

3 Experimentelle Umsetzung

3.1 Aufbau

Abbildung 3.1 stellt schematisch den Aufbau zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen dar. Zur Bearbeitung des Werkstücks kann die elektrochemische Zelle in drei Dimensionen piezogesteuert positioniert werden. Mit Hilfe eines Bipotentiostaten werden die mittleren, niederfrequenten Potentiale von Werkstück (WE) und Werkzeug (tool) gegenüber der Referenzelektrode (RE) mittels einer Gegenelektrode (CE) unabhängig voneinander geregelt. Die ultrakurzen Spannungspulse werden je nach Experiment von verschiedenen Pulsgeneratoren erzeugt und zur Werkzeugelektrode geführt.

Die ersten Experimente der vorliegenden Arbeit wurden an dem in [12] vorgestellten und dort beschriebenen Aufbau durchgeführt. Infolge der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit – die experimentelle Überprüfung der Grenzen der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen (vgl. Kap. 5) – stellte sich schnell heraus, dass dieser Aufbau die neuen Anforderungen vor allem in Bezug auf die Positioniergenauigkeit und Hochfrequenzeigenschaften nicht erfüllen konnte. Es wurde daher ein neuer Aufbau mit der Vorgabe konzipiert, die Grenzen der Ortsauflösung in der Größenordnung von 10 nm experimentell erreichen zu können. Im Folgenden wird vor allem auf die Neuerungen eingegangen, die der neue Aufbau im Gegensatz zum alten aufweist. Im Anschluß daran werden die Herstellung der Werkzeugelektroden, die Probenpräparation sowie die Durchführung der Experimente erläutert.

3.1.1 Mechanischer Aufbau

Dreidimensionale Positionierung

Die grobe Positionierung des Werkstücks gegenüber der Werkzeugelektrode erfolgte mit Hilfe von an einem massiven Haltewinkel montierten Lineartischen, die eine Positioniergenauigkeit von einigen Mikrometern ermöglichten. Hierbei diente ein vertikal befestigter

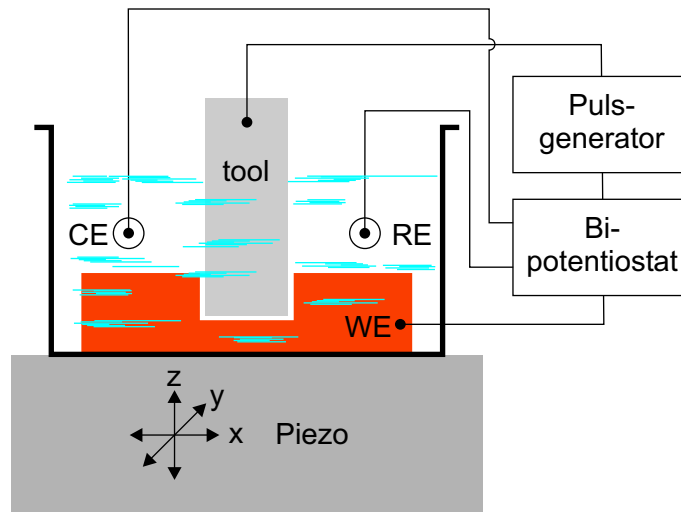


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen: Werkstück (WE), Gegen- elektrode (CE), Referenzelektrode (RE), Werkzeugelektrode (tool), Bi- potentiostat, Puls-generator und Piezo-Nano-Positioniereinheit.

Lineartisch zur Grobannäherung der beiden Elektroden (z -Richtung), auf dem ein kleinerer Haltewinkel zur Aufnahme von Werkzeugelektrode und Pulstreiberplatine befestigt war. Zur Positionierung in xy -Richtung wurden zwei gekreuzte Lineartische eingesetzt, auf denen das Piezo-Nanopositioniersystem und darauf die elektrochemische Zelle montiert waren.

Wie in Kapitel 5 noch dargestellt wird, liegen die Grenzen der Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen in der Größenordnung von 10 nm. Der gesamte Aufbau musste daher vor allem in Hinblick auf die relative Positioniergenauigkeit eine mindestens ebenso hohe Präzision aufweisen. Für den verbesserten Aufbau kam daher eine Nano-Positioniereinheit mit erhöhter Genauigkeit zum Einsatz (NanoCube-XYZ-Positioniersystem, PI). Mit Hilfe einer integrierten Übersetzungsmechanik der Piezoelemente über Festkörpergelenke wird ein Verstellbereich in alle drei Raumrichtungen von 100 μm erreicht, wobei laut Herstellerangaben eine Sprungreproduzierbarkeit kleiner als 25 nm und eine relative Genauigkeit von 2 nm erreicht wird. Die Positionsbestimmung erfolgte dabei absolut mit Hilfe von Dehnungsmessstreifen, die ein Steuergerät (NanoCube Controller, PI) auswertete, in dem sowohl die Regelung wie auch die Spannungsverstärkung zur Ansteuerung der Piezos integriert waren. Ein eventuelles Driften der Piezoelemente, d. h. eine eventuelle Längenveränderung wurde somit durch die absolute Positionskontrolle ausgeglichen. Die Positionierung konnte einerseits manuell, andererseits durch analoge Spannungssignale erfolgen.

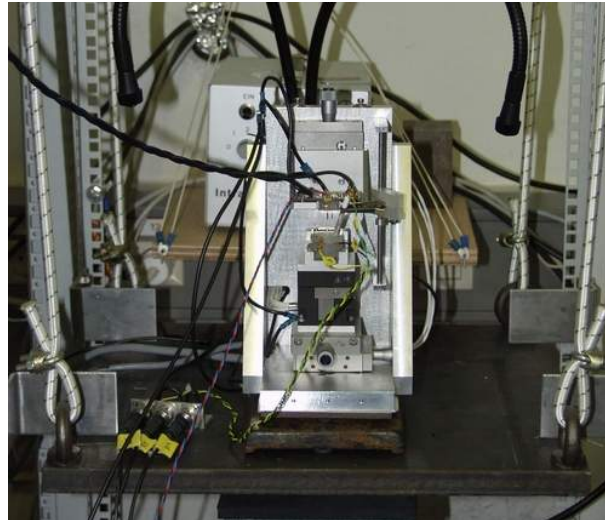


Abb. 3.2: Photo des schwingungsentkoppelten Aufbaus zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen.

Schwingungsentkopplung

Ein weiteres Problem stellten Trittschall und Gebäudeschwingungen dar, die sich im alten Aufbau nahezu ungedämpft ausbreiten konnten [12]. Dies spielte bei Spaltbreiten von einigen 100 nm keine Rolle. Wurde der Spalt jedoch kleiner als 100 nm, so konnten die Erschütterungen zu mechanischen Kontakten zwischen Werkstück und Werkzeug führen und somit zu elektrischen Kurzschlüssen. Diese beeinträchtigten die Mikrostrukturierung und machten das Erreichen der Grenzen der Ortsauflösung unmöglich.

Zur Schwingungsentkopplung wurde daher eine Wandhalterung genutzt, in die eine 20 kg Stahlplatte mit vier Gummiseilen eingehängt wurde. Der Aufbau selbst stand zusätzlich auf einem Dämpfungselement, das auf der Stahlplatte auflag und somit von jeglichen Schwingungen entkoppelt war (Abb. 3.2).

Elektrochemische Zelle

Als Material für die elektrochemische Zelle wurde der Kunststoff Kel-F (Handelsname für Polychlortrifluorethylen) gewählt. Dieser Kunststoff zeichnet sich durch eine hohe chemische Resistenz aus und lässt sich leicht reinigen. Die Reinigung erfolgte in der Regel direkt vor dem Experiment mit einem stark oxidierenden Gemisch aus einem Teil 30% igem Wasserstoffperoxid und einem Teil konzentrierter Schwefelsäure, was sämtliche organischen und anorganischen Verunreinigungen, von Edelmetallen abgesehen, auflöste.

Die Zelle selbst bestand aus zwei Teilen: einem Boden und einem Deckel. Mit Hilfe einer Metallspanne konnte die Werkstückelektrode, in der Regel ein quadratisches Metallblech mit 10 mm Kantenlänge und maximal 1 mm Stärke, auf dem Zellboden befestigt werden. Der Deckel hatte einen Außendurchmesser von 25 mm, eine konzentrische Vertiefung als Volumen für den Elektrolyten und eine 5 mm Bohrung in der Mitte als Fenster zur Werkstückelektrode. Der Deckel wurde mittels zweier Schrauben auf dem Boden montiert, wobei ein Dichtring aus Viton zwischen den beiden Teilen eine wasserdichte Verbindung ermöglichte. Das Elektrolytvolumen betrug typischerweise 500 μl .

Gegen- und Referenzelektrode konnten, solange es sich um einfache Drähte handelte, am Rand des Deckels befestigt werden. Die Gegenelektrode bestand in allen Experimenten aus einem 0.5 mm starken Platindraht, während je nach Experiment zwei verschiedene Referenzelektroden zum Einsatz kamen. Bei den Experimenten, in denen Flusssäure verwendet wurde, diente ein mit Wasserstoff beladener Paladiumdraht als Referenzelektrode, der direkt an der Zelle befestigt wurde. In allen anderen Experimenten wurde dagegen eine miniaturisierte Ag|AgCl-Elektrode als Referenz verwendet.

3.1.2 Elektrischer Aufbau

Damit eine definierte elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen durchgeführt werden konnte, musste neben der Bereitstellung der Hochfrequenz-Spannungspulse gleichzeitig eine großflächige Korrosion des Werkstücks und der Werkzeugelektrode vermieden werden. Letzteres wurde in der vorliegenden Arbeit durch geeignete Wahl der mittleren Potentiale von Werkstück- und Werkzeugelektrode erreicht. Um die mittleren, d. h. niederfrequenten Potentiale dieser Elektroden einstellen zu können (siehe Kap. 4), bedurfte es einer bipotentiostatischen Regelung, die in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist. Dabei misst der Bipotentiostat das Istpotential der Werkstückelektrode gegenüber der Referenzelektrode und korrigiert dieses Potential bei Abweichungen vom vorgegebenen Sollwert durch Änderung des angelegten Potentials des Werkstücks gegenüber der Gegenelektrode. Gleichzeitig kann das Potential der Werkzeugelektrode frei gegenüber dem des Werkstücks eingeregelt werden. Damit der Bipotentiostat nicht durch die zur Strukturierung nötigen hochfrequenten Spannungspulse beeinflusst wurde, erfolgte die Messung der Spannung der Referenzelektrode sowie die Potentialeinstellung des Werkstücks über Tiefpässe.

Um Pulslängen von bis hinunter zu $t_p = 170$ ps einsetzen zu können, mussten die mittels eines Pulsgenerators erzeugten Spannungspulse galvanisch in den Pulstreiber eingekoppelt werden, dessen Ausgang direkt mit der Werkzeugelektrode verbunden war.

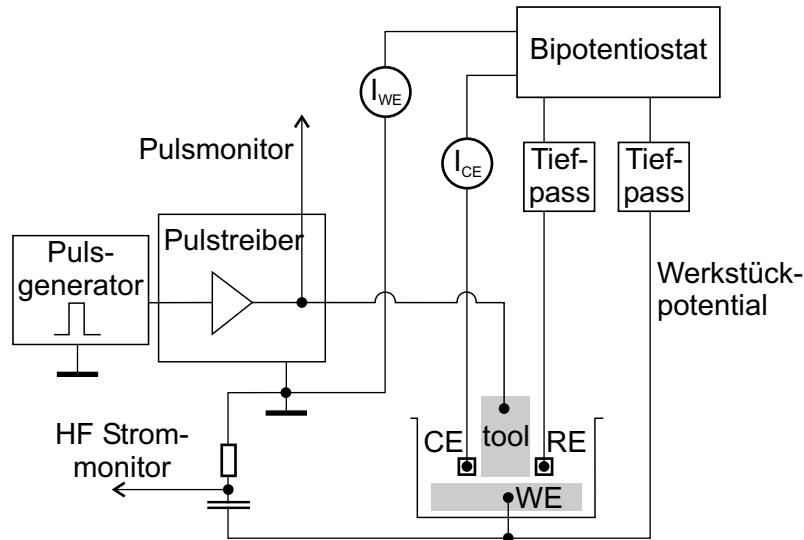


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des elektrischen Aufbaus.

Dies hatte zur Konsequenz, dass die elektrische Masse und somit das mittlere Potential der Werkzeugelektrode nun durch die Masse des Pulsgenerators und des Pulstreibers festgelegt waren. Schaltungstechnisch wurde somit das Werkzeugelektrodenpotential das Bezugspotential. Die Rückleitung der Hochfrequenzpulse erfolgte von der Werkstückelektrode über eine Kapazität zur Masse des Pulstreibers. Mittels eines Stromesswiderstandes von $1.1\ \Omega$ in dieser Leitung konnte die Hochfrequenzstromstärke erfasst werden. Zusätzlich konnten zur In situ-Überprüfung der Pulsparameter diese mittels eines Oszilloskops am Pulsmonitor-Ausgang des Pulstreibers gemessen werden.

Gleichzeitig gestattete der eingesetzte Bipotentiostat eine vom Strom durch die Gegenelektrode I_{CE} unabhängige Messung von I_{WE} , dem Strom durch das Werkstück. Dazu wurde der Strom gemessen, der vom Werkstück über den Bipotentiostaten zur Masse des Pulstreibers floss. Hierdurch wurde eine sehr empfindliche und eindeutige Kontaktmessung zwischen Werkstück- und Werkzeugelektrode möglich, da nun auch geringste Gleichstrom-Kurzschlussströme im Bereich von $10\ \mu\text{A}$ eindeutig detektiert werden konnten. Diese traten bei Kontaktwiderständen von $10\ \text{k}\Omega$ und einer Potentialdifferenz von $100\ \text{mV}$ auf, wodurch man eine zerstörungsfreie Kontaktdetektion auch bei kleinsten Werkzeugdurchmessern von $50\ \text{nm}$ erreichte. Ein Vergleich dieses messbaren Kontaktwiderstandes von $10\ \text{k}\Omega$ mit dem Widerstandswert eines atomaren Tunnelkontaktes von etwa $13\ \text{k}\Omega$ verdeutlicht die erzielte Empfindlichkeit [24, 25].

Computergeregelter Bipotentiostat

In der vorliegenden Arbeit kam ein PC-geregelter Bipotentiostat zum Einsatz, der im Wesentlichen aus zwei Teilen bestand: zum einen aus einer softwareseitigen Proportional-Integral (PI)-Regelung, die mit dem Softwareentwicklungspaket LabView (National Instruments) realisiert wurde, und zum anderen aus einem hardwareseitigen Interface, welches die verwendeten Aus- und Eingänge der ADC/DAC-Karten (6703 & 6052E, National Instruments) mit den vier Elektroden verband.

Die speziell entwickelte Software war so konzipiert, dass eine diskontinuierliche Regelung stattfand. Dies bedeutete, dass nur nach einstellbaren Zeitintervallen überprüft wurde, ob Soll- und Istpotential des Werkstücks noch übereinstimmten, um dann im Zweifelsfall nachzuregeln. Eine Nachregelung war jedoch nur möglich, wenn kein Kontakt zwischen Werkstück und Werkzeug detektiert wurde. Andernfalls startete die Nachregelung erst nach einer Unterbrechung des Kontaktes. Da so die unbeabsichtigten kurzfristigen Potentialschwankungen der Werkstückelektrode durch Kontakte nicht nachgeregelt wurden, konnte durch diese Maßnahme eine großflächige Korrosion des Werkstücks während des Arbeitens effektiv verhindert werden. Das eingestellte mittlere Grundpotential (siehe Kap. 4.2.1) wurde somit nicht undefiniert verändert. Es zeigte sich, dass trotz Zeitintervallen von 120 s, in denen nicht geregelt wurde, die mittleren Potentiale auf den gewünschten Werten gehalten wurden.

Weitere Vorteile der softwarebasierten Lösung lagen zum einen in der einfach zu realisierenden Möglichkeit, wichtige Parameter, wie z. B. I_{CE} und Ist- und Sollpotential des Werkstücks, zur späteren Auswertung oder Überprüfung automatisch mitprotokollieren zu können. Zum anderen konnte ein *scan*-Generator zur zyklischen Voltammetrie auf Softwarebasis implementiert werden.

Pulstreiber

Um das Ziel dieser Arbeit, eine Ortsauflösung in der Größenordnung von 10 nm, zu erreichen, bedurfte es der Anwendung von Höchstfrequenzspannungspulsen. Dieses erforderte einige grundlegende Veränderungen an den Pulstreibern. Wie Abbildung 3.3 zu entnehmen ist, wurden in der vorliegenden Arbeit die Spannungspulse vom Pulsgenerator direkt galvanisch in den Pulstreiber und somit in die Werkzeugelektrode eingekoppelt. Damit es beim Anlegen der Spannungspulse nicht zu einer Verschiebung des mittleren Potentials der Werkzeugelektrode kam, mussten die Rechteck-Spannungspulse einen geeigneten

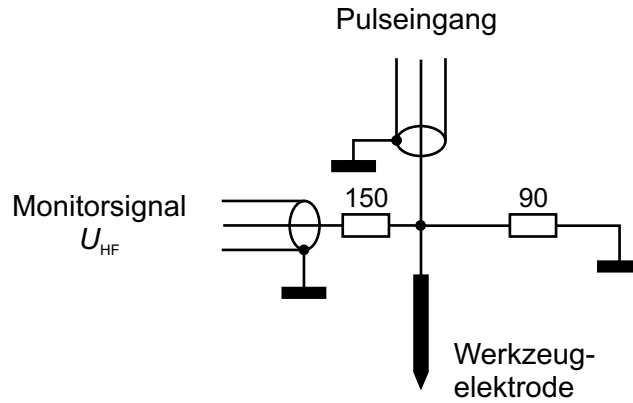


Abb. 3.4: Schaltbild des passiven Stromtreibers für die Verwendung von Höchsfrequenzpulsen mit einer Anstiegszeit von 70 ps.

Offset von z. B. -10% der verwendeten Pulshöhe bei einem Puls/Pausen-Verhältnis von $1/10$ aufweisen.

Zur Einkopplung der Pulse in die elektrochemische Zelle kamen zwei Typen von Puls treibern zum Einsatz, die sich grundlegend unterschieden. Diese waren nötig, um neben der Erzeugung der Monitorsignale für Pulsspannung und -strom die 50Ω -Ausgänge der verwendeten Pulsgeneratoren an die Impedanz der elektrochemischen Zelle anzupassen. Diese Impedanz ist u. a. von der Größe des verwendeten Werkzeugs, aber auch von der Leitfähigkeit des Elektrolyten abhängig. Eine ideale Impedanzanpassung wird mit einer aktiven Verstärkung der Spannungspulse mittels eines möglichst nahe am Werkzeug angebrachten Spannungsverstärkers erreicht, da so ein der Zellimpedanz angepasster Strom getrieben werden kann. Solch ein aktiver Pulstreiber konnte für das Arbeiten mit Spannungspulsen $t_P \geq 2$ ns realisiert werden. Durch den treibbaren Strom von in diesem Fall bis zu $I = 150$ mA konnten relativ große Werkzeugelektroden genutzt werden.

Für das Arbeiten mit Höchsfrequenzpulsen ($t_P < 2$ ns) musste dagegen ein passiver Pulstreiber verwendet werden. Dies lag daran, dass eine aktive Verstärkung bei den erforderlichen Anstiegszeiten von ca. 70 ps, wenn überhaupt, nur mit einem großen Aufwand zu realisieren gewesen wäre. Aus diesem Grunde bestand der Pulstreiber im Wesentlichen aus einem Widerstandsnetzwerk, wie Abbildung 3.4 zu entnehmen ist.

Der „Treiber“ war so konzipiert, dass bei der Verwendung kleinster Werkzeugelektroden ($\varnothing < 400$ nm) dieser mit der elektrochemischen Zelle zusammen eine Eingangsimpedanz von etwas mehr als 50Ω aufwies. Die Hochfrequenzpulse konnten daher direkt mit einem Koaxialkabel von 50Ω Wellenwiderstand zugeführt werden. Zur Erzeugung der Pulse wurde ein Hochfrequenzpulsgenerator (8133A, Agilent) verwendet. Die sich ergebende Fehlanpassung von $10\text{--}20\%$ war ausreichend gering, um 170 ps kurze Pulse

erfolgreich zur Mikrostrukturierung einzusetzen. Die In situ-Kontrolle der Pulsspannung und des -stroms übernahm ein Sampling Oszilloskop (CSA8000, Tektronix), das mit Hilfe von Hochfrequenzkabeln mit der Treiberplatine verbunden war.

Elektronische Limitierungen

Die kürzesten Pulse, die mit dem neuen Aufbau eingesetzt werden konnten, wiesen eine Pulslänge von 170 ps auf. Das war zum einen das Minimum, das der eingesetzte Pulsgenerator erzeugen konnte, zum anderen käme es aufgrund der oben erwähnten Fehlanpassung bei abnehmender Pulslänge zu einer stärkeren Reflexion am Werkzeug und zu einer größeren Verzerrung der am Werkzeug anliegenden Pulse. Weitere Probleme bereitete neben der unvermeidlichen Dispersion des Pulssignals in den verwendeten Leitungen die Reflexion der Signale an allen Kontakten der Signalleitung. Eine reflexionsfreie Übertragung ist in den geforderten Frequenzbereichen nur sehr aufwändig zu realisieren.

Erdkonzept

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit vor allem der Mess- und Steuersignale des Nano-Positioniersystems musste besonderer Wert auf die Vermeidung von Einstreuungen durch Störsignale gelegt werden. Eine Störung der Steuersignale von 1 mV entspräche einer Positionsänderung von 10 nm und wäre somit vergleichbar mit der angestrebten Ortsauflösung. Es mussten daher vor allem so genannte Erdschleifen vermieden werden, die durch mehrfache Erdung eines Gerätes z. B. durch Schutzkontakt des Netzsteckers und Erdpotential eines Messsignals entstehen. Dies kann Störsignale von bis zu 100 mV zur Folge haben.

Die Vermeidung von Erdschleifen wurde erreicht, indem der Aufbau elektrisch gesehen weitestgehend sternförmig angeordnet wurde [26]. Dazu speiste entweder ein Trenntrafo das verwendete elektrische Gerät, wodurch eine vollständige galvanische Trennung vom Versorgungsnetz gewährleistet wurde. Oder es wurde der Schutzkontakt abgeklemmt, wodurch das Gerät keinerlei Masseverbindung mehr zur Erdleitung des Versorgungsnetzes aufwies. Die Massekontakte sämtlicher Geräte wurden dann mittels der Signal- und Messleitungen unter Vermeidung jeglicher Schleifen zu einem so genannten Sternpunkt geführt, von dem aus die Verbindung zur Laborerde bestand.

Durch diese Maßnahmen konnte eine Reduzierung des 50 Hz Störsignals auf unter 300 μ V in den Steuerleitungen für das Nano-Positioniersystem erzielt werden, was einem Rauschen der Position von ca. 3 nm entsprach. Der Hauptsternpunkt, an dem die wichtigsten Masseleitungen (die des Nano-Positioniersystems und die Abschirmung der

Signalleitungen für die elektrochemische Zelle) zusammenliefern, wurde in der Nähe des Pulstreibers platziert.

3.2 Werkzeugelektroden

Die im Großteil der Experimente genutzten Werkzeugelektroden ließen sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen wurden zylindrische Wolfram-Werkzeuge mit einem Durchmesser von ca. 2–50 μm verwendet, die je nach Experiment zum Teil unten abgeflacht wurden. Zum anderen kamen konische, Rastertunnelmikroskop (STM)-Spitzen ähnliche Werkzeugelektroden mit einem Durchmesser von 50–300 nm aus Wolfram oder Iridium zum Einsatz. Auf die Herstellung beider Arten Werkzeugelektroden soll im Folgenden näher eingegangen werden.

3.2.1 Zylindrische Werkzeuge

Das Material für zylindrische Werkzeuge war Wolfram, da es einerseits mit Hilfe einfacher Mittel möglich war, den Durchmesser in einem weiten Rahmen den Anforderungen anzupassen, und es andererseits eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit gegenüber den verwendeten Elektrolyten zeigte.

Als Grundmaterial kam gerader Wolframdraht (99.5 %, Advent) mit einem Durchmesser von \varnothing 125 μm zur Verwendung. Dieser wurde am unteren Ende auf einer Länge von maximal 0.5 mm elektrochemisch in einem 1 M NaOH-Elektrolyten konzentrisch dünner geätzt. Dies erfolgte in einem Becherglas in einer 2-Elektrodenanordnung, wobei eine Gegenelektrode aus Gold in Form einer Spirale (\varnothing 6 mm, Länge 4 mm) zum Einsatz kam, in die der Wolframdraht konzentrisch platziert wurde. Durch Anlegen einer Gleichspannung von 2 V zwischen den beiden Elektroden war es möglich, den Wolframdraht innerhalb von einigen Minuten auf den gewünschten Enddurchmesser zu ätzen. Mit einem optischen Mikroskop konnte der Fortschritt *in situ* kontrolliert werden.

Um eine definierte Werkzeugelektrodenform mit planer Stirnseite zu erreichen, musste das runde Ende der so erhaltenen Wolframelektrode abgeflacht werden. Dieser Arbeitsschritt konnte mit Hilfe der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen erfolgen. Durch Invertierung der Pulsamplitude konnte der Ort der elektrochemischen Auflösungsreaktion vertauscht werden: Das Werkstück blieb stabil und wurde zum eigentlichen Werkzeug, an dem die runde Wolframelektrode durch definierte elektrochemische Materialauflösung abgeflacht wurde. Abbildung 3.5 zeigt einen mit

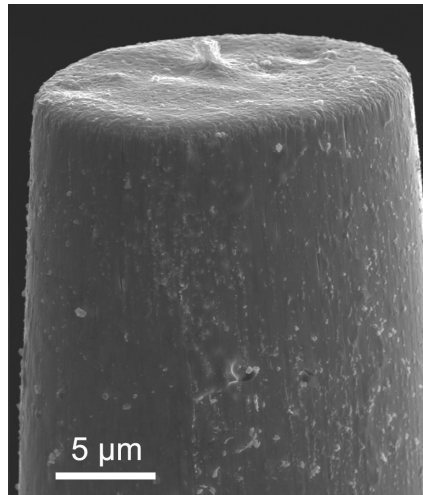


Abb. 3.5: Zylindrische Werkzeugelektrode aus Wolfram mit planer Stirnfläche, die in einem ersten Arbeitsschritt auf einen Durchmesser von 20 μm in 1 M NaOH geätzt und in einem zweiten Arbeitsschritt in 0.6 M HCl/1.1 M HF mit 2.2 V, 20 ns Pulsen abgeflacht wurde.

dieser Methode erzeugten, an der Stirnseite planen Wolframdraht (2.2 V, 20 ns Spannungspulsen, 0.6 M HCl/1.1 M HF). Als Werkstückmaterial kam dabei 1.4301 Edelstahl zum Einsatz.

3.2.2 Konische Werkzeuge

Um die Grenzen der Ortsauflösung untersuchen zu können, bedurfte es sehr kleiner und definierter Werkzeuge, deren Durchmesser deutlich im Submikrometerbereich liegen musste (vgl. Kap. 6.3). Es wurden aus diesem Grunde Werkzeugelektroden verwendet, die konisch in eine Spitze zuliefen und STM-Spitzen glichen.

Wolframspitzen

Die Versuche zur Bestimmung der maximal erreichbaren Ortsauflösung in Nickel wurden mit feinsten Wolframelektroden durchgeführt, deren Durchmesser an der Spitze nur noch 50–100 nm betrug. Der Herstellungsprozess dieser Werkzeuge entsprach der weithin verbreiteten elektrochemischen Methode zur Herstellung von Wolfram-STM-Spitzen in einer 2-Elektrodenanordnung [27]. Als Gegenelektrode kam eine Ringelektrode aus Gold mit einem Ringdurchmesser von 6 mm zum Einsatz. Das Ausgangsmaterial (Wolfram, gerader Draht, \varnothing 125 μm , s. o.) wurde konzentrisch durch den waagrecht positionierten Ring geführt, sodass es ca. 2 cm unten überstand. In dem Ring befand

sich nach kurzem Eintauchen in eine wässrige 1 M NaOH-Lösung eine Lamelle als Elektrolyt. Das Anlegen einer Spannung von ca. +3 V zwischen dem Wolframdraht und der Ringelektrode führte zu einer Taillierung des Wolframdrahtes, die nach einigen Minuten so weit fortgeschritten war, dass der untere Teil des Wolframdrahtes, der als Werkzeugelektrode genutzt wurde, durch sein eigenes Gewicht abriss und sicher in ein bereitgestelltes Gefäß mit Rasierschaum fiel. Die auf diese Weise hergestellten Spitzen hatten in der Regel einen Spitzendurchmesser unter 100 nm (siehe Abb. 3.6a).

Bei den Experimenten zu den Grenzen der Ortsauflösung in Gold stellte sich jedoch heraus, dass die so hergestellten Wolframspitzen bei den dort verwendeten hohen mittleren Potentialen nicht korrosionsfest waren. Innerhalb weniger Minuten wurden sie kürzer und dadurch dicker, da die dünnsten Bereiche sich elektrochemisch auflösten. Aufgrund der Tatsache, dass Iridium elektrochemisch sehr stabil ist, wurden die Experimente in Gold daher mit feinsten Iridiumelektroden durchgeführt.

Iridiumspitzen

Die Herstellung von Iridiumelektroden mit einem Durchmesser von ca. 300 nm verlief ähnlich der gerade geschilderten Methode. Aufgrund der hohen elektrochemischen Stabilität von Iridium musste die Taillierung jedoch in zwei Schritten erfolgen. Im ersten Schritt wurde der Draht (\varnothing 125 μ m, 99,9%, Advent) ca. 2 cm tief in eine senkrecht stehende Glaskapillare gesteckt, die auf dem Boden eines Gefäßes befestigt war. Das Gefäß wurde so weit mit Elektrolyt befüllt, bis der obere Rand der Kapillare gerade bedeckt war. Dadurch hatte der Iridiumdraht nur auf einer Länge von ca. 1 mm Kontakt mit dem Elektrolyten, einer wässrigen ca. 10%igen CaCl_2 -Lösung mit einigen Gewichtsprozent Aceton. Durch das Anlegen einer Wechselspannung von 10 V zwischen dem Iridiumdraht und einem als Gegenelektrode genutzten Graphitstab (\varnothing 5 mm) wurde der Iridiumdraht nur im Bereich zwischen der Oberkante der Kapillare und der Oberfläche des Elektrolyts dünner und erhielt somit die erforderliche Vortaillierung. Dieser Vorgang konnte mit einem optischen Mikroskop in situ verfolgt werden. Nach ca. 20 min war mit ca. 5 μ m der Enddurchmesser des ersten Schrittes erreicht. Der zweite Schritt, das restliche Dünnätzen und letztendliche Abreißen des unteren Teils, erfolgte wiederum mittels einer Elektrolytlamelle. Die Vorgehensweise war nahezu identisch mit der oben geschilderten Methode zur Herstellung von Wolframwerkzeugen. Der einzige Unterschied bestand in der Verwendung des CaCl_2 -Elektrolyten und einer verwendeten Wechselspannung von ca. 6 V.

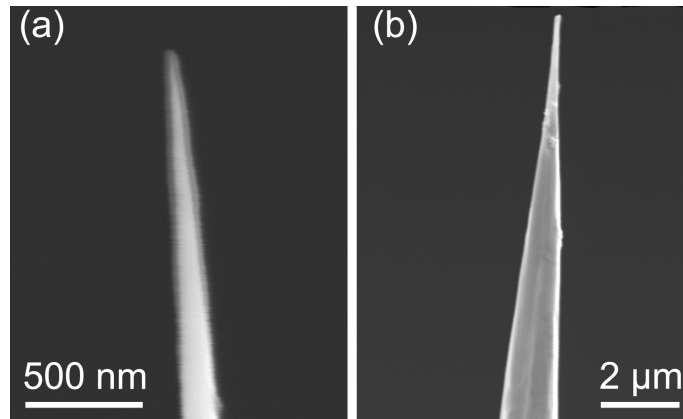


Abb. 3.6: Werkzeugelektroden zur Erzeugung feinsten Strukturen im Nanometerbereich. (a) Wolframelektrode mit einem Durchmesser von 50 nm. (b) Iridiumelektrode mit einem Durchmesser von 300 nm.

Die Werkzeugdurchmesser, die mit dieser Methode erreicht werden konnten, lagen bei ca. 300 nm (siehe Abb. 3.6b).

3.2.3 Elektrische Isolation

Aufgrund der jeweils verwendeten Pulstreiber waren die treibbaren Werkzeugströme begrenzt. Bei Pulslängen, die 2 ns überschritten, lag die Grenze bei 150 mA, und bei den Höchsthäufigkeitspulsen mit bis zu 150 ps kurzen Pulsen konnten nur Ladeströme von 40 mA getrieben werden. Aus diesem Grunde musste die wirksame Oberfläche der Werkzeugelektroden möglichst klein gehalten werden. Dazu wurde, wie in [12] detailliert beschrieben, der Schaft der fertig gestellten Elektroden mit einem thermoplastischen Wachs (Apiezon, Shell Chemicals) so überzogen, dass die untersten 5–200 μm nicht isoliert waren.

3.3 Probenpräparation

Das Kantenmaß der verwendeten Proben wurde durch die genutzte elektrochemische Zelle auf 10×10 mm festgelegt, während die Dicke der Proben maximal 1 mm betragen konnte.

- Bei den Nickelproben handelte es sich um 75 μm dickes Nickelblech (99.5 %, Advent), das auf das geforderte Maß zugeschnitten wurde.

- Die Experimente mit Edelstahl wurden mit 0.1 mm dicken Blechen der Werkstoffnummer 1.4301 durchgeführt. Diese austenitische Legierung enthält neben Eisen noch 18 % Chrom, 9 % Nickel und 0.05 % Kohlenstoff.
- Als Werkzeugstahlproben wurden 1 mm dicke Bleche der Werkstoffnummer 1.2312 verwendet. Diese Werkzeugstahllegierung enthält neben Eisen noch jeweils etwa 0.4 % Kohlenstoff und Silizium, 1.5 % Mangan, 1.9 % Chrom und 0.2 % Molybdän.
- Bei den Goldproben handelte es sich um 250 nm dicke Goldfilme, die auf ein Glassubstrat mit einer 2 nm dicken Haftschrift aus Chrom aufgedampft wurden.

Zur Präparierung wurden die Proben in einem ersten Arbeitsschritt auf einer rotierenden Scheibe mit Si-C-Papier (Körnung 1200) angeschliffen und so von etwaigen Oxidfilmen oder sonstigen Verunreinigungen befreit. Anschließend wurden sie mit einem Filztuch und Diamantpaste (7 μm und 0.5 μm) poliert, wobei die Feinpolitur mit 0.5 μm nur bei den Nickelproben erfolgte. Etwaiger Schleifstaub wurde mit Hilfe eines mit entionisiertem Wasser und Aceton angefeuchteten Wattestabs mechanisch entfernt.

Unmittelbar vor den Experimenten erfolgte bei den Goldproben ein zwei- bis dreimaliges Tempern in einer Butangas-Flamme um etwaige Verunreinigungen zu oxidieren [28]. Zwischen dem Tempern wurden die jeweils abgekühlten Proben mit hochreinem Milli-Q-Wasser gespült.

Elektrolyte

Bei den verwendeten Elektrolyten handelte es sich um wässrige Lösungen, die mit ultrareinem Milli-Q-Wasser angesetzt wurden. Die verwendeten Chemikalien (37%ige Salzsäure, 40%ige Flußsäure, KCl, 95%ige Schwefelsäure, 30%iges Wasserstoffperoxid) entsprachen der Reinheitsklasse „pro analysi“.

3.4 Durchführung

Nach der manuellen Grobannäherung von Werkzeug und Werkstück unter optischer Mikroskopkontrolle auf unter 10 μm wurde mit Hilfe der mit LabView programmierten Kontaktdetektions-Software die Position der Oberfläche festgestellt. Dazu wurde die Probe computergesteuert bis zum Kurzschluss vertikal an die Werkzeugelektrode herangefahren, wodurch der Nullpunkt der Oberfläche festgelegt wurde. Im Anschluß daran

wurde die Werkzeugelektrode zurückgezogen und nach Befüllung mit dem Elektrolyten und Anlegen der gewünschten Potentiale über der Oberfläche positioniert: in einem Abstand zur Oberfläche von 100 nm bei den Experimenten zu den Grenzen der Ortsauflösung und 1 μm bei den anderen Experimenten. Die Bearbeitungsparameter Pulslänge, Pulshöhe, Puls/Pausen-Verhältnis und Vorschubgeschwindigkeit konnten in der jeweiligen LabView-Software zur Mikrostrukturierung direkt eingestellt werden. Des Weiteren konnte bei Bedarf, z. B. beim Arbeiten am Limit der Ortsauflösung, der Arbeitsspalt zur Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit regelmäßig gespült werden, um so die Diffusion von abgetragenem Material aus dem Spalt heraus zu unterstützen. Dazu wurde nach einer einstellbaren Distanz die Werkzeugelektrode kurz zurückgezogen und danach wieder an die letzte Stelle positioniert.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Direkt nach den Experimenten erfolgte in der Regel eine kurze Überprüfung des Gelingens des Experimentes an einem Auflichtmikroskop. Da jedoch Strukturgrößen teilweise kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts mit gleichzeitig hohen Aspektverhältnissen erzielt wurden, war eine Auswertung der Experimente nur mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) möglich. Alle hier gezeigten Abbildungen von Mikro- und Nanostrukturen sowie der verwendeten Werkzeugelektroden wurden mit Hilfe eines REM (S-570, Hitachi) angefertigt.