

2 Methode

Seit Beginn der Elektrochemie wurden elektrochemische Methoden zur präzisen Strukturierung mechanischer Bauteile eingesetzt. Bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts erfolgte die Herstellung von Druckplatten, z. B. zum Druck von Banknoten, mit Hilfe der galvanoplastischen Abformung [9]. Seit Mitte des 20. Jahrhunderts wird die elektrochemische Strukturierung zur Herstellung komplexer, dreidimensionaler Bauteile wie Kurbelwellen, Zahnräder oder Turbinenblätter genutzt [10]. Dieses Verfahren ist unter dem Namen „elektrochemisches (EC) Senken“ bekannt. Der Grund, warum gerade mechanisch hochbelastete Bauteile auf elektrochemischem Wege produziert werden, liegt in der Art des Materialabtrags: Während bei anderen Bearbeitungsweisen wie dem Bohren oder Fräsen das Materialgefüge einem hohen mechanischen oder bei der Anwendung der Laserablation einem thermischen Stress ausgesetzt wird, ist dies bei der elektrochemischen Bearbeitung nicht der Fall. Diese Formung erfolgt für das Materialgefüge stressfrei, wodurch die so erzeugten Bauteile aufgrund des intakten Materialgefüges einer weitaus höheren mechanischen Belastung standhalten können.

Um mit einer elektrochemischen Methode strukturgebend arbeiten zu können, muss die elektrochemische Auflösungsrate des Werkstücks über dessen Oberfläche variieren. Beim EC-Senken wird eine inhomogene Stromdichteverteilung genutzt, die durch die geometrische Anordnung von Werkzeugelektrode und Werkstück erreicht wird (siehe Abb. 2.1). Da die Stromdichte und somit die Reaktionsrate in erster Ordnung linear von der Leitfähigkeit des Elektrolyten entlang dem Strompfad abhängt, variiert die Stromdichte und somit die Auflösungsrate in diesem Fall nur schwach. Dies hat Konsequenzen für die erzielbare Ortsauflösung, wie in Abbildung 2.2a zu erkennen ist. Das gezeigte Loch wurde unter Potentialkontrolle (siehe Kap. 4) mit einer zylindrischen Werkzeugelektrode (Pt, \varnothing 50 μm) in 0.1 M HClO_4 /0.01 M CuSO_4 mittels 5 μs Pulsen und einer Wiederholfrequenz von 20 kHz erzeugt. Diese Parameter entsprechen effektiv dem oben vorgestellten konventionellen elektrochemischen Senken. Obgleich eine wohldefinierte Werkzeugelektrode verwendet wurde, ist nur eine schwache

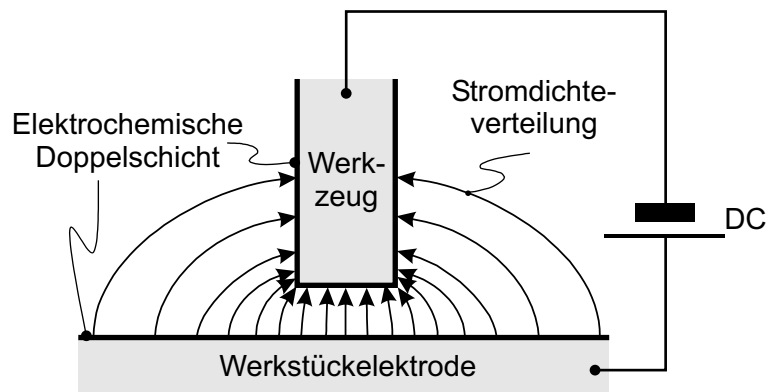


Abb. 2.1: Prinzip der konventionellen elektrochemischen Strukturierung: Die geometrische Anordnung von Werkzeugelektrode und Werkstück bewirkt eine inhomogene Stromdichteverteilung im Elektrolyten und somit eine lokal variierende Auflösungsrate auf dem Werkstück.

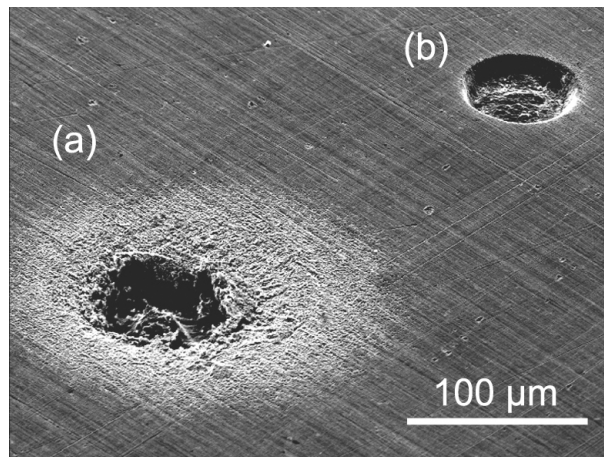


Abb. 2.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zweier Löcher, die in ein Kupferblech mittels eines zylindrischen $\varnothing 50 \mu\text{m}$ Pt-Werkzeuges eingätzt wurden. Die angelegte Spannung betrug 1.5 V. (a) Mit $5 \mu\text{s}$ langen Spannungspulsen konnte – bei gleichzeitig großflächiger Korrosion des Werkstücks in einem Bereich von ca. $100 \mu\text{m}$ um das Werkzeug herum – nur eine schwach definierte Abformung des Werkzeuges erreicht werden. (b) Eine Verringerung der Pulslänge auf 100 ns verbesserte deutlich die Abformgenauigkeit (aus [3]).

Abformgenauigkeit bei gleichzeitig großflächiger Korrosion in einem Bereich von ca. 100 μm um das Loch herum erreicht worden. Zusätzlich besteht bei dieser Methode das Problem, dass hohe Aspektverhältnisse (Verhältnis Strukturhöhe/-breite) nicht erreicht werden können, da bei tieferen Strukturen ein ähnlich schmaler Spalt mit entsprechenden hohen Stromdichten an den Seiten entsteht. Es kommt somit ohne weitere Maßnahmen, wie z. B. der Isolation des Werkzeugschaftes, auch zu einer unerwünschten Materialauflösung in den seitlichen Spaltbereichen. Wie lässt sich nun die Ortsauflösung bzw. die Bearbeitungsgenauigkeit verbessern? Zwei Möglichkeiten kommen dazu in Frage:

Ein Weg zur Verbesserung der Ortsauflösung liegt in der Einflussnahme auf die Stromdichte. Dies kann durch eine lokale Isolierung der Elektrodenflächen oder durch eine Verringerung der Spaltbreite erreicht werden. Verringert man z. B. den Arbeitsspalt, so ergibt sich innerhalb des Spaltes eine sehr viel größere Stromdichte als außerhalb, was zu einer deutlich erhöhten elektrochemischen Reaktionsrate im Bereich des Spaltes führt. Diese Methode wird beim *precise electrochemical machining* (PEM) angewendet. Dabei wird die Spaltbreite periodisch variiert, wobei im Bereich der größten Annäherung jeweils Strompulse von einigen Millisekunden angelegt werden. Bei der darauf folgenden Vergrößerung des Spaltes wird dieser gespült und ein Abtransport des aufgelösten Material ermöglicht. Die maximale Ortsauflösung, die mit PEM erreicht werden kann, liegt bei ca. 50 μm . Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen können jedoch auch mit dieser Methode ohne weitere Maßnahmen nicht erzielt werden.

Die zweite Möglichkeit, durch die eine Verbesserung der Ortsauflösung sogar um mehrere Größenordnungen erreicht werden kann, beruht auf der direkten Einflussnahme auf die elektrochemische Reaktionsrate und wird das Thema der vorliegenden Arbeit sein. Erreicht wird dies durch die Verwendung von Spannungspulsen, die nur wenige Nanosekunden kurz sind [3, 5].

Lokale Elektrochemie durch ultrakurze Spannungspulse

Werden Spannungspulse zwischen zwei Elektroden angelegt, so kommt es zur periodischen Umladung der jeweiligen elektrochemischen Doppelschicht (DL) auf den Elektrodenflächen, die sich grundsätzlich an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ausbildet. Zum Verständnis der lokalen Elektrochemie mit ultrakurzen Spannungspulsen reicht an dieser Stelle die Modellvorstellung aus, dass die elektrochemische Doppelschicht aus zwei

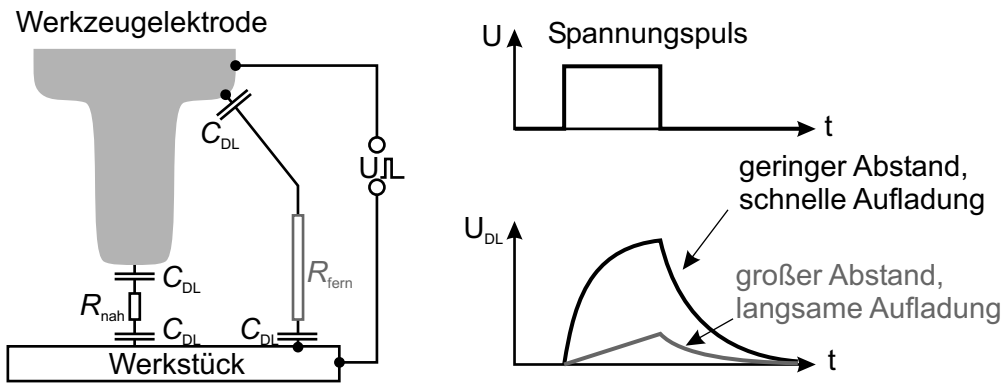


Abb. 2.3: Prinzip der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen: Durch den je nach Elektrodenabstand variierenden Elektrolytwiderstand ($R_{\text{nah}} < R_{\text{fern}}$) wird die elektrochemische Doppelschicht mit der Kapazität C_{DL} bei Anlegen eines Spannungspulses im Bereich des geringeren Elektrodenabstandes schneller umgeladen.

parallelen Schichten entgegengesetzter, betragsmäßig gleich großen Ladungen besteht. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in Kapitel 5.2. In guter Näherung entspricht diese Doppelschicht einem Plattenkondensator und wird während eines Spannungspulses über den ohmschen Widerstand des Elektrolyten aufgeladen und danach wieder entladen. Dieser Vorgang verläuft nach dem exponentiellen Zeitgesetz der Aufladung eines Kondensators mit der Zeitkonstante $\tau = R_{\text{Elektrolyt}} \cdot C_{\text{DL}}$.

Der Widerstand des Elektrolyten $R_{\text{Elektrolyt}}$ ist proportional zur Länge des Strompfades d im Elektrolyten. In erster Ordnung wird d somit dem lokalen Elektrodenabstand entsprechen. Mit einem spezifischen Elektrolytwiderstand ρ und der spezifischen Kapazität c der elektrochemischen Doppelschicht C_{DL} ergibt sich somit:

$$\tau = R_{\text{Elektrolyt}} \cdot C_{\text{DL}} = \rho \cdot c \cdot d. \quad (2.1)$$

Das der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen zugrunde liegende Prinzip ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Durch den je nach Elektrodenabstand variierenden Elektrolytwiderstand ($R_{\text{nah}} < R_{\text{fern}}$) wird die elektrochemische Doppelschicht mit der Kapazität C_{DL} bei Anlegen einer Spannung im Bereich des geringeren Elektrodenabstandes schneller umgeladen. Wird diese Spannung nun schnell genug wieder abgeschaltet, resultiert daraus eine lokal unterschiedlich aufgeladene Doppelschicht, deren Umladungshöhe in erster Ordnung linear mit dem Elektrodenabstand abnimmt. Die elektrochemische Reaktionsrate hängt nach der Butler-Volmer-Gleichung

exponentiell vom Potentialabfall in der Doppelschicht ab [11], wodurch sich eine exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Elektrodenabstand ergibt. Durch die Anwendung ultrakurzer Spannungspulse wird also eine sehr starke Lokalisierung der elektrochemischen Reaktion auf den effektiven Umladungsbereich der elektrochemischen Doppelschichten erreicht, der sich im Abstand d um den Spalt zwischen den beiden Elektroden herum erstreckt. Das bedeutet letztendlich, dass die Lokalisierung, bzw. die Bearbeitungspräzision der elektrochemischen Auflösungsreaktion proportional zur Spannungspulslänge ist. Je nach Polarität der Spannungspulse kann es dabei zu einer lokalen Metallauflösungsreaktion oder aber zu einer lokalen Metallabscheidung kommen, wobei in der vorliegenden Arbeit die Metallauflösung behandelt wird.

Setzt man typische Werte für den spezifischen Widerstand ($\rho = 14 \Omega\text{cm} \hat{=} 0.2 \text{ M HCl}$) und für die spezifische Doppelschichtkapazität ($c = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) ein, folgt nach (2.1) für einen Elektrodenabstand von $1 \mu\text{m}$ eine Zeitkonstante von 14 ns für die Aufladung der Doppelschichten. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass bei Verwendung von 14 ns kurzen Pulsen die elektrochemische Doppelschicht des Werkstücks nur bis zu einer Entfernung von ca. $1 \mu\text{m}$ von der Werkzeugelektrode effektiv umgeladen wird. Diese Entfernung d , in der die elektrochemische Auflösungsreaktion stattfindet und aus der sich die Spaltbreite zwischen den beiden Elektroden bei der Mikrostrukturierung ergibt, wird in der vorliegenden Arbeit als Maß der Ortsauflösung gelten.

Messung der Stromtransienten

Eine direkte experimentelle Überprüfung des Modells der lokalen Umladung der Doppelschichtkapazitäten beim Anlegen von Spannungspulsen kann durch die Messung der Stromtransienten für unterschiedliche Elektrodenabstände erfolgen. Dazu wurde ein planpolierter Pt-Draht ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) in einer Anordnung ähnlich Abbildung 2.3 über einem Kupferblech positioniert. Bei unterschiedlichen Elektrodenabständen wurden einzelne 50 ns kurze, rechteckförmige Spannungspulse zwischen den beiden Elektroden angelegt, während gleichzeitig die sich ergebenden Stromtransienten aufgezeichnet wurden (siehe Abb. 2.4). Bei einem Elektrodenabstand von $20 \mu\text{m}$ folgte der Strom dem Spannungspuls, da die gesamte angelegte Spannung über dem ohmschen Elektrolytwiderstand abfiel. Verringerte man nun den Elektrodenabstand auf z. B. $1 \mu\text{m}$, so kam es zu einer Überlagerung des rechteckförmigen Strompulses mit Ladestromspitzen, wobei sich aufgrund des geringen Elektrolytwiderstandes im Spalt eine Zeitkonstante in der Größenordnung des Spannungspulses ergab. Diese Ladestromspitze ist ein Indiz für die Umladung der jeweiligen Doppelschichten der Pt-Draht-Stirnfläche und des gegenüberliegenden Bereiches des

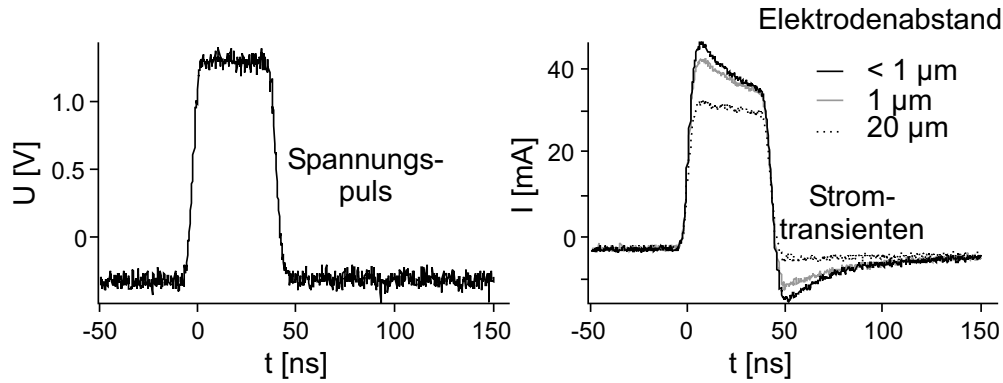


Abb. 2.4: Spannungspuls zwischen Werkstück- und Werkzeugelektrode und die sich ergebenden Stromtransienten für unterschiedliche Abstände zwischen den beiden Elektroden. Bei kleinen Abständen ($\leq 1 \mu\text{m}$) weisen die dem Rechteckpuls überlagerten Stromspitzen auf die lokale Umladung der Doppelschichtkapazität im Bereich der Elektrodenstirnfläche hin (planpolierter Pt-Draht ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) und Kupferwerkstück, Anordnung ähnlich Abbildung 2.3, aus [5]).

Kupferbleches. Eine weitere Reduzierung des Elektrodenabstandes auf wenige 100 nm erhöhte diese Ladestromspitze weiter, doch deutet der geringe Zuwachs am Ende des Strompulses auf eine bereits effektive Umladung der Doppelschichten hin. Die negativen Ladestromspitzen nach dem Ende des Pulses kommen durch die Entladung der Doppelschichten zustande.

Strukturierung durch viele Pulse

Während eines einzelnen Spannungspulses werden nur wenige Atome, also Bruchteile einer Monolage elektrochemisch aufgelöst. Um eine erkennbare Strukturierung zu erhalten, bedarf es daher einer Folge von Spannungspulsen, wobei noch einige Randbedingungen zu beachten sind: So sollte es zum einen zwischen den einzelnen Spannungspulsen nicht zu einer lokalen Rückabscheidung des gerade aufgelösten Materials kommen, zum anderen sollten auf weiter entfernten Bereichen der Elektrodenoberflächen keine ungewollten Reaktionen stattfinden. Hierzu werden die mittleren, niederfrequenten Potentiale von Werkzeug- und Werkstückelektrode mittels eines Bipotentiostaten geeignet geregelt (vgl. Kap. 4). Des Weiteren muss für die Abfolge der Spannungspulse eine passende Frequenz gewählt werden. So ist es besonders bei reversiblen elektrochemischen Metallauflösungsreaktionen, bei denen das mittlere Potential des Werkstücks dem Gleichgewichtspotential der Redoxreaktion entspricht, wichtig, dass zwischen zwei Spannungspulsen ausreichend lange gewartet wird. Die Ladungsmenge, die während eines Spannungspulses zur Umla-

derung der Doppelschicht fließt, wird zwischen zwei Spannungspulsen in umgekehrter Richtung fließen. Bezogen auf die Werkstückelektrode kommt es daher mit dem Ausschalten der Spannungspulse zu einer entsprechend negativen Umladung der Doppelschicht, d. h. während der Pulsphasen ist die Werkstückelektrode bezogen auf ihr mittleres Ruhepotential negativ polarisiert. Damit keine kathodische Reaktion stattfindet, sollte die negative Polarisation gering sein, da die Reaktionsrate wie erwähnt exponentiell vom Spannungsabfall in der Doppelschicht abhängt. Dies lässt sich durch ein geeignetes Puls/Pausen-Verhältnis erreichen, da das Verhältnis der negativen und positiven Umladespannung proportional zum Puls/Pausen-Verhältnis ist. Zu groß sollte das Puls/Pausen-Verhältnis jedoch nicht sein, da dadurch die Bearbeitungsgeschwindigkeit im gleichen Verhältnis reduziert wird. Es zeigte sich, dass bei einem Verhältnis von 1/10 eine kathodische Reaktion weitestgehend unterdrückt und gleichzeitig eine ausreichende Bearbeitungsgeschwindigkeit erzielt werden konnte [12]. In der vorliegenden Arbeit wurde daher in der Regel mit einem Verhältnis von 1/10 gearbeitet, so dass der Betrag der negativen Polarisierung nur eine Höhe von 10 % des anodischen Spannungspulses aufweist.

Für eine Strukturierung mit einer Gesamtbearbeitungszeit von ca. 5 – 10 min wurden je nach Pulslänge bis zu 10^{11} Pulsen benötigt. Die Werkzeugelektrode konnte dann in das Werkstück abgesenkt werden, um dort einer mechanischen Fräse ähnlich das Werkstück zu bearbeiten. Abbildung 2.5a zeigt einen mit dieser Methode hergestellten, spiralförmigen Graben, der mit ca. 10^{11} 3 ns kurzen Spannungspulsen 5 μm tief in ein Nickelblech geätzt wurde. Der zur Strukturierung genutzte Verfahrensweg ist in (b) schematisch dargestellt. Die Struktur weist einen Gesamtdurchmesser von 12 μm auf und ist somit ungefähr achtmal kleiner als der Durchmesser eines menschlichen Haares. Dabei konnte eine Ortsauflösung von unter 100 nm erreicht werden. Die starke Lokalisierung der elektrochemischen Auflösungsreaktion wird zusätzlich durch die Tatsache verdeutlicht, dass die Schleifspuren der mechanischen Politur der Probe bis zum Rand der Struktur heranreichen, eine Korrosion des Randbereiches also nicht stattfand.

Vergleich mit anderen Methoden

Um das Potential der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen einschätzen zu können, erfolgt an dieser Stelle ein kurzer Überblick über weitere Mikrostrukturierungsmethoden, die größtenteils industriell eingesetzt werden. Von Interesse ist hierbei der Vergleich einiger charakteristischer Größen wie die maximal erreichbare Ortsauflösung, das Aspektverhältnis, in wie vielen Dimensionen gearbeitet werden kann, wie hoch die Bearbeitungsgeschwindigkeit ist und welche Materialien be-

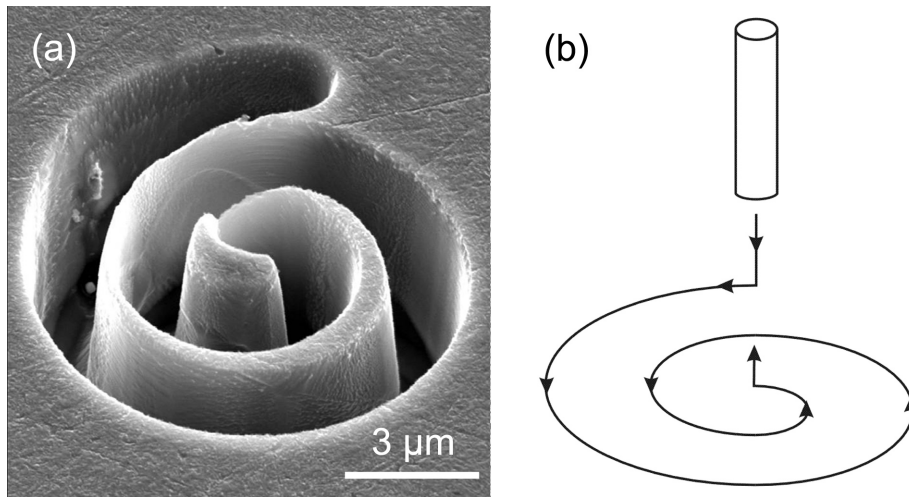


Abb. 2.5: (a) Spiralförmiger Graben, der mit ultrakurzen Spannungspulsen 5 µm tief in ein Nickelblech geätzt wurde. (b) Schematische Darstellung des Fahrwegs der Werkzeugelektrode.

arbeitet werden können. In Tabelle 2 sind neben der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen weitere Mikrostrukturierungsmethoden mit wichtigen charakteristischen Werten aufgelistet.

Der Vergleich zeigt, dass die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen über ein großes Potential verfügt. Sie erzielt, wie noch gezeigt wird, bei der Metallbearbeitung eine Ortsauflösung von ca. 20 nm und erreicht damit in Metallen eine Präzision, die zurzeit nur mit *focussed ion beam milling* (FIB) oder Elektronenstrahl-Lithographie erreicht werden kann. Gleichzeitig kann die Ortsauflösung durch Variation der Pulslänge und -amplitude über mehrere Größenordnungen stufenlos verändert werden, wodurch mit ein und derselben Methode sowohl definierte Nanostrukturen kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes hergestellt werden können, als auch mikroskopisch sichtbare Strukturen.

Die höchste Ortsauflösung zur Mikro- bzw. Nanostrukturierung im industriellen Maßstab wird bislang mit lithographischen Methoden erreicht [13, 14]. Dabei wird die Struktur einer Maske mittels Belichtung und Entwicklung eines Photoresistlackes auf die Oberfläche eines Werkstücks übertragen. An den unbedeckten Stellen kann abschließend Material selektiv geätzt oder aber abgeschieden werden. Die Grenzen der Ortsauflösung werden dabei von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes bestimmt – aktuelle Mikrochips für Computer weisen z. B. 90 nm kleine Strukturen auf – jedoch können in einem einzelnen Schritt nur sehr geringe Dicken und somit sehr geringe Aspektverhältnisse in der Größenordnung von Eins erzielt werden. Eine gewisse Dreidimensionalität lässt sich

	Strukturgröße	Dimensionen	Bearbeitungsweise	Materialien
EC Mikrostrukt.	Limit 10 nm Aspektverhältnis > 10	2.5 D	sequentiell, kann parallelisiert werden	elektrochemisch aktive Materialien
Lithographie	> 10 nm Aspektverhältnis ~ 1	2 D	parallel bzw. sequentiell	ätzbare & dampfbare Materialien
FIB	~ 30 nm Aspektverhältnis ~ 10	2.5 D	sequentiell	leitende Materialien
LIGA	~ 100 nm Aspektverhältnis ~ 100	2 D + Dicke	parallel	galvanisch abscheidbare Metalle
Laserablation	~ μm Aspektverhältnis ~ 1	2.5 D	sequentiell	Metalle und Dielektrika
Mechanisches Fräsen	~ μm Aspektverhältnis ~ 1	2.5 D	sequentiell	Metalle, und Polymere
Funkenerosion	~ μm Aspektverhältnis ~ 10	2.5 D	sequentiell oder parallel	Metalle

Tabelle 2.1: Vergleich von Mikro- und Nanostrukturierungsmethoden anhand einiger charakteristischer Werte.

durch Wiederholung der einzelnen Prozessschritte in Kombination mit weiteren Techniken erreichen. Mit Hilfe von so genannten Opferschichten, auf die ein weiteres Material aufgebracht und strukturiert wird, lassen sich freitragende Elemente erzeugen, in dem das Opfermaterial selbst selektiv weggeätzt wird [15, 16]. Der Vorteil dieser Methode liegt in der hohen Bearbeitungsgeschwindigkeit, da der Prozess gut parallelisierbar ist und mit einer einzigen Belichtung bis zu 10^{10} Elemente in den Photoresistlack übertragen werden können. Die höchsten Ortsauflösungen lassen sich mit der so genannten Elektronenstrahl-Lithographie erzielen. Dabei wird der Photoresistlack mittels eines fokussierten Elektronenstrahls sequentiell belichtet, wobei eine Ortsauflösung im Bereich von bis zu 10 nm erreicht werden kann [17]. Aufgrund der sequentiellen Arbeitsweise ergibt sich jedoch nur eine geringe Bearbeitungsgeschwindigkeit.

Eine vergleichbare Ortsauflösung wie die Elektronenstrahl-Lithographie (> 10 nm) bietet das FIB, bei dem mit einem fein fokussierten, hochenergetischen Ionenstrahl das Material sequentiell abgetragen wird. Der Vielzahl der möglichen Strukturen stehen aber eine geringe Bearbeitungsgeschwindigkeit und ein hoher gerätetechnischer Aufwand gegenüber [18, 19].

Mit dem so genannten LIGA-Verfahren (**L**ithographie, **G**alvanoformung und **A**bformung) lassen sich Mikroelemente wie Zahnräder, Federn oder Steckerelemente aus Metallen, Kunststoff oder Keramiken herstellen [20, 21]. Dabei wird eine lithographisch hergestellte Resiststruktur galvanisch mit Nickel abgeformt. Nach der Entfernung des Resistmaterials dient der metallische Formeinsatz in einem weiteren Schritt als Abdruckform. Die mit dieser Methode hergestellten Teile können eine Präzision von ca. 100 nm und eine Strukturgröße von 1–10 μm aufweisen. Die Dicke der Strukturen kann bis zu einigen Millimetern betragen, wobei solche hohen Aspektverhältnisse jedoch nur aufwendig mit Synchrotronstrahlung zu erreichen sind.

Ein weiteres Verfahren, um stabile Werkzeuge für die Mikrospritzguss- oder Mikroprägetechnik herzustellen, ist die klassische mechanische Bearbeitung mittels Fräsen, Drehen und Bohren. In Metallen kann dabei eine Präzision besser als 1 μm erreicht werden, wobei zu beachten ist, dass der kleinste kommerziell erhältliche Fräser einen Durchmesser von 80 μm hat. Ein besseres Aspektverhältnis von bis zu Zehn kann in Metallen mit Funkenerosionsverfahren erzielt werden. Hierbei wird das Material durch elektrische Funken verdampft, jedoch ist die Oberfläche durch die Funkeneinschläge sehr rau.

Bei der Laserablation können Kunststoffe, Keramiken, Metalle oder biologische Materialien mit einer Präzision im Mikrometerbereich abgetragen werden. Dazu wird das abzutragende Material mit Hilfe eines fein fokussierten gepulsten Laserstrahls thermisch verdampft [22, 23].