

1 Einleitung

Ein Merkmal der heutigen Zeit ist der rasant wachsende Grad der Technisierung in nahezu allen Bereichen des Lebens. Dabei führt eine zunehmende Interdisziplinarität unterschiedlicher Bereiche wie Biologie, Genetik, Chemie, Physik, Elektrotechnik und Maschinenbau zu einer zunehmenden Komplexität neu entwickelter Geräte und einer daraus resultierenden Notwendigkeit zur Miniaturisierung der verwendeten Bauteile. So treiben z. B. die Fortschritte in der Biomedizin und Bioanalytik der letzten Jahre, zu denen auch die Entschlüsselung des menschlichen Genoms gehört, die Miniaturisierung von Flüssigkeitssystemen an, die zur Entwicklung kompletter Analysensysteme auf Chipgröße geführt hat [1,2]. Diese Miniaturlabore erlauben es, auf einer Fläche von wenigen Quadratzentimetern mittels mehrerer Tausend integrierter Mikroröhrchen kleinste Flüssigkeitsmengen im Nano- und Pikoliter-Bereich rasch und effizient zu analysieren. Die Computerindustrie, die immer mehr Rechenleistung fordert und daher eine stetig wachsende Anzahl von Schaltkreisen auf einem einzelnen Chip platzieren muss, treibt die Miniaturisierung von Transistoren an. So werden heutzutage Mikroprozessoren gefertigt, die auf einer Fläche von einem Quadratmeter über 10^8 Transistoren vereinen. Für digitale Photokameras gibt es tragbare Datenspeichermedien in Form von miniaturisierten Festplatten, die trotz einer Kapazität von 4 GByte – das entspricht etwa der Textmenge von 500 Bibeln – nur so groß wie ein 2-Euro-Stück sind. Und um den Transport der Datenmengen zu bewerkstelligen, die alltäglich im Internet anfallen, werden Lichtwellenleiter genutzt, die teilweise so dünn wie ein menschliches Haar sind. Für die Kopplung von Datensignalen in solche Lichtwellenleiter wiederum werden miniaturisierte Steckverbinder von höchster Präzision benötigt.

Eine Voraussetzung für die Entwicklung oben genannter Produkte ist die Möglichkeit der Mikrostrukturierung unterschiedlichster Materialien wie z. B. Metalle, Halbleiter, Keramiken und Kunststoffe. Je nach Material werden dabei verschiedene Methoden eingesetzt, die aber häufig durch Limitierungen die Produktleistung einschränken. Gerade die industrielle Mikrostrukturierung von Metallen stößt durch die erzielbare minimale Größe der gefertigten Strukturen oft an ihre Grenze. So würden Autohersteller gerne den

Durchmesser der Düsen bei Diesel-Direkteinspritzmotoren von momentan ca. $\varnothing 50 \mu\text{m}$ zur Effizienzsteigerung verringern, was zurzeit aber in der Massenfertigung nicht möglich ist. Einen Ausweg bietet hier die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen [3, 4]. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die elektrochemische Auflösungsreaktion von Metallen bis zur Nanometer-Präzision zu lokalisieren, wodurch eine Mikrostrukturierung von Metallen ermöglicht wird, die auf anderem Wege bisher nicht erzielt werden konnte.

Die Idee, die elektrochemische Auflösungsreaktionen räumlich stark zu begrenzen, liegt darin, die elektrochemische Doppelschicht, die grundsätzlich an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt auftritt, nur lokal umzuladen. Dies lässt sich erreichen, indem die Spannung zwischen den Elektroden in Form von ultrakurzen Pulsen angelegt wird. Dadurch wird die Zeit für die Umladung der in erster Näherung einem Kondensator entsprechenden Doppelschicht begrenzt. Ihre Ladezeitkonstante ist gegeben durch das Produkt aus Doppelschichtkapazität und Elektrolytwiderstand, welcher wiederum vom Abstand der Elektroden abhängt. Die elektrochemische Doppelschicht einer Elektrodenoberfläche wird also je nach Entfernung zur Gegenelektrode lokal unterschiedlich schnell aufgeladen. Mit ausreichend kurzen Pulsen wird folglich die Doppelschicht nur dort effektiv umgeladen, wo der Abstand zur Gegenelektrode sehr gering ist. Durch die exponentielle Abhängigkeit der elektrochemischen Reaktionsrate von der Höhe der Umladung ergibt sich eine starke Lokalisierung der Metallauflösung. So ist es mit Hilfe einer lokalen Gegenelektrode möglich – einen ausreichend geringen Elektrodenabstand von z. B. $1 \mu\text{m}$ vorausgesetzt – die beiden Doppelschichten von Werkstück und lokaler Gegenelektrode mittels eines Nanosekunden kurzen Spannungspulses nur im Nahbereich dieses Spaltes umzuladen. Wie noch gezeigt wird, hängt dabei die Entfernung der Elektroden, innerhalb derer eine effektive Umladung der elektrochemischen Doppelschichten stattfindet, von verschiedenen Parametern wie Pulslänge und -amplitude, aber auch von der Elektrolytkonzentration und -leitfähigkeit ab. Bei geeigneter Wahl der elektrochemischen Parameter ist es also mit der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen möglich, mit einer feinen Werkzeugelektrode, die als lokale Gegenelektrode dient, ein Werkstück mikrostrukturierend zu bearbeiten. Wie noch gezeigt wird, kann hierbei eine Präzision vergleichbar denen lithographischer Methoden erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Möglichkeiten dieser elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen detailliert untersucht werden.

Den Schwerpunkt bildet dabei die theoretische und experimentelle Untersuchung der maximalen Bearbeitungsgenauigkeit bzw. Ortsauflösung, die mit dieser Methode erzielt werden kann. In Kapitel 2 wird zunächst eine Einführung in die Methodik der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen erfolgen, in der sowohl die theoretischen Grundlagen als auch der prinzipielle Ablauf des Experiments erläutert werden.

Die Darstellung der experimentellen Umsetzung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen schließt sich in Kapitel 3 an. Vorgestellt werden der mechanische und elektrische Aufbau, deren sorgfältige Konzeption eine Voraussetzung war, die angestrebte Ortsauflösung in der Größenordnung von 10 nm zu ermöglichen. Zusätzlich werden die benötigten Geräte und Materialien sowie die Vorgehensweise beim Experimentieren erläutert.

Damit die angestrebte hohe Bearbeitungsgenauigkeit nicht durch großflächige Korrosion des Werkstücks zunichte gemacht wird, müssen die mittleren Potentiale von Werkstück- und Werkzeugelektrode sehr sorgfältig gewählt werden. In Kapitel 4 wird am Beispiel der Bearbeitung von Nickel in salzsaurem Elektrolyten die Wahl der mittleren Potentiale von Werkstück und Werkzeugelektrode detailliert erläutert. Anhand eines Experiments wird gezeigt, wie die elektrochemische Gegenreaktion der Metallauflösung – die Wasserstoffentwicklung – durch die Wahl des mittleren Werkzeugelektroden-Potentials vom Werkzeug auf die Gegenelektrode des Potentiostaten verlagert werden kann [5]. Zum Abschluss des Kapitels wird die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendige Elektrochemie von Gold in ebenfalls salzsaurem Elektrolyten erläutert.

Die Grenzen der Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen sollen in Kapitel 5 sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht werden. Dazu wird einleitend eine Einführung in die Theorie der elektrochemischen Doppelschicht und deren Umladung erfolgen. Eine anschließende Abschätzung wird darlegen, dass bei einer ausreichend hohen Ionenkonzentration eine effektive Umladung der elektrochemischen Doppelschichten selbst bei einem Elektrodenabstand von nur 10 nm möglich sein sollte. Um eine Lokalisierung der elektrochemischen Reaktion in dieser Größenordnung zu erreichen, sind Höchstfrequenzspannungspulse von unter 200 ps Dauer erforderlich. Die Anwendung solcher ultrakurzen Spannungspulse zur elektrochemischen Mikrostrukturierung ist jedoch nur durch ein geschicktes Design des elektrischen Aufbaus möglich. Zusätzlich ist eine 5. Elektrode notwendig, die an dieser Stelle erstmals vorgestellt wird. Im Anschluß daran wird dann anhand einiger experimenteller Ergebnisse die Gültigkeit der Abschätzung der erreichbaren Ortsauflösung in der Größenordnung

von 10 nm gezeigt. So war in Nickel eine Bearbeitungsgenauigkeit von ca. 40 nm möglich [5], die bei den Experimenten mit einem Goldwerkstück auf ca. 20 nm verbessert werden konnte.

Alle bisherigen Experimente zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen beruhten auf dem Prinzip der sequentiellen Bearbeitung mittels einer feinen, zylindrischen Werkzeugelektrode. Dem Vorteil der Universalität dieses Werkzeuges steht aber nachteilig eine lange Bearbeitungszeit der erzeugten Strukturen gegenüber. Eine deutlich reduzierte Bearbeitungszeit ergibt sich, indem eine strukturierte Werkzeugelektrode – ähnlich dem Abdruck eines Stempels – in das Werkstück abgeformt wird [6]. Die erfolgreiche experimentelle Umsetzung dieser, vor allem für eine industrielle Anwendung wichtigen Art der Parallelisierung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen wird in Kapitel 6 gezeigt. Neben experimentellen Ergebnissen werden zusätzlich einige Abschätzungen darlegen, in welchem Maße die Diffusion von aufgelöstem Material aus dem Spalt heraus eine Limitierung der erzielbaren Bearbeitungs- bzw. Vorschubgeschwindigkeit bei kleinsten Elektrodenabständen darstellt. Abschließend soll die Frage behandelt werden, inwiefern die Induktivität der Zuleitungsdrähte den Pulsstrom und damit die maximal nutzbare Werkzeugelektrodengröße beeinflusst.

Dass die elektrochemische Mikrostrukturierung auch bei passivierenden Metallen möglich ist [7, 8], wird in Kapitel 7 erläutert. Nach der Darstellung der wichtigsten Besonderheiten der Elektrochemie passivierender Metalle am Beispiel des Edelstahl erfolgt ein Vergleich dreier unterschiedlicher Ansätze, die zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen genutzt werden können. Dabei wird deutlich, dass die Existenz einer passivierenden Oxidschicht der Anwendung ultrakurzer Spannungspulse entgegen steht und daher die Ausbildung dieser Schicht unterbunden werden muss. Dies kann chemisch mittels aggressiver, hochkonzentrierter Halogenidelektrolyte oder aber auch eleganter durch elektrochemische Reduktion in einem moderateren Elektrolyten erfolgen, wie jeweils vorgestellt wird.

Typischerweise erfolgt die in dieser Arbeit vorgestellte elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen in Elektrolyten auf Basis wässriger Lösungen starker Säuren. Für die Bearbeitung unedler Metalle, wie z. B. die für eine industrielle Nutzung interessanten Werkzeugstähle, wirken solche starken Elektrolyte aber meist zu korrodierend, sodass bisher eine Mikrostrukturierung ohne großflächige Korrosion des Werkstücks nicht erzielt werden konnte. Eine Lösung bietet die in Kapitel 8 erstmals vorgestellte Verwendung schwacher Säuren als Elektrolyt. Zusätzlicher Vorteil dieser so

genannten schwachen Elektrolyte ist neben der Tatsache, dass sie nur mäßig korrodierend wirken, ihre geringe Leitfähigkeit. Dadurch können im Vergleich zu starken Elektrolyten zur Erlangung einer ähnlichen Ortsauflösung deutlich längere Spannungspulse eingesetzt werden.

Zum Abschluss werden in Kapitel 9 zwei Experimente vorgestellt, bei denen die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen nicht selbst das Ziel der Untersuchungen war, sondern vielmehr als Werkzeug eingesetzt wurde. So konnte mit ihrer Hilfe ein neuartiges Transmissionstarget für ein Röntgenprojektionsmikroskop nach Manfred von Ardenne realisiert werden. Ziel war es, durch Beschuss eines kleinen Blindloches mit einem unfokussierten Elektronenstrahl, dessen Boden nur noch wenige Mikrometer dick ist, eine adäquate Röntgenquelle für ein solches Projektionsmikroskop zu realisieren. Der Vorteil eines solchen Blindlochtargets liegt darin, dass die Größe der Röntgenquelle unabhängig von der Fokussierung des Elektronenstrahls durch den Lochdurchmesser bestimmt wird.

Im zweiten Teil von Kapitel 9 wird gezeigt, dass mittels der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen die Herstellung von definierten Nanostrukturen gelang, die bei Anregung von so genannten Oberflächenplasmonen verstärkt Photonen emittieren. Die Anregung der Oberflächenplasmonen erfolgte dabei mittels inelastisch tunnelnder Elektronen in einem Rastertunnelmikroskop.