

4 Wahl der elektrochemischen Parameter zur Mikrostrukturierung

Um die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen erfolgreich einsetzen zu können, bedarf es einer wohl überlegten Wahl des zu bearbeitenden Materials, des Elektrolyten und der elektrochemischen Parameter. Zu letzteren zählen in erster Linie die mittleren Potentiale von Werkzeug- und Werkstückelektrode, sowie Pulslänge und -amplitude. Im Hinblick auf das Hauptziel dieser Arbeit, die experimentellen Grenzen der Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen zu untersuchen, ist die Auswahl eines geeigneten Werkstoffes und des dazugehörigen Elektrolyten besonders wichtig.

4.1 Anforderungen an ein ideales Material/Elektrolyt-System zur elektrochemischen Mikrostrukturierung

Das in [12] untersuchte System Kupfer/Perchlorsäure eignete sich nur bedingt für die Untersuchung der Grenzen der Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung. Die Redoxreaktion $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$ ist reversibel und besitzt eine hohe Austauschstromdichte. Dadurch kommt es bereits bei kleinen Abweichungen des Werkstückpotentials Φ_{WE} vom Gleichgewichtspotential der Cu/Cu²⁺-Redoxreaktion zur großflächigen Kupfer-Auflösung bzw. -Abscheidung. Zusätzlich bewirkt aufgelöstes Material im Spalt zwischen dem Werkstück und der Werkzeugelektrode eine Konzentrationserhöhung von Cu²⁺, welche eine lokale Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Redoxreaktion und dadurch eine lokal verstärkte Rückabscheidung zur Folge hat [29]. Die quantitative Untersuchung der Ortsauflösung im Bereich unterhalb ca. 1 μm ist daher am System Cu/Cu²⁺ schwierig. Es ergab sich demzufolge eine Liste von Anforderungen für ein idea-

les elektrochemisches System zur Untersuchung der Grenzen der Ortsauflösung. Dieses System sollte

- eine sehr geringe Austauschstromdichte des Werkstückmaterials besitzen, damit es nicht durch Rückabscheidung gelösten Materials zu einer Modifikation der erzeugten Strukturen kommt;
- eine ausreichende Auflösungs geschwindigkeit bei positiver Polarisierung besitzen, um für einen angemessenen Zeitrahmen der Experimente zu sorgen;
- keine Bildung von passivierenden Oxidschichten aufweisen, die die Strukturierung durch ultrakurze Spannungspulse behindern könnten (siehe Kap. 7);
- keine isotrope oder anisotrope Korrosion des Werkstückmaterials zeigen, um erzeugte Strukturen nicht zu modifizieren.

Aus diesen Anforderungen ergaben sich zwei elektrochemische Systeme, an denen die Grenzen der Ortsauflösung in der vorliegenden Arbeit untersucht werden sollten: Zum einen das System Ni/HCl, bei dem es aufgrund der gewählten Parameter ($\text{pH} < 2$) zu keiner Rückabscheidung des Metalls im Bereich der genutzten Potentialbereiche kommen konnte. Zum anderen das im Anschluß daran vorgestellte System Au/Cl⁻, bei dem eine Rückabscheidung zwar möglich, aber durch langsame Rückabscheidungsraten so gehemmt war, dass eine ungewollte Modifikation der erzeugten Strukturen unterdrückt werden konnte.

4.2 Wahl der elektrochemischen Parameter am System Nickel/HCl

Elektrochemische Besonderheiten des Systems Nickel/HCl

Abbildung 4.1 zeigt ein Cyclo-Voltammogramm (CV) eines mechanisch polierten Nickelblechs in 0.2 M HCl. Dieses CV wurde direkt in der elektrochemischen Zelle zur Mikrostrukturierung gegen eine Ag|AgCl-Referenzelektrode an Luft gemessen. Die durchgezogene Linie stellt den ersten, die gestrichelte Linie den zweiten Zyklus dar. Bei weiteren Zyklen blieb das CV unverändert. Zu erkennen ist, dass es bei Potentialen größer 0 bzw. $-0.2 V_{\text{Ag|AgCl}}$ zur starken Nickelauflösung mit hohen Stromdichten und bei einer Polarisierung kleiner $-0.5 V_{\text{Ag|AgCl}}$ zu einer Wasserstoffentwicklung kommt. Obwohl das

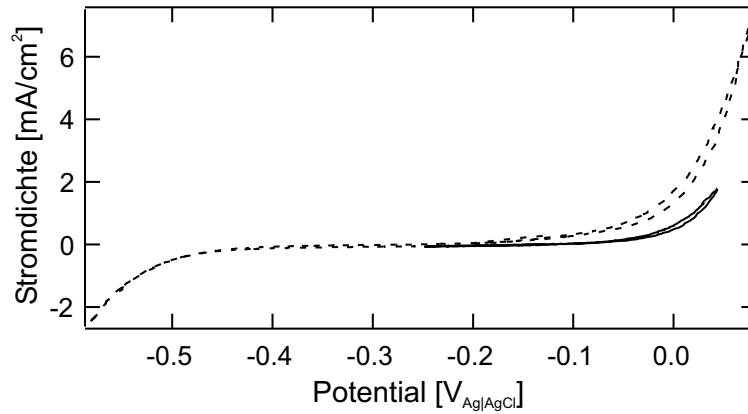


Abb. 4.1: CV eines Nickelbleches in 0.2 M HCl (durchgezogene Linie: erster Zyklus, gestrichelte Linie: zweiter Zyklus Startpotential: $\Phi_{WE} = -0.13 V_{Ag|AgCl}$, erst anodische, dann kathodische Polarisierung.

Standardpotential von Ni/Ni^{2+} bei ca. $-0.43 V_{Ag|AgCl}$ liegt, beginnt die merkliche elektrochemische Auflösung von Nickel erst bei ca. $0 V_{Ag|AgCl}$. Eine komplette Passivierung der Oberfläche, wie sie z. B. in Essig- oder Schwefelsäure auftreten würde, tritt in HCl jedoch nicht auf [30]. Eine solche Passivierung würde sich durch ein Absinken des Oxidationsstromes bei Potentialen oberhalb eines Passivierungspotentials bemerkbar machen. Zu beachten ist aber, dass die Nickelauflösung nach einer beträchtlichen Wasserstoffentwicklung im zweiten Zyklus schon bei $-0.2 V_{Ag|AgCl}$ einsetzt, was auf eine Beseitigung der natürlichen Oxidschicht hindeutet. Eine Rückabscheidung des Nickels ist in den genutzten Potentialbereichen aufgrund des niedrigen pH-Wertes des Elektrolyten ($pH < 2$) und der daher vor der Ni-Abscheidung einsetzenden starken Wasserstoffentwicklung nicht möglich.

Limitierung des Systems in Bezug auf die maximal erreichbare Ortsauflösung

Die ersten drei Punkte der obigen Liste der idealen Anforderungen – keine Rückabscheidung, ausreichende Reaktionskinetik und keine Passivierung – wurden vom System Ni/HCl erfüllt. Daher fiel die Wahl für die ersten Experimente zur Überprüfung der Grenzen der Ortsauflösung der Mikrostrukturierung auf dieses System.

Es stellte sich jedoch heraus, dass es zu einer langsamen aber unvermeidbaren anisotropen Korrosion der Nickeloberfläche kam, die auch bei kathodischen mittleren Potentialen des Werkstücks Φ_{WE} nicht in einem ausreichenden Maße verhindert werden konnte. Um die Auswirkungen auf die erzeugten Strukturen gering zu halten, mussten daher die Experimente zeitlich begrenzt werden, wodurch komplexere Strukturen nicht

erzeugt werden konnten. Diese Auswirkungen kamen jedoch erst bei Strukturgrößen von weit unter 100 nm zum Tragen, weswegen das System Ni/HCl nur für die experimentelle Überprüfung der theoretisch vorhergesagten Grenze der Ortsauflösung von unter 20 nm ungeeignet war.

4.2.1 Parameterwahl am System Ni/HCl

Für eine erfolgreiche Mikrostrukturierung bedarf es der definierten Kontrolle der elektrochemischen Parameter wie z.B. der mittleren Potentiale von Werkstück Φ_{WE} und Werkzeug Φ_{tool} , damit eine ungewollte Korrosion verhindert wird. Diese Potentiale konnten unabhängig von einander mit Hilfe des Niederfrequenz-Bipotentiostaten (vgl. Kap. 3.1.2) gegenüber einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode geregelt werden. Als Beispiel für eine angemessene Wahl der elektrochemischen Parameter werden im Folgenden das mittlere Grundpotential von Werkstück- und Werkzeugelektrode sowie die erforderliche Pulsamplitude für das System Ni/HCl erläutert.

Potential der Werkstückelektrode

Um das geeignete mittlere Grundpotential des Werkstücks zu bestimmen, kann das CV aus Abbildung 4.1 herangezogen werden. Die Ausbildung eines breiten Potentialbereiches ohne nennenswerten Reaktionsstrom ist grundsätzlich von Vorteil, da dadurch die Wahl des mittleren Potentials im Gegensatz zum in [12] genutzten Redoxsystem $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$ weniger kritisch wird. Um die anisotrope Korrosion der Ni-Oberfläche zu minimieren, hat sich ein mittleres Potential von $\Phi_{WE} = -0.2 V_{Ag|AgCl}$ als geeignet erwiesen. Bei negativeren Potentialen setzte Wasserstoffentwicklung ein, die die Mikrostrukturierung behindert, während bei höheren Potentialen die Oberfläche zu schnell großflächig korrodiert.

Pulsamplitude

Während der Bearbeitung mit den Spannungspulsen musste das Werkstück räumlich begrenzt stark in den Bereich der anodischen Metallauflösung polarisiert werden. Dieses durch die lokale Umladung der Doppelschicht erzeugte Potential setzt sich aus der Summe des Grundpotentials und der Amplitude der angelegten Spannungspulse zusammen. Bedenkt man, dass Oxidationsstromdichten in der Größenordnung von 1 mA/cm^2 einer Auflösungsrate von ungefähr einer Monolage pro Sekunde entsprechen, wird deutlich,

dass man für eine ausreichend schnelle Materialbearbeitung ($1 \mu\text{m/s} \hat{=} 3 \cdot 10^4 \text{ ML/s}$) Oxidationsstromdichten in der Größenordnung von einigen A/cm^2 benötigt. Diese treten bei einer lokalen Umladung der Doppelschicht von ca. 1 V auf. Da der Spannungspuls zwei Doppelschichten umlädt – die des Werkstücks und die der Werkzeugelektrode – und unter der Annahme, dass sich der angelegte Spannungspuls auf beide Doppelschichten gleich verteilt, wurde also eine Pulsamplitude von 2 V benötigt.

Potential der Werkzeugelektrode

Ähnlich dem Werkstückpotential muss auch das mittlere Potential der Werkzeugelektrode mit Sorgfalt ausgewählt werden, um einer Korrosion vorzubeugen. Aufgrund der bipotentiostatischen Regelung ist dies unabhängig vom Werkstückpotential möglich. In den meisten Experimenten wurden Wolfram-Werkzeuge verwendet, die in verdünnter Salzsäure eine hohe Stabilität aufweisen und einem Potential von bis zu $0.8 V_{\text{Ag|AgCl}}$ standhielten [31]. Des Weiteren muss die Rückabscheidung von aufgelöstem Material am Werkzeug unterbunden werden, wodurch sich für die Bearbeitung ein nutzbares Intervall des mittleren Werkzeugpotentials von -0.5 bis $+0.8 V_{\text{Ag|AgCl}}$ ergibt. Um den Potentialbereich näher einzuschränken, muss berücksichtigt werden, dass das Grundpotential der Elektrode zusammen mit dem angelegten Spannungspuls die Umladung der Werkzeug-Doppelschicht bestimmt und damit die Reaktion, die an dieser Elektrode abläuft. Dies wird im anschließenden Kapitel 4.3 detailliert erläutert. Es zeigte sich jedoch, dass mit einem Werkzeugelektrodenpotential von $\Phi_{\text{tool}} \approx -0.15 V_{\text{Ag|AgCl}}$ zum eine Korrosion verhindert wurde und gleichzeitig gute Ergebnisse erzielt werden konnten.

4.3 Gegenreaktion der Metallauflösung

Wie oben erwähnt fällt ungefähr die Hälfte der Pulsamplitude über der Doppelschicht der Werkzeugelektrode ab, polarisiert diese jedoch im Gegensatz zum Werkstück kathodisch. Bei einem ausreichend negativen Grundpotential des Werkzeuges und einer lokalen Polarisation von ca. 1 V bei einer Pulsamplitude von 2 V kann es trotz der hohen Überspannung der H_2 -Entwicklung an Wolfram am Werkzeug zur Wasserstoffentwicklung kommen [5]. Dieses wird im Folgenden als lokale Gegenreaktion bezeichnet. Auf der anderen Seite können hinreichend positive Grundpotentiale des Werkzeuges hier Faraday-Reaktionen erfolgreich unterdrücken. Netto-Faraday-Ströme, die z. B. durch Metallauflösung des Werkstücks auftreten, werden dann durch den Bipotentiostaten zur Gegenelek-

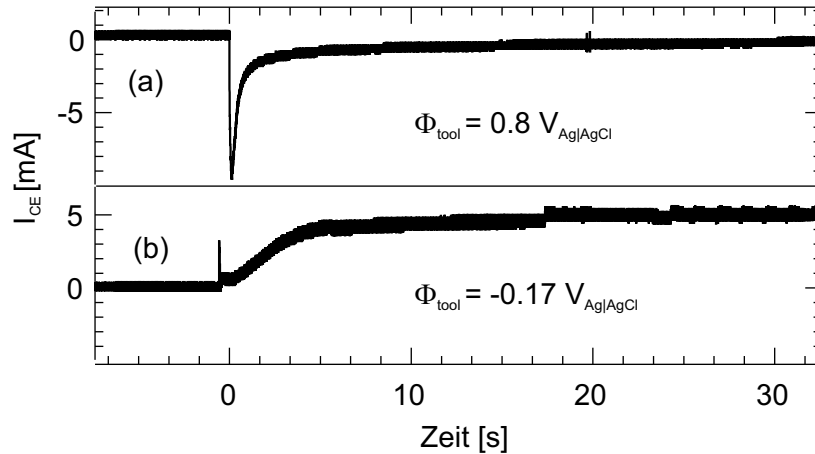


Abb. 4.2: Stromfluss durch die Niederfrequenz-Gegenelektrode bei der Mikrostrukturierung eines Nickelbleches. Zum Zeitpunkt $t=0$ wurden 50 ns, 2.8 V Pulse zwischen einem zylindrischen Werkzeug ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) und einer Ni-Oberfläche bei einer Spaltbreite von 200 nm angelegt. (a) Durch $\Phi_{\text{tool}} \approx 0.8 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$ erfolgreiche Unterdrückung elektrochemischer Reaktionen am Werkzeug. Der kathodische Strom weist auf Wasserstoffentwicklung an der Gegenelektrode hin, welches der Gegenreaktion der Nickelauflösung (0.2 M HCl, $\Phi_{\text{WE}} \approx -0.27 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$) entspricht. (b) Bei $\Phi_{\text{tool}} \approx -0.17 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$ dominiert die Wasserstoffentwicklung am Werkzeug, welche durch die Sauerstoffentwicklung der Gegenelektrode – erkennbar am anodischen Strom – ausgeglichen wird (0.2 M HCl, $\Phi_{\text{WE}} \approx -0.18 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$).

trode fließen, was im Folgenden als globale Gegenreaktion bezeichnet wird. Die globale sowie die lokale Gegenreaktion konnten mit einem Experiment nachgewiesen werden.

4.3.1 Globale Gegenreaktion

Eine zylindrische Werkzeugelektrode (W , $\varnothing 50 \mu\text{m}$) wurde in einem Abstand von 200 nm über einer Nickel-Oberfläche positioniert. Das Werkzeuggrundpotential wurde in 0.2 M HCl auf $\Phi_{\text{tool}} \approx 0.8 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$ geregelt, was der oberen Grenze des nutzbaren Intervalls für das Werkzeugpotential entsprach. Der niederfrequente Strom, der durch die Gegenelektrode des Potentiostaten floss, wurde gemessen und ist in Abbildung 4.2a aufgetragen ($\Phi_{\text{WE}} \approx -0.3 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$). Vor dem Einschalten der Spannungspulse betrug der Strom durch die Gegenelektrode $I = 0 \text{ A}$. Es fanden also keine signifikanten elektrochemischen Reaktionen statt. Nach Anlegen von 50 ns, 2.8 V Pulsen einer Wiederholfrequenz von 2 MHz zum Zeitpunkt $t = 0$ an die Werkzeugelektrode floss ein kathodischer Strom von maximal $I = -10 \mu\text{A}$ durch die Gegenelektrode, der in den folgenden 40 s trotz weiterhin

angelegter Pulse auf $I = 0$ A zurückging. An der Gegenelektrode findet also die Reduktion von H^+ , d. h. die Gegenreaktion zur Nickel-Oxidation, statt. Das Abklingen des kathodischen Stromes lässt sich durch die Zunahme der Arbeitsspaltbreite durch Materialauflösung erklären. Infolgedessen steigt die Zeitkonstante der Doppelschichtumladung, woraus eine reduzierte lokale Umladung mit entsprechend geringerer Materialauflösungsrate und demgemäß kleinerem Faraday-Strom folgt. Nach 40 s wurden die Spannungspulse abgeschaltet. Die Tiefe des entstandenen Loches wurde in situ durch Tasten mit dem Werkzeug auf $0.66 \mu\text{m}$ bestimmt, während die lateralen Ausmaße mittels des REM ex situ bestimmt wurden. Mit Hilfe der so erhaltenen Lochgeometrie konnte berechnet werden, dass die Menge des aufgelösten Nickels $1.2 \cdot 10^{14}$ Atomen entsprach. Die Integration des Stromes durch die Gegenelektrode des Potentiostaten ergab eine Gesamtladung von $30 \mu\text{C}$, was gleichbedeutend einer Oxidation von $1 \cdot 10^{14}$ Nickel Atomen zu Ni^{2+} war. Berücksichtigt man die experimentellen Unsicherheiten zur exakten Bestimmung der Lochgeometrie, ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Menge des anodisch aufgelösten Materials und des durch die Gegenelektrode geflossenen kathodischen Stroms. Durch geeignete Wahl des Grundpotentials des Werkzeugs von $\Phi_{\text{tool}} \approx 0.8 \text{ V}_{\text{Ag|AgCl}}$ konnte somit die Gegenreaktion zur anodischen Metallauflösung – die Wasserstoffentwicklung – vollständig auf die Gegenelektrode verlagert und am Werkzeug unterdrückt werden.

Für ein detaillierteres Verständnis bleibt zu beantworten, wie ein Niederfrequenz-Bipotentiostat die hochfrequenten Faraday-Strompulse ausgleichen konnte. Zu beachten in dieser Hinsicht ist der große Abstand von einigen Millimetern zwischen der Gegenelektrode des Bipotentiostaten und dem Werkzeug, bzw. Werkstück. Aufgrund der daraus resultierenden langen Zeitkonstante für die Ladung der Doppelschicht an der Gegenelektrode bleibt die Gegenreaktion durch die einzelnen Hochfrequenzpulse unbeeinflusst. Mit anderen Worten stellt sich die Frage: Wo wurde die Überschussladung durch die lokale Ni-Auflösung während der Oxidationspulse zwischengespeichert? Die einzige Elektrode, die neben dem Werkstück von den Hochfrequenzpulsen beeinflusst werden konnte, war die Werkzeugelektrode. Über diese floss auch der Faraday-Strompuls, hervorgerufen durch die Metallauflösung während der 50 ns andauernden Spannungspulse. Da jedoch eine Faradaysche Gegenreaktion, d. h. die Wasserstoffentwicklung am Werkzeug, durch die Wahl des mittleren Potentials Φ_{tool} unterdrückt wurde, führte der Oxidationsstrom nur zu einer zusätzlichen Aufladung der Werkzeugelektroden-Doppelschicht. Im Gegensatz zum Ladestrom von 10–100 mA ist der Strom, hervorgerufen durch die Auflösung des Nickels mit ca. 10–100 μA einige Größenordnungen kleiner. Aus diesem Grund wird nach dem Einschalten der Oxidationspulse jeder dieser 50 ns langen Pulse die Doppelschicht

der Werkzeugelektrode ein wenig stärker aufladen, wodurch sich deren Grundpotential langsam positiv verschiebt. Diese Verschiebung wird von dem Bipotentiostaten ausgeglichen, indem die Gegenelektrode negativer polarisiert wird, wodurch sich an dieser Stelle Wasserstoff entwickelt. Folglich fließt im stationären Zustand, der bei dem verwendeten Bipotentiostaten innerhalb einiger ms erreicht war, der gemittelte Faradaysche Strom durch die Gegenelektrode. Die Doppelschicht der Werkzeugelektrode dient also nur als Zwischenspeicher für die Zusatzladung, die bei der gepulsten Nickel-Auflösung auftritt. Sie wirkt somit, zusammen mit dem großen Elektrolytwiderstand zwischen dem Werkzeug und der weit entfernten Gegenelektrode als Tiefpass, der den schnellen Faraday-Strom über die Pulsperiode mittelt.

4.3.2 Lokale Gegenreaktion

Durch ein entsprechend negatives mittleres Potential der Werkzeugelektrode wird die Wasserstoffentwicklung beim Anlegen von Spannungspulsen am Ort des Werkzeuges ermöglicht. Die Gegenreaktion zur Nickel-Auflösung, die Wasserstoffentwicklung, wird somit an den umgeladenen Bereichen des Werkzeugs stattfinden und damit ähnlich lokalisiert wie die Metallauflösung. Wird durch ein zu negatives Grundpotential der Werkzeugelektrode durch die lokale kathodische Umladung der Werkzeugdoppelschicht mehr Wasserstoff erzeugt, als die lokale Gegenreaktion zur Ni-Auflösung benötigt, muss dies netto eine Sauerstoffentwicklung an der Gegenelektrode zur Folge haben. Bei einem Werkzeugpotential von $\Phi_{\text{tool}} \approx 0.17 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$ wurde tatsächlich ein anodischer Sauerstoff-Entwicklungsstrom durch die Gegenelektrode gemessen (siehe Abb. 4.2b). Die weiteren experimentellen Parameter entsprachen denen der Abbildung 4.2a.

4.4 Parameterwahl am System Gold/Chlorid

Da das System Nickel/HCl, aufgrund der zu starken Korrosion der Nickel-Oberfläche (siehe Kap. 4.2), nicht für die experimentelle Überprüfung der theoretisch vorhergesagten Grenze der Ortsauflösung von unter 20 nm geeignet war, musste ein anderes, tauglicheres System gefunden werden. Es stellte sich heraus, dass das System Gold/Chlorid zwar nicht alle Punkte der idealen Anforderungen (vgl. Kap. 4.1) erfüllte, die Bearbeitung von Gold in chloridhaltigem Elektrolyten aber ausreichend praktikabel war. Wie im folgenden Abschnitt dargestellt wird, weist die Goldoxidation in chloridhaltigen Elektrolyten eine ausreichende Reaktionskinetik auf, während gleichzeitig u. a. durch eine geeignete

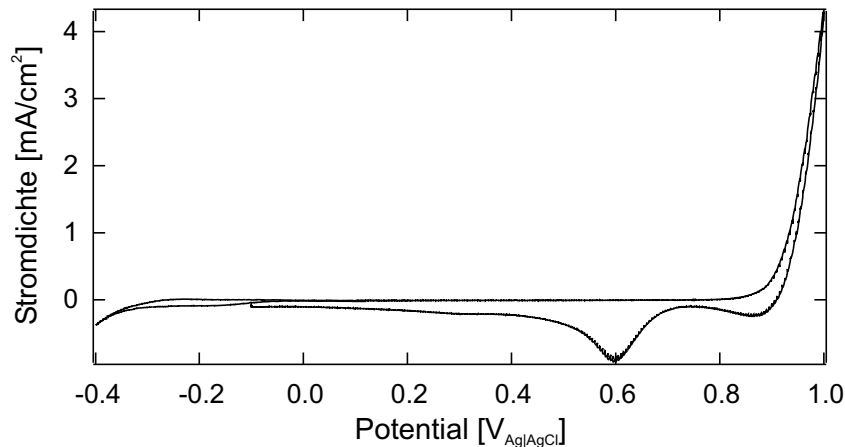


Abb. 4.3: CV einer Goldoberfläche, das an Luft in einem Gemisch aus 0.01 M HCl mit 0.2 M KCl gemessen wurde. Startpotential: $\Phi_{WE} = -0.13 V_{Ag|AgCl}$, erst anodische, dann kathodische Polarisierung (Scangeschwindigkeit 2 mV/s).

Grundpotentialwahl eine isotrope und anisotrope Anätzung der Strukturen unterbunden werden konnte.

Elektrochemische Besonderheiten des Systems Gold/Chlorid

Abbildung 4.3 zeigt ein CV einer auf einen Glasträger aufgedampften Goldschicht in einem Gemisch aus 0.01 M HCl mit 0.2 M KCl, das direkt in der elektrochemischen Zelle zur Mikrostrukturierung gegen eine Ag|AgCl-Referenzelektrode gemessen wurde. Zu erkennen ist, dass die Goldoberfläche über einen weiten Potentialbereich beinahe ideal polarisierbar ist. Erst unterhalb eines Potentials von $\Phi_{WE} \approx -0.3 V_{Ag|AgCl}$ setzt spürbare Wasserstoff-Entwicklung ein. Die Goldauflösung, die durch den chloridhaltigen Elektrolyten ermöglicht wird, beginnt bei einem Potential positiv von $0.9 V_{Ag|AgCl}$. Hierbei wird Gold typischerweise zu Au(III) oxidiert, das durch die Chloridionen zu $[AuCl_4]^-$ komplexiert wird [32–34]. Bei moderaten Auflösungspotentialen im Bereich von $\sim 0.9 V_{Ag|AgCl}$ wurde auch die Bildung von $[AuCl_2]^-$ beobachtet [35]. Die Rückabscheidung von Gold ist möglich, setzt jedoch aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit der Au(III)-Reduktion zu metallischem Gold erst bei einem Potential von ca. $0.6 V_{Ag|AgCl}$ ein, wobei als Zwischenprodukt $[AuCl_2]^-$ gebildet werden kann [34,36]. Es ergibt sich also ein Potentialfenster von ca. 300 mV für die Wahl des mittleren Grundpotentials. Der kathodische Strompeak, der bei ca. $0.85 V_{Ag|AgCl}$ auftritt, ist auf eine Reduktion von Oberflächenoxid zurückzuführen [36].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das System Au/Cl⁻ ideal geeignet war, die Grenzen der Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen experimentell zu erreichen.

Parameter für die elektrochemische Bearbeitung

Es stellte sich heraus, dass ein Werkstückpotential von $\Phi_{WE} = 0.77 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$ für die elektrochemische Mikrostrukturierung am geeignetsten war, da so einerseits die *bulk*-Metallauflösung noch nicht einsetzte und andererseits die lokale Rückabscheidung erfolgreich unterdrückt werden konnte. Um die Rückabscheidung von Gold auch am Werkzeug zu vermeiden, musste an die Werkzeugelektrode ein relativ hohes mittleres Potential von $\Phi_{\text{tool}} \approx 1.1 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$ angelegt werden. Wolfram war als Material für die Werkzeugelektroden nicht geeignet, da es bei den verwendeten hohen mittleren Potentialen nicht korrosionsfest war. Die dünnsten Bereiche der Werkzeugelektrode lösten sich elektrochemisch auf, wodurch diese innerhalb weniger Minuten kürzer und dadurch dicker wurde. Die Experimente in Gold wurden daher mit feinsten Iridiumelektroden durchgeführt, da Iridium elektrochemisch sehr stabil ist.