den Kanten des Werkzeugs am höchsten ist. Damit sind die Bedingungen ähnlich wie bei der konventionellen elektrochemischen Materialbearbeitung, bei der mit Gleichspannung oder Millisekunden-Spannungspulsen gearbeitet wird.

---

Mit den oben angenommenen Werten für spezifische Doppelschichtkapazität und Elektrolytwiderstand läßt sich der Bereich um die Werkzeugelektrode abschätzen, in dem signifikant umgeladen wird: Bei  $5 \mu\text{s}$  Pulsen sind das  $200 \mu\text{m}$  und bei  $100 \text{ ns}$  Pulsen  $3 \mu\text{m}$ . Die erwartete Bearbeitungspräzision mit kurzen und langen Pulsen stimmt also gut mit dem Experiment überein.

