

5 Grenzen der Ortsauflösung

5.1 Was bestimmt die Ortsauflösung und ihre Grenzen?

Die in [12] durchgeführten Experimente zur Mikrostrukturierung von Kupfer sowie die dort getätigten ein- und zweidimensionalen Modellrechnungen ergaben eine lineare Abhängigkeit der Ortsauflösung von den Parametern Pulslänge und -amplitude und der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Diese Abhängigkeit war bereits aus der Abschätzung der Zeitkonstante einer Kondensatoraufladung zu erwarten (vgl. 2.1 Kap. 2):

$$\tau = R_{\text{Elektrolyt}} \cdot C_{\text{DL}} = \rho \cdot c \cdot d. \quad (5.1)$$

Aus dieser Formel ergeben sich zwei Möglichkeiten die Ortsauflösung – das Maß dafür ist in der vorliegenden Arbeit der Elektrodenabstand d , in dem eine effektive Umladung der Doppelschichten stattfindet – zu verbessern: Zum einen wird dies mit immer kürzeren Pulsen (kleineres τ) erreicht, da der zur effektiven Umladung der elektrochemischen Doppelschicht notwendige Elektrodenabstand kleiner wird. Zum anderen kann auch durch Verwendung eines verdünnteren Elektrolyten (Erhöhung von ρ) die Ortsauflösung verbessert werden, wobei dies nur in einem begrenzten Rahmen möglich ist, wie noch gezeigt wird.

In Abbildung 5.1 sind die Ergebnisse eines Experiments aus [3] gezeigt, mit dem die Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen in Abhängigkeit von der Pulslänge bestimmt wurde. Bei diesem in Kupfer durchgeführten Experiment kamen zwei unterschiedlich leitfähige Elektrolyte zum Einsatz. Zu erkennen ist zum einen die lineare Abhängigkeit der Ortsauflösung von der Pulslänge, zum anderen der Einfluss der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Extrapolierte man die experimentell ermittelten Werte auf unendlich kurze Pulse, so ergäbe sich eine unendlich gute Ortsauflösung. Dies kann jedoch aus verschiedenen Gründen nicht der Fall sein: So besitzt die elektrochemische Doppelschicht, die zur Mikrostrukturierung zwingenderweise vollständig ausgebildet sein muss, eine endliche Ausdehnung, auf

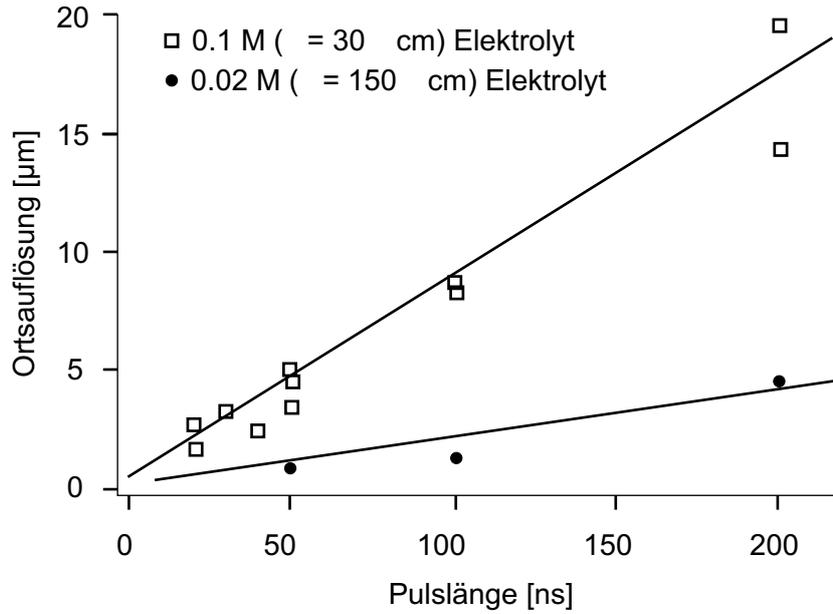


Abb. 5.1: Ortsauflösung beim Ätzen von Kupfer in Abhängigkeit von der Pulslänge und der Konzentration des Elektrolyten (Pulsamplitude 1,5 V). Beide Parameter gehen annähernd linear in die Ortsauflösung ein (aus [3]).

die im anschließenden Kapitel näher eingegangen wird. Zusätzlich bedarf es einer ausreichenden Anzahl von Ionen im Spalt zwischen beiden Elektroden, um die für die elektrochemische Mikrostrukturierung notwendige periodische Umladung der Doppelschicht zu ermöglichen. Und schließlich wird die technische Umsetzung, vor allem in Hinblick auf die Anwendung kürzester Spannungspulse, an Grenzen stoßen.

Eine Abschätzung soll das Potential der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen bzgl. der theoretisch möglichen Ortsauflösung verdeutlichen: Bei einem für diese Arbeit typischen Elektrolyten (0.5 M HCl, $\rho = 20 \Omega\text{cm}$) und einer Pulslänge von $\tau = 200 \text{ ps}$ ergäbe sich nach der obigen Abschätzung (5.1) eine Ortsauflösung von 10 nm. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob diese Abschätzung der Ortsauflösung realistisch ist und ob diese Werte experimentell erreichbar sind.

5.2 Die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht

Eine wichtige Frage in Bezug auf eine angestrebte Ortsauflösung von 10 nm war, ob die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht eine kritische Limitierung darstellen würde. So müssen sich die beiden elektrochemischen Doppelschichten der zwei gegenüberliegenden Elektrodenflächen trotz ihres geringen Abstandes vollständig ausbilden können, ohne dass eine gegenseitige Überlappung stattfindet.

Die elektrochemische Doppelschicht bildet sich an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt aus, sobald diese miteinander in Kontakt kommen. Es handelt sich hierbei im einfachsten Modell um zwei planparallele Ladungsschichten mit entgegengesetzten Vorzeichen, deren Betrag jedoch gleich groß ist. Elektrolytseitig handelt es sich um solvatisierte Ionen, elektrodenseitig um einen Überschuss oder ein Defizit von Elektronen [11, 37, 38]. Der Abstand dieser nach Helmholtz benannten Ionenschicht von der Elektrodenoberfläche entspricht dem halben Durchmesser $a/2$ der solvatisierten Überschuss-Ionen (siehe Abb. 5.2). Die durch die Ladungsschwerpunkte der lösungsseitigen Raumladungen dargestellte Ebene wird als äußere Helmholtz-Fläche (ä. H.) bezeichnet, wobei das Potential in diesem Bereich linear von ϕ_{Me} auf $\phi_{\text{ä.H.}}$ abfällt. Aufgrund der Wärmebewegung, die die starre Struktur der ionischen Überschussladungen aufzulösen versucht, wird nach Gouy-Chapman die so genannte „diffuse Doppelschicht“ ausgebildet, in der die Konzentration der Überschussladungen in erster Näherung exponentiell auf den Wert des restlichen Elektrolyten abfällt. In diesem Bereich kommt es zu einem exponentiellen Potentialverlauf von $\phi_{\text{ä.H.}}$ auf ϕ_{L} . Stern kombinierte beide Modelle von Helmholtz und Gouy-Chapman, sodass der direkt an der Elektrode anliegende Teil der Doppelschicht wiederum als starr bezeichnet werden kann.

Die Dicke κ der diffusen Doppelschicht hängt unmittelbar von der Konzentration des verwendeten Elektrolyten ab. In verdünnten Elektrolyten kann die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht einige 100 nm betragen. Doch schon ab Konzentrationen von 0.1 mol/l ist diese Dicke mit $\kappa < 1$ nm auf die Größenordnung der Dicke der Helmholtzschicht abgefallen. Bei einer angestrebten Spaltbreite von 10 nm und einer für die vorliegende Arbeit typischen Elektrolytkonzentration größer als 0.2 mol/l sollte also die vollständige Ausbildung zweier elektrochemischer Doppelschichten ohne gegenseitige Überlappung möglich sein.

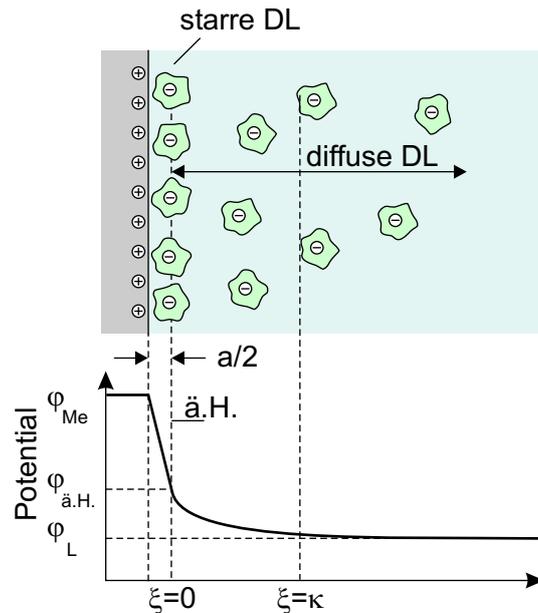


Abb. 5.2: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht aus starrer (Helmholtz) und diffuser (Gouy-Chapman) Doppelschicht.

5.3 Verarmung des Elektrolyten an Ionen während der Doppelschicht-Umladung

Beim Umladen der elektrochemischen Doppelschicht werden je nach Potential entweder solvatisierte Ionen aus dem Elektrolyten in die Doppelschicht eingebaut oder aber aus ihr entfernt. Bei dem für die vorliegende Arbeit wichtigeren Fall der starken anodischen Polarisierung der Doppelschicht des Werkstücks werden solvatisierte Anionen eingebaut.

Die Frage, die im Folgenden beantwortet werden soll, lautet daher: Wie viele Ionen benötigt man zur effektiven Umladung der elektrochemischen Doppelschicht, und sind bei einem Elektrodenabstand von 10 nm ausreichend viele Ionen im Elektrolytvolumen des Spaltes vorhanden? Dabei kann eine eventuelle Diffusion von außerhalb des Spaltes befindlichen Ionen in diesen hinein vernachlässigt werden, da die Diffusion für die in diesem Fall typischen Pulslängen von unter 1 ns zu langsam ist (vgl. Kap. 6.2.3).

Zur Beantwortung der Frage nach der zur Umladung benötigten Anzahl von Ionen und der dazu nötigen Konzentration im Spalt soll eine Abschätzung durchgeführt werden. Die Gesamtladung Q einer Kapazität C mit einem elektrischen Potential U ist gegeben durch:

$$Q = C \cdot U.$$

Aus der spezifischen Doppelschichtkapazität c lässt sich mit Hilfe der Elementarladung e die Anzahl der z -wertigen Ionen n berechnen, die pro Flächeneinheit bei einer Umladespannung U benötigt werden:

$$n = \frac{c \cdot U}{z \cdot e}. \quad (5.2)$$

Werden nun zur Umladung der elektrochemischen Doppelschicht alle Ionen verbraucht, die im Spalt zwischen den beiden Elektroden vorhanden sind, so stellt dies eine untere Grenze des „verwendbaren“ Elektrodenabstandes und somit der Ortsauflösung dar. Die Anzahl der Ionen in einem Elektrolytvolumen, die pro Flächeneinheit in einem Spalt der Dicke d bei einer Konzentration c_m vorhanden sind, berechnet sich aus:

$$n = N_A \cdot c_m \cdot d. \quad (5.3)$$

Durch Gleichsetzen mit (5.2) ergibt sich die minimale Spaltbreite, also der minimale Elektrodenabstand, bei dem noch eine vollständige Umladung der elektrochemischen Doppelschicht stattfinden kann:

$$d = \frac{c \cdot U}{z \cdot e \cdot N_A \cdot c_m}. \quad (5.4)$$

Die minimale Spaltbreite d hängt also u. a. indirekt proportional von der Elektrolytkonzentration c_m ab. Die Leitfähigkeit taucht in der Abschätzung nicht auf, bestimmt jedoch die notwendige Pulslänge, die zur Umladung der Doppelschicht nötig ist.

Für eine angestrebte Spaltbreite von 10 nm ergibt sich nach obiger Abschätzung bei einer spezifischen Doppelschichtkapazität von $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und einer Umladung um 1 V eine minimale Ionenkonzentration von $c_m = 0.2 \text{ mol/l}$, was gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmt (siehe auch Kap. 5.6.2).

Experimentelle Überprüfung

Die Aussage, dass es bei zu geringen Spaltbreiten durch eine zu niedrige Elektrolytkonzentration zur Verarmung von Ladungsträgern im Spalt kommt und somit eine Mikrostrukturierung unmöglich ist, konnte experimentell überprüft werden. Mit Hilfe von 50 ns kurzen Pulsen war es in einem 0.01 M HCl-Elektrolyten ($\rho = 270 \Omega\text{cm}$) nicht mög-

lich, ein Ni-Blech zu bearbeiten. Die Ortsauflösung, d. h. die minimale Spaltbreite, ergibt sich aus (5.1) zu:

$$\begin{aligned}d &= \frac{\tau}{\rho \cdot c} \\ &= \frac{50 \text{ ns}}{270 \Omega\text{cm} \cdot 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2} \\ &= 185 \text{ nm} .\end{aligned}$$

Das heißt, nur ein Bereich von ca. 185 nm um das Werkzeug herum wird effektiv umgeladen. Die minimale Spaltbreite, die zur Bereitstellung der zur Umladung erforderlichen Ionen nötig wäre, ergibt sich aus (5.4) zu $d = 225 \text{ nm}$ und ist somit größer als die effektive Umladungsentfernung von $d = 185 \text{ nm}$. Der Elektrolyt im Spalt wird also durch die Doppelschichtumladung merklich an Ionen verarmt, eine Bearbeitung ist dementsprechend auch theoretisch nicht möglich.

Durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration auf 0.05 mol/l war eine Bearbeitung nun mit 5 ns kurzen Pulsen und sonst unveränderten Parametern wieder möglich, da nun eine ausreichende Menge an Chlorid-Ionen im Spalt vorhanden war. Analog zu obigen Rechnungen ergibt sich für diesen Fall (0.01 M HCl/0.05 M KCl mit $\rho = 55 \Omega\text{cm}$, 5 ns Pulse) eine untere Grenze des Elektrodenabstandes von $d = 40 \text{ nm}$ zur Bereitstellung der Ionen sowie ein effektiver Umladungsbereich von $d = 50 \text{ nm}$. Der Umladungsbereich war damit größer wie der minimale Elektrodenabstand, eine Bearbeitung war somit möglich.

Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Abschätzungen, die im Einklang mit den experimentellen Befunden stehen, ergeben sich zwei grundlegende Aussagen für die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen: Erstens sollte eine effektive Umladung der elektrochemischen Doppelschicht – nötig für eine definierte Mikrostrukturierung – trotz einer Spaltbreite von nur 10 nm bei geeigneter Elektrolytkonzentration möglich sein. Zweitens wird die maximal erreichbare Ortsauflösung – unter dem Gesichtspunkt der Umladbarkeit der elektrochemischen Doppelschicht – nur durch die Konzentration des verwendeten Elektrolyten festgelegt. Diese ist dafür ausschlaggebend, ab wann es zu einer Verarmung an Ionen im Arbeitsspalt kommt. Um die Ortsauflösung

zu verbessern, kann man also nur bis zu einer gewissen Grenze die Konzentration des Elektrolyten verringern (siehe Abb. 5.1) und muss daher, um die höchste Ortsauflösung in der Größenordnung von 10 nm erreichen zu können, höher konzentrierte Elektrolyte einsetzen, die kürzeste Spannungspulse bedingen.

Vom technischen Standpunkt aus aber wären längere Pulse und niedrigere Elektrolytenkonzentrationen favorisiert. Als Kompromiss aus hoher Ionenkonzentration und geringer Leitfähigkeit boten sich in der vorliegenden Arbeit wässrige Salzelektrolyten mit einer hohen Ionen- aber geringen H_3O^+ -Konzentration und dementsprechend einer vergleichsweise geringen Leitfähigkeit an. Für die Untersuchung der experimentellen Grenze der Ortsauflösung, die an Gold durchgeführt wurden (siehe Kap. 5.6.2), wurde ein Gemisch aus 0.2 M KCl und 0.01 M HCl genutzt. Dadurch wurde die Leitfähigkeit im Vergleich zum Elektrolyten aus den Ni-Experimenten (0.2 M HCl, siehe Kap. 5.6.1) gedrittelt, wodurch bei gleicher Pulslänge eine bessere Ortsauflösung erreicht werden konnte. Zu erwähnen ist in dieser Hinsicht, dass schwach dissoziierte Elektrolyten aufgrund ihrer sehr geringen Leitfähigkeit ein großes Potential aufweisen, was in Kapitel 8 noch gezeigt wird.

5.4 Ortsauflösung bei Pulslängen $t_p > 2 \text{ ns}$

Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur Abhängigkeit der Ortsauflösung von der Pulslänge, die in [12] an dünnen Kupferfilmen durchgeführt wurden, soll an dieser Stelle ein Experiment vorgestellt werden, das diese Abhängigkeit unter realistischeren Bearbeitungsbedingungen zeigt.

Hierzu wurden sechs Gräben mit jeweils unterschiedlicher Pulslänge aber ansonsten gleichen Parametern in ein Ni-Blech geätzt. Die Herstellung der Gräben erfolgte durch „Bohren“ eines Loches mittels einer $\varnothing 2 \mu\text{m}$ W-Werkzeugelektrode und Anlegen von 2 ns kurzen 2.2 V Pulsen. Anschließend wurde die Pulslänge auf die in Abbildung 5.3a gezeigten Werte verändert und das Werkzeug mit einer konstanten Geschwindigkeit von $2 \mu\text{m}/\text{min}$ seitwärts bewegt. Das Grundpotential der Werkzeugelektrode betrug $\Phi_{\text{tool}} \approx -0.05 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$. Wie man in Abbildung 5.3a erkennen kann, nimmt die Bearbeitungspräzision und dementsprechend die Ortsauflösung mit abnehmender Pulslänge zu. Abbildung 5.3b zeigt dies quantitativ durch Auftragen der Spaltbreite zwischen Werkzeugelektrode und Grabenwand (aus der REM-Aufnahme bestimmt) gegenüber der Pulslänge. Zu erkennen ist, dass bei Verwendung 2 ns kurzer Spannungspulse eine Ortsauflösung (Spaltbreite) von 400 nm erreicht wurde. Erhöht man die Pulslänge,

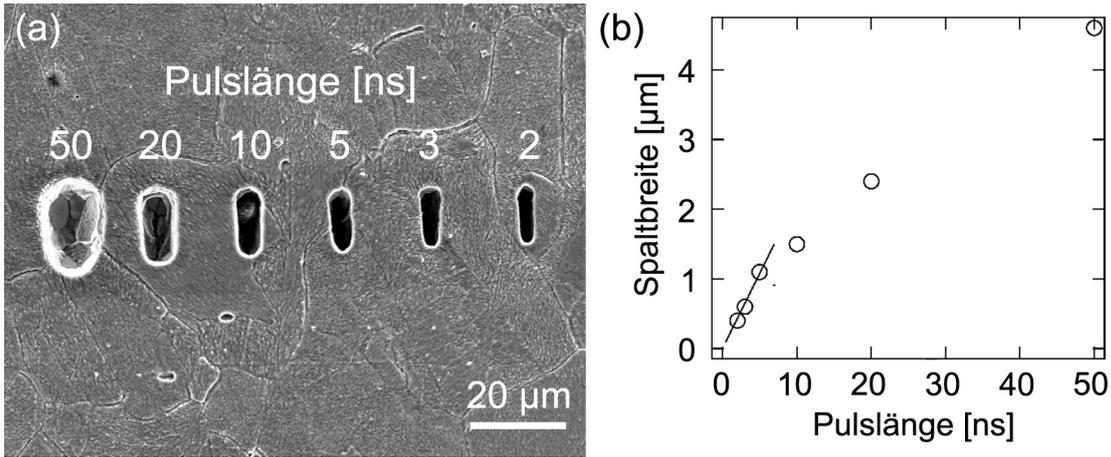


Abb. 5.3: (a) In ein Ni-Blech mit unterschiedlichen Pulslängen geätzte Gräben bei ansonsten identischen Bedingungen (0.2 M HCl, 2.2 V, $\Phi_{WE} \approx -0.15 V_{Ag|AgCl}$, $\Phi_{tool} \approx -0.05 V_{Ag|AgCl}$, Bearbeitungsgeschwindigkeit: 2 μm/min). (b) Ortsauflösung, d. h. Spaltbreite zwischen Werkstück und Werkzeugelektrode, aufgetragen gegenüber der Pulslänge.

so nimmt für kleine Pulslängen die Spaltbreite wie erwartet linear zu, während die Zunahme bei längeren Pulsen deutlich geringer ausfällt. Diese Abweichung von der Linearität bei Spaltbreiten gleich oder größer des Werkzeugdurchmessers findet eine Erklärung in der Geometrie von Werkzeugelektrode und Graben im soeben erläuterten Experiment: Abbildung 5.4a zeigt die Größenverhältnisse von Werkzeugelektrode und Graben für das Experiment mit 3 ns kurzen Spannungspulsen. Die sich daraus ergebende Arbeitsspaltbreite von 600 nm ist weitaus geringer als der Durchmesser des verwendeten Werkzeugs von 2 μm. Als Folge daraus haben die jeweils umzuladenden Doppelschichtbereiche von Werkzeugelektrode und Graben ungefähr die gleiche Größe und eine vergleichbare Kapazität. Da in der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen wird, dass sich die Ladung der angelegten Spannungspulse auf beide Doppelschichten gleich verteilt, ergibt sich dementsprechend eine betragsmäßig gleiche Umladungsspannung beider Doppelschichtbereiche. Bei einer Pulslänge von 10 ns (b) beträgt die Spaltbreite jedoch ca. 2.4 μm, ist also größer als der Werkzeugelektrodendurchmesser. In diesem Fall ist die umzuladende Doppelschichtfläche des Werkstücks deutlich größer als die der Werkzeugelektrode, wodurch – gleiche spezifische Doppelschichtkapazitäten vorausgesetzt – die effektive Umladungshöhe des Werkstücks geringer ausfällt. Die elektrochemische Doppelschicht des Werkstücks wird also mit zunehmender Spaltbreite geringer polarisiert. Dieser Effekt ist identisch mit einer Verringerung der Pulsamplitude und somit der Auflösungsrate, was zu einer Verbesserung der Ortsauflösung und einem

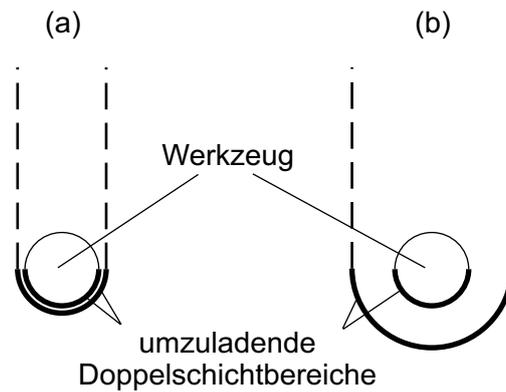


Abb. 5.4: Schematische Darstellung der Größenverhältnisse von Werkzeugelektrode und Graben des in Abbildung 5.3a gezeigten Experiments (Ansicht von oben). (a) 3 ns Spannungspulse (b) 10 ns Spannungspulse.

entsprechend kleineren Arbeitsspalt führen würde.

Die bislang erreichte Ortsauflösung von 400 nm ist im Vergleich mit anderen Methoden wie Laserablation oder LIGA (siehe Kap. 2) schon sehr gut, jedoch sollte eine weitere Verbesserung der Ortsauflösung auf deutlich unter 100 nm möglich sein. Hierzu bedurfte es jedoch einiger grundlegender Änderungen des elektrischen Aufbaus, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

5.5 Die 5. Elektrode

Das größte Problem für eine weitere Reduzierung der Pulslänge unter 2 ns stellte die geometrische Ausdehnung des Hochfrequenzstromkreises dar, die ein Spannungspuls von der Werkzeugelektrode zur Masse zurücklegen musste. Bisher wurde der Puls – vereinfacht gesprochen – vom Pulstreiber über ein ca. 2 cm langes Kabel dem Werkstück zugeführt. Die Rückleitung von der Werkstückelektrode zur Masse des Pulstreibers ist ebenfalls ein mehrere Zentimeter langes Kabel. Hieraus ergaben sich zwei Probleme: Zum einen wurden Pulse unterhalb 2 ns Länge durch die Streuinduktivität dieses Kabels in Zusammenhang mit der Doppelschichtkapazität untragbar stark verzerrt (siehe Kap. 6.3). Zum anderen muss der Puls, sobald seine Laufzeit im Stromkreis in die Größenordnung der Pulslänge kommt, als elektromagnetische Welle verstanden werden. Die Wellenwiderstände der Zuleitungen müssen dann an den Pulstreiber und die Zelle angepasst werden, um Reflexionen des Pulses an den Übergängen zu vermeiden und Pulse definiert dem Werk-

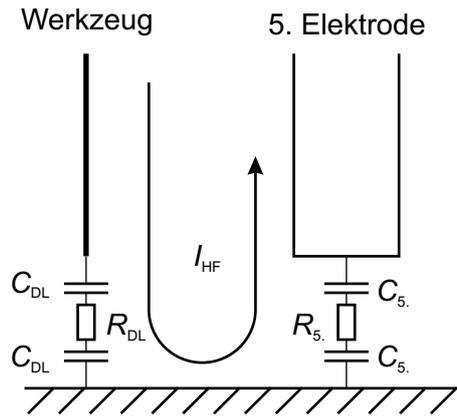


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Arbeitsprinzips der 5. Elektrode.

zeug zuzuführen. In 500 ps bewegt sich ein Puls in einem Koaxialkabel ca. 5 cm fort, was der Länge des Hochfrequenzstromkreises entspricht. Solch kurze Pulse konnten daher in der bisherigen Anordnung nicht mehr definiert eingesetzt werden.

Die Lösung dieser Probleme bestand in der Verwendung einer 5. Elektrode, eines planpolierten, zylindrischen Platindrahtes (\varnothing 1 mm), der in einigen Millimetern Abstand parallel zur Werkzeugelektrode verlief. Über diese Doppelleitung aus Werkzeugschaft und 5. Elektrode werden die Höchsthochfrequenzspannungspulse bis direkt zum Ort der elektrochemischen Reaktion geführt. Um Faradaysche Reaktionen an der 5. Elektrode zu vermeiden, war sie durch einen Kondensator nur kapazitiv mit der Masse des Pulstreibers verbunden.

Die planpolierte Stirnfläche der 5. Elektrode stand der Werkstückoberfläche im Abstand von ca. 20 μm gegenüber. Durch die im Vergleich zur Werkzeugelektrode großen Stirnfläche ist die absolute Doppelschichtkapazität der 5. Elektrode sehr viel größer als die des Werkzeuges, wird also durch die Spannungspulse nur schwach umgeladen. Zusätzlich ergibt sich durch die große Fläche der Elektrode und durch einen gleichzeitig geringen Elektrodenabstand zur Oberfläche des Werkstücks ein kleiner Elektrolytwiderstand im Vergleich zu dem im Arbeitsspalt wirksamen. Dieses zusätzliche RC-Glied der 5. Elektrode beeinflusst somit nicht die Umladung der Doppelschicht im Arbeitsbereich um das Werkzeug (siehe Abb. 5.5). Insgesamt ermöglichte die Anwendung der 5. Elektrode die erfolgreiche Reduzierung der Spannungspulslänge auf nur noch 170 ps.

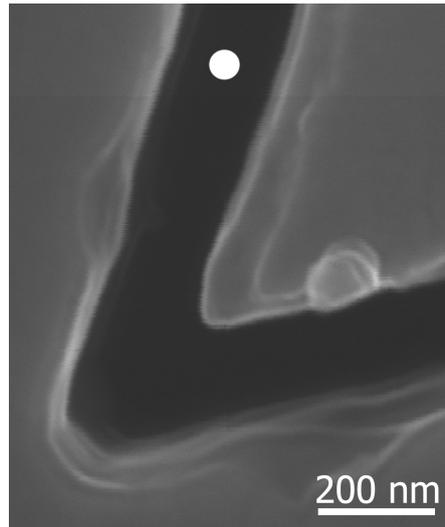


Abb. 5.6: Detail eines dreieckigen Grabens, der mit 500 ps, 2 V Pulsen mittels einer konischen Werkzeugelektrode 1 μm tief in ein Ni-Blech geätzt wurde (0.2 M HCl, $\Phi_{\text{WE}} \approx -0.11 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} \approx -0.15 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$). Der weiße Kreis entspricht dem Durchmesser der Werkzeugelektrode (\varnothing 80 nm).

5.6 Experimentelle Grenzen der Ortsauflösung

5.6.1 Nickel

Abbildung 5.6 zeigt eine Struktur, die mit 500 ps kurzen 2 V Pulsen mit Hilfe einer konischen Werkzeugelektrode in 0.2 M HCl in ein Ni-Blech geätzt wurde. Diese Struktur stellt einen Ausschnitt eines dreieckigen Grabens dar, der eine Tiefe von 1 μm aufweist. Der weiße Kreis entspricht dem Durchmesser der verwendeten Werkzeugelektrode, woraus sich eine Arbeitsspaltbreite von 80 nm abschätzen ließ. Zu beachten ist, dass die Bearbeitungspräzision deutlich besser als 80 nm ist, da der innere Winkel des Grabens einen Kurvenradius von nur ca. 40 nm aufweist. Vergleicht man diese 40 nm mit der Strukturgröße von ca. 90 nm, mit der die Halbleiterbranche zurzeit arbeitet, wird das enorme Potential dieser Methode zur Nanostrukturierung deutlich. Eine weitere Verbesserung der Ortsauflösung, bzw. der Bearbeitungspräzision, konnte in Nickel jedoch nicht erreicht werden, da feinere Strukturdetails durch eine unvermeidbare anisotrope Korrosion aufgrund des salzsäurehaltigen Elektrolyten zerstört wurden.

Die Experimente zur weiteren Verbesserung der Ortsauflösung wurden daher mit Gold als Werkstückmaterial durchgeführt, da es eine größere chemische Stabilität als Nickel

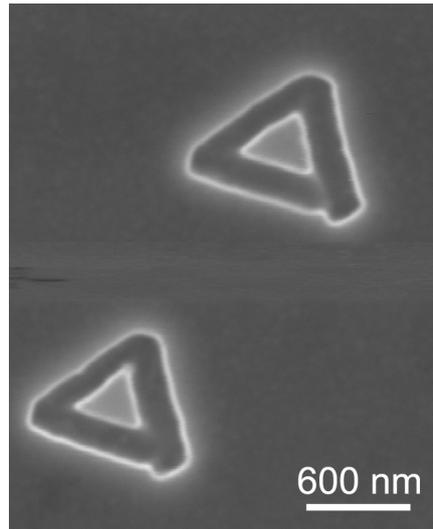


Abb. 5.7: Zwei dreieckige Gräben, die mit 200 ps, 2.3 V Pulsen mittels einer Ir-STM-Werkzeugelektrode (\varnothing 220 nm) 200 nm tief in eine Goldschicht geätzt wurden (0.01 M HCl/0.2 M KCl, $\Phi_{\text{WE}} = 0.8 V_{\text{Ag|AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} = 1.1 V_{\text{Ag|AgCl}}$).

aufweist und daher eine ungewollte Korrosion vermieden werden konnte (siehe auch Kap. 4.4).

5.6.2 Gold

Abbildung 5.7 zeigt zwei 200 nm tiefe, dreiecksförmige Gräben, die mittels 200 ps, 2.3 V Pulsen in einen 250 nm dicken Goldfilm geätzt wurden (0.01 M HCl/0.2 M KCl, $\Phi_{\text{WE}} = 0.8 V_{\text{Ag|AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} = 1.1 V_{\text{Ag|AgCl}}$). Mit einem Durchmesser der Werkzeugelektrode (Iridium) von ca. \varnothing 220 nm ergibt sich eine Arbeitsspaltbreite von nur noch ca. 10–20 nm. Der dazu im Vergleich relativ große Kurvenradius der Kanten des inneren Dreiecks, d. h. die Bearbeitungspräzision von ca. 20 nm, lässt sich durch die Art des verwendeten Vorschubs erklären. Es zeigte sich, dass eine höhere Bearbeitungsgeschwindigkeit erreicht werden konnte, wenn der Arbeitsspalt periodisch gespült wurde (siehe Kap. 6.1). Dieses Spülen erfolgte durch periodisches Zurückziehen der Werkzeugelektrode entlang dem Ätzpfad und erfolgte auch bei den Richtungswechseln. Angesichts von Positionierfehlern des verwendeten Nano-Positioniersystems kam es dadurch zu einer Abrundung der Kanten der inneren Struktur.

Eine Messung der Arbeitsspaltbreite in situ, bei der nach Abschalten der Spannungspulse die Werkzeugelektrode definiert bis zum Kontakt mit der Grabenwand lateral verschoben wird, konnte aufgrund der thermischen Drift des Aufbaus nicht durchgeführt

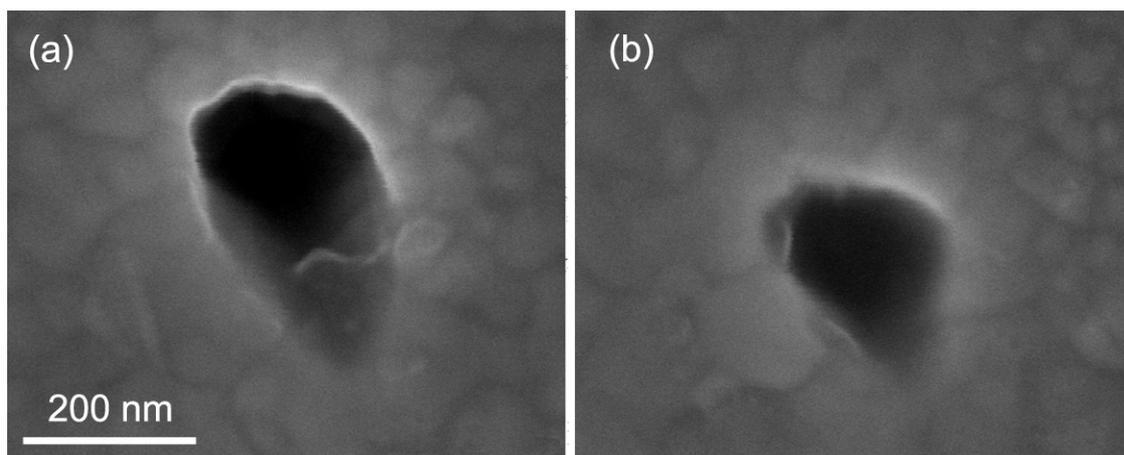


Abb. 5.8: Mit unterschiedlicher Pulslänge bei ansonsten gleichen Parametern erzeugte 200 nm tiefe Löcher in einem Goldfilm. (a) 300 ps (b) 170 ps (Pulsamplitude 2 V, 0.01 M HCl/0.2 M KCl, $\Phi_{WE} = 0.8 V_{Ag|AgCl}$, $\Phi_{tool} = 1.1 V_{Ag|AgCl}$).

werden. Innerhalb von Sekunden nach Abschalten der Spannungspulse kam es sofort zur Kontaktdetektion, ohne dass eine definierte Messung durchgeführt werden konnte.

In Abbildung 5.8 sind zwei Löcher dargestellt, die noch einmal die Abhängigkeit der Ortsauflösung von der Pulslänge verdeutlichen: Während das linke Loch ($t_P = 300$ ps) einen Durchmesser von ca. 200 nm aufweist, beträgt dieser beim rechten Loch ($t_P = 170$ ps) nur ca. 160 nm. Bemerkenswert hierbei ist die Tatsache, dass beide Löcher eine Tiefe von 200 nm aufweisen.

5.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die anfangs durchgeführten Abschätzungen für die theoretisch erreichbare Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen zutreffend waren. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass selbst bei Elektrodenabständen von ca. 15 nm eine definierte Nanostrukturierung des Werkstücks noch möglich ist. Mit einer entsprechend exakten Nano-Positioniereinheit, die bei der Sprungreproduzierbarkeit einen Fehler im Bereich von 1–2 nm aufweisen würde, sollte es möglich sein, Kurvenradien von unter 10 nm realisieren zu können.

Die Ortsauflösung, die in Gold mit Hilfe der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen erzielt werden konnte, ist also vergleichbar mit der maximalen Ortsauflösung der Elektronenstrahl-Lithographie. Im Gegensatz dazu konnten jedoch mit einer 200 nm hohen Struktur deutlich größere Aspektverhältnisse erzielt werden.