

**Grenzen und Möglichkeiten  
der elektrochemischen Mikrostrukturierung  
mit ultrakurzen Spannungspulsen**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Freien Universität Berlin  
Fachbereich Chemie, Biologie, Pharmazie

von  
Matthias Kock  
aus Berlin

2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2001 bis März 2004 unter Betreuung von Prof. Dr. Gerhard Ertl und Dr. habil. Rolf Schuster am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin angefertigt.

1. Gutachter:	Dr. habil. Rolf Schuster
2. Gutachter:	Prof. Dr. Helmut Baumgärtel
Tag der mündlichen Prüfung:	06.05.2004

## Kurzfassung

Eine treibende Kraft des technischen Fortschritts beispielsweise in der Biotechnologie, der Automobil- oder Computerindustrie ist die Möglichkeit der Herstellung von Mikro- bzw. Nanostrukturen. Die benötigte Materialvielfalt bedingt unterschiedliche Strukturierungsverfahren, die jedoch nicht immer optimale Ergebnisse liefern. Ein neues Verfahren mit einem großen Potential ist die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen, dessen Möglichkeiten und Grenzen in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Bei diesem Verfahren wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Ladezeit der elektrochemischen Doppelschichtbereiche von Werkzeug- und Werkstückelektrode bei einem Potentialpuls von deren Abstand im Elektrolyten abhängt. Durch die Anwendung von ultrakurzen Spannungspulsen in der Größenordnung von Nanosekunden erfolgt eine effektive Umladung der Doppelschichten nur in Bereichen, wo sich die beiden Elektroden in kleinem Abstand gegenüber stehen. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der elektrochemischen Reaktionsrate von der Höhe des Spannungsabfalls über der elektrochemischen Doppelschicht wird so die Auflösungsreaktion des Werkstückmaterials auf den Nahbereich des Spaltes zwischen den beiden Elektroden beschränkt.

In der vorliegenden Arbeit wird experimentell und theoretisch gezeigt, dass die Grenze der Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen bei ca. 10 nm liegt. Zur experimentellen Überprüfung bedarf es eines wohlüberlegten Designs des mechanischen aber auch des elektrischen Aufbaus, da bis zu 200 ps kurze Spannungspulse verwendet werden müssen. Gezeigt wird in Nickel eine Ortsauflösung von 40 nm, die in Gold auf ca. 20 nm verbessert werden konnte. Neben der in der Regel sequentiellen Strukturierung mittels einer feinen, zylindrischen Werkzeugelektrode wird zusätzlich die Abformung eines komplex geformten Werkzeuges in einem Arbeitsschritt demonstriert. Hierbei werden selbst 90 nm kleine Strukturdetails übertragen. Fragen nach der Diffusionsgeschwindigkeit von Reaktionsprodukten und -edukten im Elektrodenpalt, sowie nach der durch elektronische Limitierungen eingeschränkten Werkzeuggröße, werden anhand einiger Abschätzungen behandelt.

Am Beispiel des Edeltstahls werden unterschiedliche Ansätze zur Mikrostrukturierung passivierender Metalle gezeigt. Die Zerstörung der, einer Bearbeitung entgegenstehenden, passivierenden Oxidschicht ist durch einen aggressiven Halogenidelektrolyten möglich. Zusätzlich wird die lokalisierte elektrochemische Reduktion dieses Oxids durch Anwendung von ultrakurzen Spannungspulsen gezeigt. Mit einem neuartigen Target für ein Röntgenprojektionsmikroskop und mit einer Subwellenlängenstruktur, an welcher Oberflächenplasmonen als Photonen auskoppeln, werden zwei Anwendungen der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen vorgeführt.

## Abstract

The possibility of micro- and nanostructuring is a driving force of technical progress in biotechnology, automotive- and computer industries. The variety of materials in these applications demands different methods of structuring, which do not always provide optimal results. Electrochemical microstructuring with ultrashort voltage pulses is a new technique, the possibilities and limitations of which will be investigated in this thesis. The method is based on the fact that when a potential pulse is applied, the charging time of the electrochemical double layer regions of tool and workpiece depends on their distance in the electrolyte. Through application of ultrashort voltage pulses, in the range of nanoseconds, effective charging of the double layers will only appear in regions of tool and workpiece in close proximity to each other. Due to the exponential dependence of electrochemical reaction rates on the potential drop in the double layer, occurring reactions are sharply confined to those charged regions.

In this thesis it will be shown experimentally and theoretically that a spatial resolution of approximately 10 nm can be achieved by the electrochemical microstructuring with ultrashort voltage pulses. The experimental verification demands a well designed mechanical as well as electrical setup, which can handle the 200 ps voltage pulses, necessary to achieve such spatial resolution. A spatial resolution of 40 nm was experimentally achieved in nickel, and could be improved to 20 nm in gold. In addition to a normally employed sequential structuring by a small cylindrical tool, single-step processing of a complex patterned tool is demonstrated. This even allowed copying of small details in the order of 90 nm. Estimations of the transport of reaction products and educts by diffusion in the electrode gap were made. The maximum size of the tool due to basic electronic limitations was also estimated.

In the example of stainless steel, different approaches for microstructuring of passivating metals will be shown. A formation of the passivating oxide layer, which inhibits the machining, can be prevented with an aggressive halogenide electrolyte. Furthermore, the local electrochemical reduction of the oxide by application of short voltage pulses will be presented. A new target for an x-ray projection microscope and a subwavelength structure, for coupling surface plasmons to radiation, are shown as two applications of the electrochemical microstructuring of ultrashort voltage pulses.

## Veröffentlichungen

**“Electrochemical micromachining with ultrashort voltage pulses – a versatile method with lithographical precision”**, M. Kock, V. Kirchner und R. Schuster, *Electrochimica Acta* **48** (2003) 3213–3219.

**“Single-step electrochemical machining of complex nanostructures with ultrashort voltage pulses”**, A. L. Trimmer, J. L. Hudson, M. Kock und R. Schuster, *Applied Physics Letters* **82** (2003) 3327–3329.

**“Electrochemical micromachining of stainless steel by ultrashort voltage pulses”**, L. Cagnon, V. Kirchner, M. Kock, R. Schuster, G. Ertl, W. T. Gmelin und H. Kück, *Zeitschrift für Physikalische Chemie – International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **217** (2003) 299–313.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Methode</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelle Umsetzung</b>	<b>17</b>
3.1	Aufbau . . . . .	17
3.1.1	Mechanischer Aufbau . . . . .	17
3.1.2	Elektrischer Aufbau . . . . .	20
3.2	Werkzeugelektroden . . . . .	25
3.2.1	Zylindrische Werkzeuge . . . . .	25
3.2.2	Konische Werkzeuge . . . . .	26
3.2.3	Elektrische Isolation . . . . .	28
3.3	Probenpräparation . . . . .	28
3.4	Durchführung . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Wahl der elektrochemischen Parameter zur Mikrostrukturierung</b>	<b>31</b>
4.1	Anforderungen an ein ideales Material/Elektrolyt-System zur elektrochemischen Mikrostrukturierung . . . . .	31
4.2	Wahl der elektrochemischen Parameter am System Nickel/HCl . . . . .	32
4.2.1	Parameterwahl am System Ni/HCl . . . . .	34
4.3	Gegenreaktion der Metallauflösung . . . . .	35
4.3.1	Globale Gegenreaktion . . . . .	36
4.3.2	Lokale Gegenreaktion . . . . .	38
4.4	Parameterwahl am System Gold/Chlorid . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Grenzen der Ortsauflösung</b>	<b>41</b>
5.1	Was bestimmt die Ortsauflösung und ihre Grenzen? . . . . .	41

5.2	Die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht . . . . .	43
5.3	Verarmung des Elektrolyten an Ionen während der Doppelschicht-Umladung	44
5.4	Ortsauflösung bei Pulslängen $t_p > 2 \text{ ns}$ . . . . .	47
5.5	Die 5. Elektrode . . . . .	49
5.6	Experimentelle Grenzen der Ortsauflösung . . . . .	51
5.6.1	Nickel . . . . .	51
5.6.2	Gold . . . . .	52
5.7	Zusammenfassung . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Abformung komplexer Werkzeugelektroden</b>	<b>55</b>
6.1	Strukturierte Stempel . . . . .	56
6.2	Materialtransport im Arbeitsspalt . . . . .	58
6.2.1	Transport von aufgelöstem Material aus dem Spalt heraus . . . . .	59
6.2.2	Transport von Reaktionsprodukten in den Spalt hinein . . . . .	62
6.2.3	Änderung des pH-Wertes innerhalb des Spaltes . . . . .	63
6.3	Maximale Größe der Werkzeugelektrode . . . . .	65
6.3.1	Induktivität als limitierender Faktor . . . . .	66
6.3.2	Maximale Ladeströme eines induktionsoptimierten Aufbaus . . . . .	67
6.3.3	Größe der Werkzeugelektrode bei ps-Pulsen . . . . .	68
6.4	Zusammenfassung . . . . .	69
<b>7</b>	<b>Mikrostrukturierung passivierender Metalle</b>	<b>71</b>
7.1	Elektrochemie von Edelstahl . . . . .	71
7.2	Transpassive Bearbeitung von Edelstahl . . . . .	74
7.3	Chemische Hemmung der Ausbildung einer Passivschicht . . . . .	77
7.4	Elektrochemische Reduktion der Passivschicht . . . . .	80
7.5	Zusammenfassung . . . . .	84
<b>8</b>	<b>Mikrostrukturierung mittels schwacher Elektrolyte</b>	<b>87</b>
8.1	Modell . . . . .	87
8.2	Elektrochemie des Systems Werkzeugstahl/Essigsäure . . . . .	88
8.3	Erste experimentelle Ergebnisse zur Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen . . . . .	89
8.4	Ausblick . . . . .	92

<b>9 Anwendungen</b>	<b>93</b>
9.1 Punktlichtquelle für Röntgenstrahlen . . . . .	93
9.2 Anregung von Oberflächenplasmonen . . . . .	98
9.2.1 Theorie der Oberflächenplasmonen . . . . .	99
9.2.2 Experimentelle Umsetzung . . . . .	100
<b>10 Zusammenfassung</b>	<b>105</b>



## Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. Gerhard Ertl, der mir die Möglichkeit zur Promotion am Fritz-Haber-Institut gab. Neben seinem motivierenden Interesse an dieser Arbeit stellte er mir ausgezeichnete Arbeitsbedingungen in einer von besonderer Atmosphäre und kollegialem Zusammenhang geprägten Abteilung zur Verfügung.

Ganz besonders möchte ich meinem Doktorvater Dr. habil. Rolf Schuster für die hervorragende Betreuung danken. Mit außerordentlicher Geduld stand er mir jederzeit mit Rat und Tat beiseite und machte so das Arbeiten im Labor zur Freude. Anregenden Diskussionen auf der Parkbank haben nicht unwesentlich zum Fortschreiten dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Helmut Baumgärtel danke ich dafür, dass er sich als Zweitgutachter zur Verfügung gestellt hat.

Dr. Viola Kirchner möchte ich dafür danken, dass sie – stets gut gelaunt – die Aufgabe übernahm, mich in die Grundlagen der Elektrochemie im Allgemeinen und in die elektrochemische Mikrostrukturierung im Speziellen einzuweihen.

Prof. Dr. Jack Hudson danke ich ebenfalls für sein Interesse an dieser Arbeit. Er ermöglichte die Zusammenarbeit mit Andrew L. Trimmer, dem ich neben den hervorragenden Stempeln auch sehr produktive Zeiten im Labor verdanke.

Ich danke Prof. Dr. Konrad G. Weil für seine Diskussionsbereitschaft und seine stets aufmunternden Worte.

Als Stellvertreter für den qualitativ hochwertigen Service des Elektroniklabors sowie der Feinwerktechnik danke ich Georg Heyne und Peter Tesky. Nicht vergessen möchte ich an dieser Stelle Andre Eltner, der einen Großteil der von mir genutzten Elektronik gebaut hat. Zusätzlich möchte ich Klaus Grabitz zum einen für die wunderbare Doktorandenwerkstatt und zum anderen für das paradiesische Schraubenlager danken.

Joachim Lehnert, Bettina Menzel und Marion Reimers danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft sowie ganz besonders Ingeborg Reinhardt für die Einweihung in die Geheimnisse der Grammatik.

Mein Dank gilt natürlich auch meinen lieben Kollegen Dominik „Der letzte macht das Licht aus“ Thron, Dr. Marcia T. Giacomini, Dr. Marcello Binetti, Dr. Mario Rößler, Dr. Mattias Danckwerts sowie allen anderen aus der PC für die freundliche Atmosphäre.

Meinen ehemaligen Kollegen und jetzigen Freunden Peter Kümmel und Philip Nordmeyer möchte ich für die anregenden Diskussionen und für die Unterstützung mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X danken.

Danken möchte ich auch meinen Eltern für ihre stete Unterstützung und schließlich meiner geliebten Frau Muriel, die mich vor allem in der Endphase hat ertragen müssen und ansonsten stets wundervoll unterstützt und aufbaut.

# Lebenslauf

---

Matthias Kock

## Persönliche Angaben

Familienstand: verheiratet

Geburtstag: 10.11.1970

Geburtsort: Monheim/NRW

## Ausbildung

1977 – 1981 Grundschule Brunsbüttel

1981 – 1990 Gymnasium Brunsbüttel

Abschluß: Abitur

WS 1991 – SS 1992 Biologiestudium an der CAU Kiel

WS 1992 – SS 1995 Physikstudium an der CAU Kiel

Abschluß: Vordiplom

WS 1995 – SS 2000 Physikstudium an der TU Berlin

Juli 1999 – Sept. 2000 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Prof. Eichler

Thema: *Mikroholographisches Speichersystem hoher Dichte*

Sept. 2000 Diplom

Mai 2001 – März 2004 Promotion am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter der Betreuung von Dr. Rolf Schuster