

6 Abformung komplexer Werkzeugelektroden

Sämtliche bisher gezeigten Mikro- und Nanostrukturen beruhten auf dem Prinzip der sequentiellen Herstellung, wobei eine Ortsauflösung von maximal ca. 20 nm erzielt werden konnte. Diese Strukturen wurden mit Hilfe eines einzelnen, im Vergleich zur Struktur, kleinen Werkzeuges durch sequentielles elektrochemisches Auflösen entlang einem vorgegebenen Pfad erzeugt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass mit einer universellen, z. B. zylindrischen Werkzeugelektrode analog der spanenden Arbeitsweise einer Fräse, eine Vielzahl unterschiedlicher Formen erzeugt werden kann. Die Methode hat aber auf der anderen Seite den Nachteil einer langen Bearbeitungszeit. Diese ließe sich verkürzen, wenn komplexe Strukturen wie mit einem Stempel in einem einzigen Arbeitsschritt abgeformt werden könnten. Es galt nun herauszufinden, inwiefern die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen in dieser Hinsicht parallelisierbar ist, wobei neben der beispielhaften experimentellen Umsetzung folgende grundsätzliche Fragestellungen behandelt werden sollten:

- Wird das aufgelöste Material bei größeren Werkzeugdurchmessern ausreichend schnell durch Diffusion aus dem Arbeitsspalt abtransportiert, um so eine Bearbeitung zu ermöglichen?
- Kommt es während der Mikrostrukturierung durch die Wasserstoffentwicklung am Werkzeug zur lokalen Änderung des pH-Wertes im Arbeitsspalt, wodurch die Lösbarkeit oxidiertes Metallionen einschränkt wird?

Nach der Diskussion dieser Fragen wird abschließend erörtert, inwieweit der für die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht notwendige Ladestrom eine Limitierung für die nutzbare Werkzeuggröße darstellt. Dazu wurde eine grundsätzliche obere Grenze dieses Ladestroms untersucht, die durch die Induktivität des elektrischen Aufbaus verursacht wird. Zusätzlich wird auf die technische Umsetzung, d. h. auf die Begrenzung des Stroms durch die Pulstreiber, eingegangen.

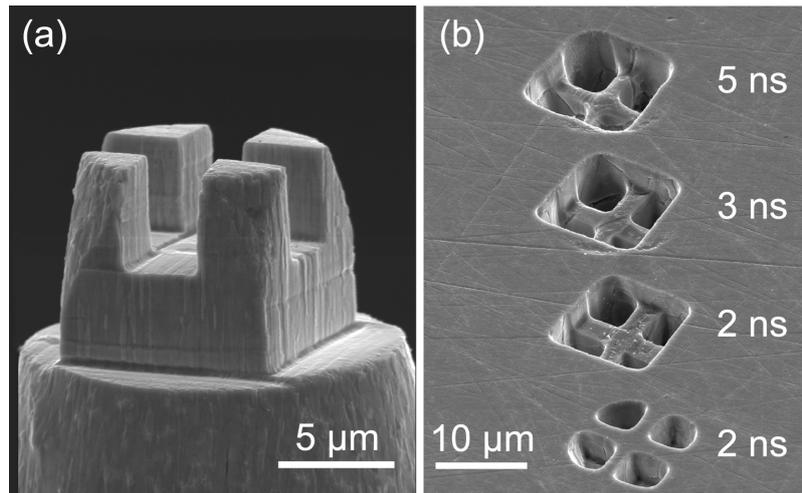


Abb. 6.1: (a) 2×2 W-Werkzeugelektrode, (b) Strukturiertes Ni-Blech, 2 V Pulse, 0.2 M HCl, $\Phi_{WE} \approx -0.13 V_{Ag|AgCl}$, $\Phi_{tool} \approx -0.03 V_{Ag|AgCl}$, Bearbeitungsgeschwindigkeit: 1 $\mu\text{m}/\text{min}$).

6.1 Strukturierte Stempel

Um die Frage nach der Parallelisierbarkeit der Methode zu untersuchen, wurde ein quadratisches 2×2 -Feld von Werkzeugelektroden eingesetzt, das durch Beschuss mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) aus einem Wolframdraht hergestellt wurde. Abbildung 6.1a zeigt die so gefertigte Werkzeugelektrode und Abbildung 6.1b ein mit diesem Werkzeug strukturiertes Ni-Blech. Es wurden 2 V Pulse in einem 0.2 M HCl-Elektrolyten eingesetzt, wobei die Pulslängen zwischen 2 ns und 5 ns variierten ($\Phi_{WE} \approx -0.13 V_{Ag|AgCl}$, $\Phi_{tool} \approx -0.03 V_{Ag|AgCl}$). Die Bearbeitungstiefe der beiden oberen Strukturen betrug 9 μm , der dritten Struktur 8 μm und der untersten 4 μm . Bei allen Strukturen wurde eine mittlere Bearbeitungsgeschwindigkeit von ca. 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ erreicht. Deutlich zu erkennen ist einerseits wieder die starke Lokalisierung der elektrochemischen Reaktion – die Schleifspuren vom Polieren reichen direkt an den Rand der Struktur heran – und andererseits die Zunahme der Bearbeitungspräzision mit abnehmender Pulslänge. Mit 2 ns, 2 V Pulsen konnte eine Ortsauflösung von unter 400 nm erreicht werden.

Abbildung 6.2 zeigt, wie stark der Einfluss der Leitfähigkeit des Elektrolyten bei ansonsten gleichen Parametern (2 ns, 2 V Pulse, $\Phi_{WE} \approx -0.15 V_{Ag|AgCl}$, $\Phi_{tool} \approx -0.1 V_{Ag|AgCl}$) auf die erzielte Präzision war. Während die Nutzung eines Elektrolyten mit hoher Leitfähigkeit (0.2 M HCl) zu einer kaum definierten Abformung der Werkzeugelektrode führte (Abb. 6.2a), erfolgte durch Verwendung eines 0.05 M HCl-Elektrolyten mit

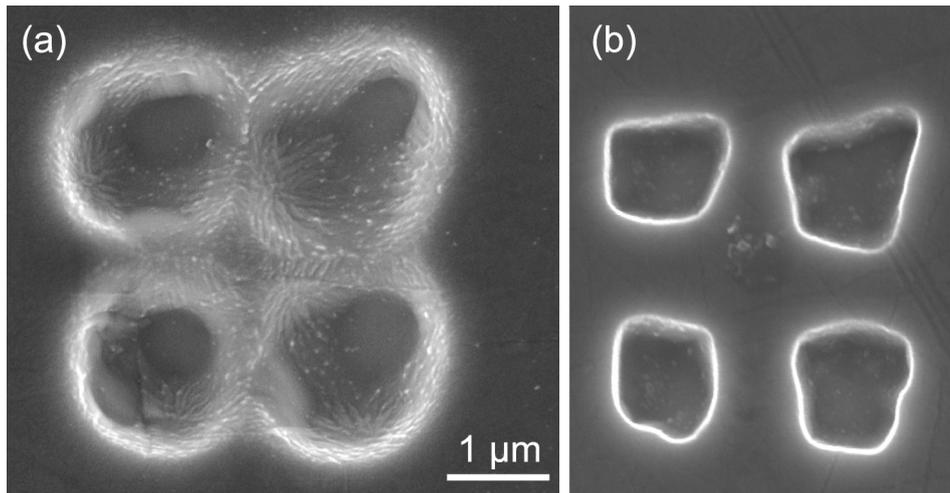


Abb. 6.2: Mit 2 ns, 2 V Pulsen strukturierte Ni-Bleche, $\Phi_{\text{WE}} \approx -0.15 V_{\text{Ag|AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} \approx -0.05 V_{\text{Ag|AgCl}}$, (a) Unpräzise Abformung durch für die Pulsparameter zu hohe Leitfähigkeit (0.2 M HCl, $\rho = 14 \Omega\text{cm}$). (b) Elektrolyt mit an die Pulsparameter angepasster Leitfähigkeit (0.05 M HCl, $\rho = 56 \Omega\text{cm}$) und somit definierter Abformung.

entsprechend geringerer Leitfähigkeit eine definierte Abformung (Abb. 6.2b). Die dabei erzielte Ortsauflösung ist vergleichbar den Werten aus den sequentiellen Experimenten. So hat der Steg zwischen den einzelnen Elektroden nur eine Breite von ca. 500 nm, während gleichzeitig eine Abformgenauigkeit von unter 100 nm erreicht werden konnte. Dieses Experiment bestätigt nochmals, dass trotz fest vorgegebener Pulsparameter die Ortsauflösung durch geeignete Wahl des Elektrolyten in gewissen Grenzen (siehe Kap. 5.3) an die Anwendung angepasst werden kann.

Komplexe Stempel

Nachdem das parallele Arbeiten mit mehreren Werkzeugelektroden erfolgreich war, soll nun gezeigt werden, dass auch die Abformung einer noch komplexer strukturierten Werkzeugelektrode in einem Schritt möglich ist. Dazu wurde mit Hilfe von FIB eine Werkzeugelektrode in Form der Rotunde hergestellt, dem Emblem der Universität von Virginia (siehe Abb. 6.3a). Diese Werkzeugelektrode konnte mit 2 ns, 2.2 V Pulsen in 0.05 M HCl ($\Phi_{\text{WE}} \approx -0.35 V_{\text{Ag|AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} \approx -0.3 V_{\text{Ag|AgCl}}$) 400 nm tief in ein Ni-Blech abgeformt werden, wie in Abbildung 6.3b zu erkennen ist. Hierbei ist zu beachten, dass die Gräben in der Mitte der Struktur, die fünf Säulen entsprechen, eine Strukturbreite von nur 90 nm aufweisen. Bei dieser Abformung wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 4 nm/s

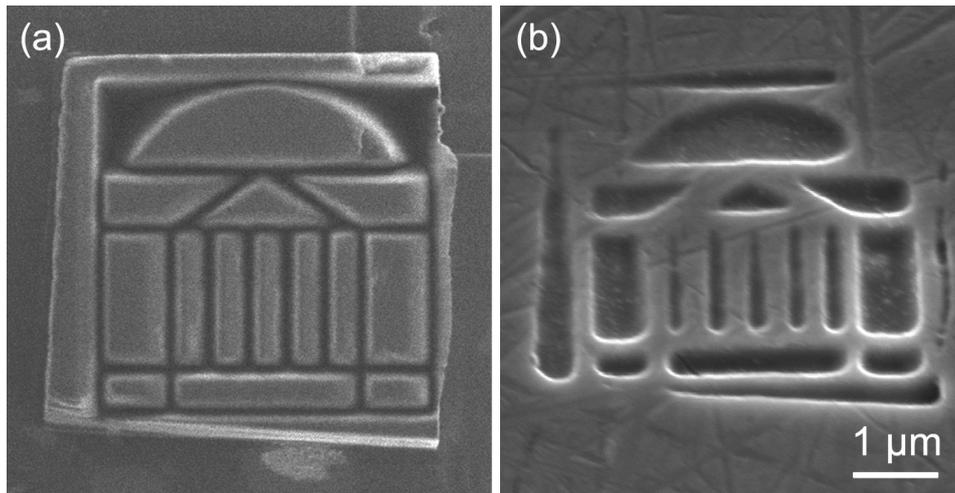


Abb. 6.3: (a) W-Werkzeugelektrode in Form der Rotunde der Universität von Virginia. (b) Mit diesem Werkzeug strukturiertes Ni-Blech (2 ns, 2.2 V Pulse, 0.05 M HCl, $\Phi_{WE} \approx -0.35 V_{Ag|AgCl}$, $\Phi_{tool} \approx -0.3 V_{Ag|AgCl}$). Die Struktur wurde in ca. 2 min 400 nm tief in die Oberfläche geätzt (Probe bei SEM-Aufnahme um 30° verkippt).

erreicht, wodurch sich eine Bearbeitungsdauer von knapp 2 min ergab. Verglichen mit den ein bis drei Stunden, die zur Erzeugung einer solchen Werkzeugelektrode mittels FIB nötig sind, zeigt sich, wie schnell vor allem die parallele elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen im Vergleich zu anderen strukturierenden Methoden ähnlicher Ortsauflösung ist.

6.2 Materialtransport im Arbeitsspalt

Auch wenn die Bearbeitungsdauer der Struktur aus Abbildung 6.3 mit 2 min im Vergleich zu anderen Methoden relativ schnell war, so zeigte sich, dass bei einer Strukturierung mit großflächigen Stempeln, die eine Stirnfläche von mehreren μm^2 aufwiesen, merklich geringere Bearbeitungsgeschwindigkeiten erzielt wurden als beim Bohren mit deutlich kleineren Werkzeugelektroden ($\varnothing \sim 100 \text{ nm}$). Aufgrund der Tatsache, dass eine Monolage aufgelöster Metall-Ionen in einem 50 nm Spalt ohne Abtransport einer Konzentrationsänderung von 0.3 mol/l entspricht, wird im Folgenden die Frage untersucht, wie schnell das aufgelöste Material aus dem Spalt heraus durch Diffusion abtransportiert werden kann. Im Anschluß an eine Diffusionsabschätzung werden mögliche Auswirkungen einer erhöhten Metallionenkonzentration im schmalen Spalt zwischen Werkzeugelektrode und Werkstück erläutert. Neben einer eventuellen Änderung des Gleichgewichtspotentials der

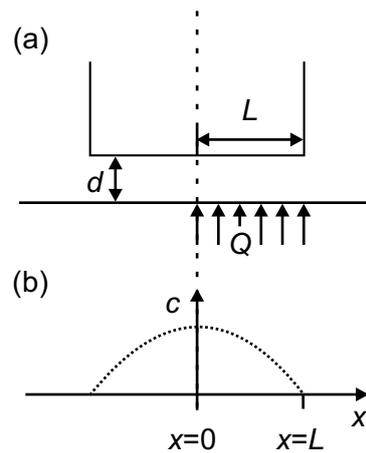


Abb. 6.4: (a) Modell zur Abschätzung des Materialabtransports: L : halber Werkzeugdurchmesser, d : Spaltbreite (Elektrodenabstand) Q : konstante Quelle von Teilchen, lokalisiert auf den Bereich direkt unterhalb der Werkzeugelektrode. (b) sich ergebendes Konzentrationsprofil unterhalb des Spaltes.

Redoxreaktion ist zu berücksichtigen, dass z. B. bei der Bearbeitung von Gold in chloridhaltigem Elektrolyten die Metallionen durch das Chlorid komplexiert werden, was eine entsprechende Ionenkonzentration bzw. eine entsprechende Nachlieferung von Chloridionen in den Spalt hinein erfordert. Auf eine eventuelle Änderung des pH-Wertes durch Wasserstoffentwicklung und deren Konsequenzen wird abschließend eingegangen.

6.2.1 Transport von aufgelöstem Material aus dem Spalt heraus

Der Abtransport von aufgelöstem Material aus dem Spalt heraus wurde in einem eindimensionalen Modell abgeschätzt [39], das in Abbildung 6.4a dargestellt ist. Durch die elektrochemische Auflösungsreaktion wird über die gesamte laterale Ausdehnung des Spaltes von $-L$ bis L Material mit einer konstanten Rate J pro Fläche abgetragen und im Spaltvolumen gelöst. Die Spaltdicke d sei klein gegen L ; das abgetragene Material ist daher in erster Näherung homogen über die Spaltdicke verteilt. Für die Quellstärke Q , d. h. die durch die Metallauflösung im Spalt bewirkte Konzentrationsänderung pro Zeit, ergibt sich mit dieser Annahme:

$$Q = \frac{J}{d} = \text{const. für } -L < x < L.$$

Das 2. Ficksche Gesetz beschreibt den Materialtransport entlang diesem Spalt. Mit dem Quellterm Q und der Diffusionskonstanten D gilt für die Konzentration c :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + Q = \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (6.1)$$

Im stationären Fall verschwindet die Zeitableitung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0,$$

und die Differentialgleichung vereinfacht sich zu:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + Q = 0. \quad (6.2)$$

Eine zweifache Integration mit den Integrationskonstanten A und B ergibt:

$$c(x) = -\frac{1}{2} \frac{Q}{D} x^2 - Ax - B.$$

Am Rande des Spaltes wird das aufgelöste Material effektiv im Volumen des Elektrolyten verdünnt. Außerhalb des Spaltes gilt daher die Randbedingung:

$$c(x) = 0 \quad \text{für} \quad x \leq -L, \quad x \geq L.$$

Weiterhin ist die erwartete Lösung symmetrisch zum Ursprung, d. h.:

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0.$$

Durch Einsetzen der Randbedingungen in obige Lösung erhält man:

$$c(x) = \frac{1}{2} \frac{Q}{D} [L^2 - x^2] \quad \text{für} \quad -L \leq x \leq L.$$

Das sich ergebende Konzentrationsprofil ist in Abbildung 6.4b dargestellt. Hieraus folgt, dass die maximale Konzentration am Ort $x = 0$ auftritt. Für die Konzentration c der Metallionen im Spalt am Ort $x = 0$ gilt:

$$c(x = 0) = \frac{1}{2} \frac{J}{d \cdot D} \cdot L^2. \quad (6.3)$$

Das bedeutet, dass eine Halbierung der Spaltdicke d eine Verdopplung der Konzentration c am Ort $x = 0$ zur Folge hat und gleichzeitig der Werkzeugradius L quadratisch eingeht. Eine Verdopplung des Werkzeugdurchmessers bewirkt somit eine Vervierfachung der Konzentration am Ort $x = 0$ im Spalt. Mit einem typischen Wert für die Diffusionskonstante ($D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) und einer experimentell üblichen Auflösungsrate von $J = 30 \text{ ML/s}$ – dies entspricht einem Vorschub von ca. 10 nm/s – ergibt sich bei einem Werkzeugradius von $L = 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Spaltbreite von $d = 10 \text{ nm}$ eine maximale Konzentration am Ort $x = 0$ von:

$$c(x = 0) = 0.0015 \text{ mol/l} \quad (L = 0.25 \text{ }\mu\text{m}, d = 10 \text{ nm}).$$

Das heißt, für kleine Werkzeugdurchmesser ist die Diffusion der Metallionen aus dem Arbeitsspalt heraus sehr schnell, weswegen eine Übersättigung mit aufgelöstem Material innerhalb des Spaltes nicht stattfinden wird.

Für größere Werkzeugdurchmesser, z. B. $L = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$, ergibt sich bei identischen Parametern für D , J und d jedoch eine deutlich höhere Konzentration am Ort $x = 0$:

$$c(x = 0) = 0.15 \text{ mol/l} \quad (L = 2.5 \text{ }\mu\text{m}, d = 10 \text{ nm}).$$

Diese Konzentration von aufgelöstem Material liegt in der Größenordnung der Konzentration des Elektrolyten und kann nicht mehr vernachlässigt werden, wie im folgenden Abschnitt erläutert werden wird. Für eine erfolgreiche Materialbearbeitung ist daher ein zusätzliches Spülen des Spaltes bei gleichzeitig deutlich verringerter Vorschubgeschwindigkeit notwendig. Insgesamt spiegelt diese Abschätzung die empirisch festgestellte Tatsache wider, dass kleinere Werkzeuge eine relativ schnelle Bearbeitung zulassen, bei größeren Werkzeugen jedoch eine Limitierung der erzielbaren Vorschubgeschwindigkeit durch den Abtransport von gelöstem Material aus dem Spalt heraus stattfindet.

Anhand der Abschätzung der erhöhten Metallionenkonzentration im Spalt ist Folgendes zu beachten: Sollte es durch die experimentellen Bedingungen, z. B. durch ein zu großes Werkzeug, zu einem Unterschied der Metallionenkonzentration zwischen dem schmalen Elektrodenspalt und dem restlichen Elektrolyten kommen, wird dies eine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Redoxreaktion innerhalb des Spaltes bewirken. Ändert sich diese Konzentration um eine Größenordnung, so bedeutet dies eine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Redoxreaktion um ca. 58 mV [29]. Aus diesem Grunde wurden die Experimente zur Mikrostrukturierung von Kupfer aus [12] auch in einem Elektrolyten durchgeführt, der eine Kupferionenkonzentration von 0.1 mol/l

aufwies. Dadurch wurde ein starker Konzentrationsunterschied zwischen Spalt und restlichem Elektrolyten bei der Mikrostrukturierung vermieden und somit eine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Redoxreaktion unterbunden. Dieses spielt jedoch nur bei Systemen mit einer schnellen Rückabscheidung des aufgelöstem Materials eine Rolle, weswegen dieses Phänomen bei der Bearbeitung von Nickel keinerlei Auswirkungen hat. Eine Rückabscheidung von Gold war bei dessen Bearbeitung in einem chloridhaltigen Elektrolyten möglich (vgl. Kap. 4.4), jedoch erst bei einem Potential von ca. 200 mV negativ des eingestellten mittleren Grundpotentials, so dass eine eventuelle Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Redoxreaktion auch in diesem Fall vernachlässigbar war.

6.2.2 Transport von Reaktionsprodukten in den Spalt hinein

Es stellte sich nun die Frage, welche weiteren potentiellen Auswirkungen Konzentrationen der ausgelösten Metallionen in der Größenordnung von einigen 0.1 mol/l auf die elektrochemischen Verhältnisse im Spalt haben. Hierbei ist vor allem zu beachten, dass beispielsweise im Falle der Bearbeitung von Gold eine Metallauflösung nur durch Komplexierung der oxidierten Goldionen mittels Chloridionen zu $[\text{AuCl}_2]^-$ und $[\text{AuCl}_4]^-$ erfolgen kann. Steigt nun der Verbrauch innerhalb des Spaltes an, so reduziert sich dort die Chloridkonzentration. Können nicht genügend Chloridionen durch Diffusion nachgeliefert werden, kommt es zur Oxidation der Oberflächenatome, die jedoch nicht in Lösung gehen und somit eine weitere Strukturierung verhindern [40].

Eine Abschätzung der Verringerung der Chloridionenkonzentration durch Komplexierung kann analog zu obiger Diffusionsabschätzung erfolgen. Dabei wirkt die Komplexierung als Senke, d. h. der Quellterm Q in (6.1) wird negativ und ist konstant im Spalt. Für die stationäre Lösung (6.2) gelten in diesem Fall folgende Randbedingungen:

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad \& \quad c(x) = c_0 \quad \text{für} \quad x \leq -L, \quad x \geq L.$$

Das heißt, die Senke ist im Bereich von $x = 0$ bis $x < L$ konstant, während sich ab dem Punkt $x = L$ die Konzentration des umgebenden Elektrolyten von c_0 ergibt. Aufgrund des negativen Vorzeichens der Quelle J ergibt sich für das Konzentrationsprofil diesmal eine nach oben geöffnete Parabel. Durch Einsetzen der Randbedingungen erhält man:

$$c = \frac{1}{2} \frac{-J}{d \cdot D} [L^2 - x^2] + c_0. \quad (6.4)$$

Der Strom $-J$ ergibt sich aus der obigen Materialauflösungsrate von 30 ML/s, wobei zu beachten ist, dass mehrere Chloridionen zur Komplexierung eines Metallions benötigt werden. Im Fall der Oxidation von Gold wird davon ausgegangen, dass jedes Metallion mittels vier Chloridionen komplexiert wird. Für den obigen Fall mit einer Spaltbreite von $d = 10$ nm und einem Werkzeugradius von $L = 0.25$ μm ergibt sich somit eine Verringerung der Chloridionenkonzentration c_0 am Ort $x = 0$ auf:

$$c(x = 0) = 0.194 \text{ mol/l} \quad (L = 0.25 \text{ } \mu\text{m}, d = 10 \text{ nm}, c_0 = 0.2 \text{ mol/l}, J = 30 \text{ ML/s}).$$

Dies bedeutet eine Verringerung der Ionenkonzentration um lediglich 3 % und sollte keine gravierenden Auswirkungen haben.

Für das zweite Beispiel, das oben berechnet wurde ($L = 2.5$ μm , $d = 10$ nm), ergeben sich jedoch drastische Konsequenzen: Die hundertfach höhere Metallionenkonzentration am Ort $x = 0$ entspricht einer hundertfach stärkeren Senke und hätte bei $c_0 = 0.2$ M eine negative Chloridionenkonzentration am Ort $x = 0$ zur Folge. In diesem Fall stehen also in der Spaltmitte nicht genügend Chloridionen zur Verfügung, um eine Auflösungsrate von 30 ML/s zu ermöglichen. Dieses Ergebnis spiegelt die experimentell ermittelten Resultate der Bearbeitung von Gold wider, dass großflächige Werkzeuge im Vergleich zu kleinen deutlich geringere Vorschubgeschwindigkeiten zuließen.

6.2.3 Änderung des pH-Wertes innerhalb des Spaltes

Es stellte sich nun noch die Frage, ob es zusätzlich zu einer Änderung des pH-Wertes innerhalb des schmalen Spaltes zwischen den Elektroden kommen könnte und inwiefern dies Auswirkungen auf die Mikrostrukturierung hätte. Eine eventuelle Änderung des pH-Wertes im Spalt zwischen den beiden Elektroden ergäbe sich einerseits durch den Einbau von H_3O^+ -Ionen in die Doppelschicht während deren Umladung und andererseits durch Wasserstoffentwicklung an der Werkzeugelektrode (siehe Kap. 4.3.2). Typischerweise wurde der pH-Wert so gewählt ($\text{pH} < 2$), dass es nicht zu einer Ausfällung etwaiger Metallhydroxide kommen konnte, die z. B. bei der Nickelbearbeitung auftreten könnten. Eine solche Ausfällung würde eine Mikrostrukturierung behindern oder gar unmöglich machen.

pH-Wert-Änderung durch sichtbare Wasserstoffentwicklung

Zuerst soll betrachtet werden, inwiefern eine durch Blasen sichtbare Wasserstoffentwicklung eine Änderung des pH-Wertes in einem schmalen Spalt hervorruft. Dabei wird eine

Abschätzung der Diffusion von H_3O^+ -Ionen in den Spalt hinein – analog zu obiger Rechnung – durchgeführt. Als Annahme soll über die gesamte Spaltbreite von $-L$ bis L Wasserstoff entwickelt werden, was im Spaltvolumen einem konstanten Verbrauch von H_3O^+ -Ionen entspricht und in Gleichung (6.4) als Senke eingeht. Mit dieser Gleichung kann nun die H_3O^+ -Ionenkonzentration c_0 des Elektrolyten berechnet werden, die bei vorgegebenem Wasserstoffverbrauch $-J$ gerade zu keiner vollständigen Verarmung der betrachteten Spezies am Ort $x = 0$ führt. In der vorliegenden Arbeit stellt eine Wasserstoffentwicklung von einer Blase pro Sekunde ($\varnothing 10 \mu\text{m}$) eine realistische Abschätzung für typische Experimente der Mikrostrukturierung von Nickel mit Werkzeugen von $\varnothing 10 \mu\text{m}$ Durchmesser dar. Die Zahl der H_3O^+ -Ionen, die pro Zeiteinheit bezogen auf die Grundfläche $A = \pi \cdot L^2$ des Werkzeuges verbraucht werden, sei J . Bei einer Blasengröße von $\varnothing 10 \mu\text{m}$ folgt für J :

$$J = \frac{4 \cdot 10^{-14} \text{ mol}}{A \text{ s}}.$$

Geht man von einem typischen Werkzeugradius von z. B. $L = 5 \mu\text{m}$ und einer Spaltbreite von $d = 10 \text{ nm}$ aus, ergibt sich somit für die Differenz der H_3O^+ -Ionenkonzentration zwischen Spaltmitte $c(x = 0)$ und Elektrolytvolumen c_0 bei einer Wasserstoffentwicklung von einer Blase pro Sekunde ($\varnothing 10 \mu\text{m}$) mit $D_{\text{H}^+} = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [41]:

$$c_0 - c(x = 0) = 0.07 \text{ mol/l}.$$

Das bedeutet, dass bei der Verwendung großflächiger Stempel darauf geachtet werden muss, dass der verwendete Elektrolyt eine ausreichend hohe H_3O^+ -Ionenkonzentration, also einen geringen pH-Wert aufweist. Durch eine geschickte Wahl wird so einer Erhöhung des pH-Wertes durch eine etwaige Wasserstoffentwicklung und somit einer Ausfällung von Metallhydroxiden im Spalt entgegengetreten. Für den gerade beispielhaft gerechneten Fall wäre eine H_3O^+ -Ionenkonzentration von 0.1 mol/l jedoch ausreichend, dies zu vermeiden. Zusätzlich kann eine störende Wasserstoffentwicklung auch durch eine entsprechende Wahl des mittleren Grundpotentials der Werkstückelektrode erfolgreich unterdrückt werden (vgl. Kap. 4.3.2).

pH-Wert Änderung durch Umladung der EC Doppelschicht

Weiterhin gilt zu beachten, dass für die Umladung der Doppelschichten H_3O^+ -Ionen während der Spannungspulse in die Doppelschicht eingebaut und somit dem Spaltvolumen entzogen werden können. Die Frage war nun, ob die Diffusion von H_3O^+ -Ionen ausreichend schnell wäre, um eine etwaige Verarmung an Ionen auszugleichen. Der mittlere

quadratische Abstand vom Ausgangsort eines Teilchens nach der Zeit t berechnet sich nach [42]:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt.$$

Bei dem Diffusionskoeffizienten von H_3O^+ -Ionen ergibt sich demzufolge nach 1 ns ein mittlerer Abstand eines Teilchens vom Ausgangsort von ca. 4 nm. Das bedeutet für die in der vorliegenden Arbeit typischen Pulslängen von unterhalb 1 ns, dass eine Diffusion von H_3O^+ -Ionen in den Spalt hinein nicht stattfinden wird, da die verwendeten Werkzeuge allesamt deutlich größer als 4 nm waren. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass sich ein störender Einfluss des pH-Wertes in der vorliegenden Arbeit bei der Nickel-Bearbeitung erst durch eine Verschiebung des typischen pH-Wertes von $\text{pH} = 2$ auf über $\text{pH} = 5$ ergäbe. Dieses entspricht einer Abnahme der H_3O^+ -Ionenkonzentration von drei Größenordnungen. In diesem Fall sollte aber bereits eine effektive Umladung der Doppelschichten nicht mehr gewährleistet sein.

6.3 Maximale Größe der Werkzeugelektrode

Nachdem gezeigt wurde, dass die Diffusion nur bei größeren Werkzeugdurchmessern limitierend auf die Vorschubgeschwindigkeit wirkt, soll nun gezeigt werden, dass weitere, grundsätzliche Limitierungen die maximale Größe der Werkzeugelektrode beeinflussen. Eine wichtige Rolle spielt die Kapazität der Werkzeugelektrode, die sich über die Fläche ihrer elektrochemischen Doppelschicht, und somit über die Größe der aktiven Elektrodenfläche, berechnen lässt. Diese Kapazität muss innerhalb der vorgegebenen Pulslänge effektiv umgeladen werden, wodurch der notwendige Ladestrom bestimmt wird. Bei einer Änderung der Größe der Werkzeugelektrode skaliert gleichzeitig die Kapazität und somit der Ladestrom, der vom Pulstreiber bereitgestellt werden muss. Problematisch ist dies vor allem im Hinblick auf kürzere Pulse und zwar in zweierlei Hinsicht: Einerseits treten in einem nicht idealen elektrischen Aufbau parasitäre Induktivitäten auf, die zusammen mit der Doppelschicht-Kapazität die nutzbare Pulslänge limitieren, woraus sich eine Begrenzung der Werkzeuggröße ergibt. Andererseits erfolgt eine Begrenzung der Werkzeugelektrodengröße durch den maximal treibbaren Ladestrom des verwendeten Pulstreibers.

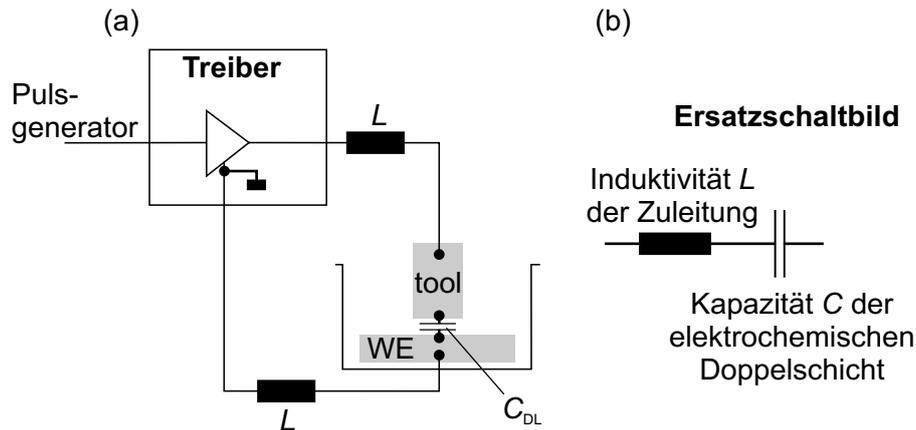


Abb. 6.5: (a) Schematische Zeichnung des elektrischen Aufbaus. (b) Ersatzschaltbild.

6.3.1 Induktivität als limitierender Faktor

Ein grundsätzlicher Faktor, der die Werkzeuggröße in Bezug auf die Pulslänge beschränkt, ist die Induktivität des Aufbaus, respektive der elektrischen Schaltung. Das Problem sind vor allem die parasitären Induktivitäten der Zuleitungsdrähte zur Zelle und zur Werkzeugelektrode. Diese limitieren die Stromanstiegsgeschwindigkeit und somit die nutzbare Pulslänge, wobei zu beachten ist, dass diese Auswirkungen bei höheren Strompulsen, die bei größeren Kapazitäten notwendig sind, zunehmen.

Abbildung 6.5 zeigt das Ersatzschaltbild der elektrochemischen Zelle mit Werkzeugelektrode, anhand dessen der Einfluss der parasitären Induktivität diskutiert werden soll. Die Zuleitungen wirken wie eine Spule mit einer Windung und einem Radius R , deren Induktivität durch

$$L = \mu_0 \cdot R \left(\ln \frac{R}{r} + \frac{1}{4} \right)$$

gegeben ist (μ_0 : magn. Feldkonstante, r : Drahradius) [43]. Bei einem Aufbau ohne 5. Elektrode gemäß Abbildung 3.3 ergibt sich eine Flachspule mit einem Radius von ca. $R = 2$ cm. Mit einem Drahradius von $r = 1$ mm folgt für die Induktivität dieser Anordnung: $L \approx 82$ nH. Diese Induktivität der Zuleitungen bildet zusammen mit der elektrochemischen Doppelschichtkapazität C_{DL} einen Serienresonanz-Schwingkreis mit der Resonanzfrequenz f_{res} :

$$f_{res} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_{DL}}}$$

Die maximale Anstiegsgeschwindigkeit der Umladespannung am Werkzeug wird somit durch die Resonanzfrequenz dieses Serienresonanzkreises bestimmt. Da Pulslängen kür-

zer als $\tau \approx 1/f_{\text{res}}$ durch den Resonanzkreis stark verzerrt werden, gilt somit für die verwendbare Pulslänge τ :

$$\tau \gtrsim \frac{1}{f_{\text{res}}} = 2\pi\sqrt{LC_{\text{DL}}}. \quad (6.5)$$

Aus (6.5) kann bei gegebener Pulslänge τ die maximal ladbare Kapazität C berechnet werden. Wählt man eine Pulslänge von $\tau = 10 \text{ ns}$, so ergibt sich mit einer Induktivität von $L = 82 \text{ nH}$ eine maximal ladbare Kapazität C von:

$$C = \frac{1}{4\pi^2 L f_{\text{res}}^2} \approx 3.1 \cdot 10^{-11} \text{ F}. \quad (6.6)$$

Bei einer spezifischen Doppelschichtkapazität von $c = 10 \text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ entspricht dies einer maximalen aktiven Werkzeugfläche von $A = 310 \text{ }\mu\text{m}^2$ oder, bezogen auf die Stirnfläche eines zylindrischen Werkzeuges, einem maximalen Werkzeugdurchmesser von $\varnothing 20 \text{ }\mu\text{m}$. Zu beachten ist hierbei, dass die Frequenz, und somit die Pulslänge, quadratisch eingeht und somit maßgeblich die maximal ladbare Kapazität beeinflusst.

Durch die Verwendung der 5. Elektrode (siehe Kap. 5.5) kann die Länge der Zuleitungsdrähte und dementsprechend die Querschnittsfläche dieser Flachspule auf weniger als 1/10 des ursprünglichen Wertes verringert werden. Die sich dadurch ergebende verkleinerte parasitäre Induktivität ermöglichte neben größeren Werkzeugdurchmessern vor allem die Nutzung kürzerer Spannungspulse.

6.3.2 Maximale Ladeströme eines induktionsoptimierten Aufbaus

Bei den Überlegungen zur Reduzierung der parasitären Induktivitäten ist jedoch zu beachten, dass eine Verringerung von L auf unter 10 nH technisch nur sehr schwer zu erreichen sein wird, da die Leitungslänge der Zuleitungen nicht unendlich verkürzt werden kann. Analog zu obiger Rechnung ergibt sich bei einer parasitären Induktivität von $L = 10 \text{ nH}$ und einer für eine technische Nutzung angestrebten Pulslänge von beispielsweise $\tau = 10 \text{ ns}$ nach (6.6) eine maximale ladbare Kapazität von $C \approx 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ F}$, was einer Werkzeugelektrodenfläche von nur $A = 2480 \text{ }\mu\text{m}^2$ entspricht. Der nötige, über die Pulslänge τ gemittelte Ladestrom I lässt sich über die Gesamtladung

$$Q = I \cdot \tau$$

der Doppelschicht-Kapazität (vgl. Kap. 5.3) berechnen. Aus

$$Q = C \cdot U$$

folgt bei einer Aufladung von $U = 2 \text{ V}$ für obige Kapazität ($C = 250 \text{ pF}$) eine Gesamtladung von $Q = 5 \cdot 10^{-10} \text{ C}$. Bei der angenommenen Pulslänge von $\tau = 10 \text{ ns}$ entspricht dies einem Strom von ca. 50 mA , der innerhalb dieser 10 ns geschaltet werden muss. Dies kann technisch realisiert werden.

Gerade im Hinblick auf eine industrielle Anwendung der Methode der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen ist diese grundsätzliche Limitierung der Werkzeuggröße jedoch unerwünscht. Der Ausweg für dieses Problem – im gerade beispielhaft gerechneten Fall beträgt die maximale aktive Werkzeugelektrodenfläche nur $F = 0.025 \text{ mm}^2$ – liegt in der Verwendung optimierter Elektrolyten. Durch eine geringere Leitfähigkeit können bei gleicher Ortsauflösung längere Pulse eingesetzt werden, die wiederum größere Werkzeuge zulassen. Bemerkenswert sind in dieser Hinsicht die ersten experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 8.

6.3.3 Größe der Werkzeugelektrode bei ps-Pulsen

Die Experimente mit Pulslängen unter zwei Nanosekunden mussten ohne aktive Verstärkung, also ohne aktive Impedanzanpassung, durchgeführt werden. Dies lag daran, dass die notwendigen Anstiegszeiten des Signals für eine aktive Verstärkung zu kurz waren (siehe Kap. 3.1.2). Als Folge bestimmte die Ausgangsimpedanz des Pulsgenerators ($R = 50 \Omega$) die maximale Stromstärke und somit die nutzbare Größe der Werkzeugelektroden.

Aus der Zeitkonstante der Ladung einer Kapazität (vgl. Kap. 2, Gleichung (2.1)) ergibt sich durch Umstellung bei gegebenem τ und R die maximal ladbare Kapazität C :

$$\tau = R \cdot C \quad \Rightarrow \quad C = \frac{\tau}{R}.$$

Für Pulse der Länge von $\tau = 170 \text{ ps}$, was der kürzesten eingesetzten Pulslänge entspricht, und der Impedanz von $R = 50 \Omega$ ergibt sich:

$$C = \frac{170 \text{ ps}}{50 \Omega} = 3.4 \cdot 10^{-12} \text{ F}.$$

Die typische spezifische elektrochemische Doppelschichtkapazität beträgt $c = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Da zwei Doppelschichten, die der Werkzeugelektrode und die des Werkstücks, umgeladen

werden müssen, ergibt sich somit eine spezifische Kapazität von $c = 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Daraus folgt für die maximal umladbare Fläche A :

$$A = \frac{C}{c} = \frac{3.4 \cdot 10^{-12} \text{ F cm}^2}{1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{F}}{\text{cm}^2}} = 3.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2.$$

Die maximale Fläche, die mit 170 ps kurzen Pulsen an einem 50Ω -Ausgang umgeladen werden kann, beträgt ca. $34 \mu\text{m}^2$. Sollen größere Flächen umgeladen werden, sinkt entsprechend die Anstiegszeit, was zur Folge hat, dass größere Pulslängen verwendet werden müssen.

Für die verwendeten STM-Werkzeugelektroden mit einer Stirnfläche von weit unter $1 \mu\text{m}^2$ bedeutete dies eine sorgfältige Isolierung mit Apiezon, sodass nur noch wenige Mikrometer Schaft unisoliert blieben. Großflächige Werkzeugelektroden hingegen, wie die weiter oben beschriebenen strukturierten Stempel, konnten aus diesem Grunde nicht mit diesem ps-Pulstreiber eingesetzt werden. Zum einen waren die Stirnflächen meist größer als die „treibbaren“ $34 \mu\text{m}^2$, und zum anderen konnte eine Isolierung des Schaftes bis auf ein bis zwei Mikrometer mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht realisiert werden. Es war unvermeidbar, dass sich Apiezondampf auf der Stirnfläche des Stempels niederschlug und somit ein Arbeiten mit diesem unmöglich machte.

6.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Parallelisierung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen sowohl mit mehreren einzelnen Werkstückelektroden als auch mit einem komplex strukturierten Stempel möglich ist. Die dabei bisher erzielte Grabenbreite liegt mit ca. 90 nm in der Größenordnung der Werte, die bei der sequentiellen Bearbeitung erreicht wurden. Die dabei erzielbare Geschwindigkeit ist im Vergleich zu anderen Methoden, die eine ähnliche Ortsauflösung bei gleichen Aspektverhältnissen bieten (FIB), sehr hoch. Jedoch ist die Bearbeitungsgeschwindigkeit der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen bei der Nutzung von großflächigen Werkzeugen diffusionslimitiert, da das aufgelöste Material aus dem Spalt heraus durch Diffusion abtransportiert werden muss. Schließlich wird die maximal nutzbare Werkzeuggröße je nach verwendeter Pulslänge grundsätzlich durch parasitäre Induktivitäten der Stromzuleitungen limitiert. Einen Ausweg bietet die Nutzung schwacher Elektrolyte, durch die die Pulslänge bei gleicher Ortsauflösung deutlich verlängert werden kann (siehe Kap. 8).