

10 Zusammenfassung

Erzielen klassische elektrochemische Mikrostrukturierungs-Methoden nur eine Ortsauflösung von einigen 10 μm , so kann durch Applikation von ultrakurzen Spannungspulsen die Präzision um bis zu drei Größenordnungen verbessert werden, wie in der vorliegenden Arbeit sowohl theoretisch als auch experimentell dargestellt wurde. So konnte in Gold beispielsweise eine nur 130 nm breite und 200 nm tiefe Nanostruktur mit einer Kantenschärfe von ca. 20 nm freigelegt werden.

Für die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen wird ausgenutzt, dass die grundsätzlich an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt auftretende elektrochemische Doppelschicht in erster Näherung einem Kondensator entspricht, während der Elektrolyt durch einen ohmschen Widerstand charakterisiert werden kann. Damit eine elektrochemische Metallauflösungsreaktion stattfinden kann, muss diese Doppelschicht umgeladen werden. Die Zeitkonstante der Umladung dieser Doppelschicht wird durch deren Kapazität und durch den Elektrolytwiderstand entlang dem Strompfad durch den Elektrolyten bestimmt. Bringt man eine feine Werkzeugelektrode in unmittelbare Nähe des Werkstücks, so werden durch ultrakurze Spannungspulse nur die Doppelschichtbereiche im Nahbereich der Werkzeugelektrode umgeladen. Dabei ergibt sich mit zunehmendem Abstand von der Werkzeugelektrode eine entsprechend abnehmende Umladehöhe der jeweiligen elektrochemischen Doppelschichten. Da kleinste Variationen dieser Umladehöhe einen großen Einfluss auf die elektrochemische Reaktionsrate haben – diese hängt exponentiell von der Umladespannung ab – wird eine bisher unerreichte Lokalisierung der elektrochemischen Metallauflösungsreaktion erzielt. Beim Absenken der Werkzeugelektrode ins Werkstück bildet sich dann ein schmaler Arbeitsspalt aus, dessen Dicke ungefähr linear von der Spannungspulslänge und der Elektrolytleitfähigkeit abhängt. In der vorliegenden Arbeit sollten vor allem drei Fragestellungen untersucht werden:

- Wo liegen die Grenzen der Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen?

- Inwiefern ist die Abformung einer großen, komplex strukturierten Werkzeugelektrode möglich?
- Welche Ansätze stehen zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen von passivierenden Metallen zur Verfügung?

Um die Grenzen der Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen zu untersuchen, bedurfte es einer geschickten Wahl des Systems Metall/Elektrolyt. Zu den idealen Anforderungen, die das geeignete System erfüllen musste, zählte neben einer ausreichenden Materialauflösungsgeschwindigkeit bei anodischer Polarisierung eine im Idealfall nicht vorhandene Rückabscheidung einmal aufgelösten Materials. Zusätzlich sollte es nicht zur Ausbildung störender passivierender Oxidschichten kommen und das Werkstück keinerlei isotrope oder anisotrope Korrosion aufzeigen, um einmal erzeugte Strukturen nicht zu modifizieren. Erfüllt wurden diese Anforderungen von zwei Systemen: Nickel/HCl und Gold/Cl⁻. Eine großflächige Korrosion von Werkstück- und Werkzeugelektrode wurde durch eine sorgfältige Wahl ihrer mittleren Grundpotentiale verhindert. Durch die Wahl des mittleren Werkzeugpotentials kann gleichzeitig der Ort der Faradayschen Gegenreaktion zur Metallauflösung, in diesem Fall die Wasserstoffentwicklung, bestimmt werden. Je nach Werkzeugelektroden-Potential kann diese Gegenreaktion an der Werkzeugelektrode oder an der Gegenelektrode des Potentiostaten stattfinden.

Dass eine effektive Umladung der elektrochemischen Doppelschichten selbst bei einem Elektrodenabstand in der Größenordnung von ca. 10 nm möglich ist wurde sowohl theoretisch erläutert wie auch praktisch gezeigt. So hängt der Elektrodenabstand, bei dem eine effektive Umladung der elektrochemischen Doppelschichten noch möglich ist, in erster Linie von der Konzentration des verwendeten Elektrolyten ab. Für einen 10 nm breiten Spalt ergab sich für einwertige Ionen eine Mindestkonzentration von 0.2 mol/l. Um die zur Erzielung einer Ortsauflösung im Bereich von ca. 10 nm benötigten Spannungspulse in der Größenordnung von wenigen 100 ps einsetzen zu können, bedurfte es eines geschickten Designs des elektrischen Aufbaus. Zusätzlich wurde eine 5. Elektrode notwendig, deren Wirkungsweise in der vorliegenden Arbeit erstmals vorgestellt wurde. Diese Maßnahmen ermöglichten die erfolgreiche Nutzung von nur 170 ps kurzen Spannungspulsen. Die praktische Überprüfung der Grenzen der Ortsauflösung erfolgte erst am System Nickel/HCl. Hierbei zeigte sich, dass dieses System nur eine Ortsauflösung von ca. 40 nm zuließ, da feinere Strukturen in dem salzsauren Elektrolyten durch chemische Korrosion zerstört wurden. Am System Gold/Cl⁻ konnte schließlich die Orts-

auflösung auf ca. 20 nm verbessert werden. Die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen erzielt dementsprechend eine Präzision, die mit der lithographischen Methoden oder *focused ion beam milling* vergleichbar ist.

In Hinblick auf eine technische Nutzung der Methode ist vor allem das Ergebnis interessant, dass neben der sequentiellen Bearbeitung mittels einer universell einsetzbaren zylindrischen Werkzeugelektrode auch die Abformung einer komplex strukturierten Werkzeugelektrode möglich ist. Durch diese Art der Parallelisierbarkeit der Methode konnte die Bearbeitungsgeschwindigkeit deutlich erhöht werden. Es wurde experimentell dargelegt, dass sowohl die parallele Nutzung mehrerer Werkzeugelektroden als auch die Abformung einer komplex strukturierten Werkzeugelektrode in einem Schritt möglich ist. Anhand einer Diffusionsabschätzung konnte gezeigt werden, dass die Diffusion von ausgelöstem Material aus dem Spalt heraus bei kleinsten Werkzeugen ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$) sehr schnell ist. Bei großen Werkzeugen ($\varnothing > 5 \mu\text{m}$) ist der Abtransport jedoch langsam, und es kommt im Spalt zu einer signifikanten Anreicherung von aufgelösten Metallionen, die die maximale Bearbeitungsgeschwindigkeit limitiert. Zusätzlich wurde untersucht, inwiefern parasitäre Induktivitäten der elektrischen Zuleitungen grundsätzlich die maximal nutzbare Stromstärke und dadurch die Werkzeuggröße limitieren. So zeigte sich, dass bei einer Pulslänge von 10 ns die maximal nutzbare Werkzeugelektrodengröße auf deutlich unter 1 mm^2 begrenzt ist.

Eine erfolgreiche Mikrostrukturierung passivierender Metalle konnte beispielhaft an Edelstahl gezeigt werden. Hierbei wurde deutlich, dass die sich während der Passivierung bildende Oxidschicht – vor allem aufgrund ihres großen ohmschen Widerstandes – einer Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen entgegensteht. Die Ausbildung eines solchen störenden Oxidfilms kann einerseits mittels eines aggressiven Halogenidelektrolyten (3 M HCl/6 M HF) unterbunden werden, wobei Ortsauflösungen unter 200 nm erzielt wurden. Andererseits konnte die passivierende Oxidschicht durch elektrochemische Reduktion mittels einer alternierenden Pulsfolge von Oxidations- und Reduktionsspannungspulsen so weit reduziert werden, dass eine erfolgreiche Bearbeitung auch in moderatem salzsauren Elektrolyten möglich war. Von Interesse ist dies besonders im Hinblick auf die vielseitige technische Einsetzbarkeit des Edelstahls bei einer industriellen Nutzung.

Ein großes Potential für die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen hat die bislang noch nicht untersuchte Gruppe der schwachen Elektrolyte. Zum einen wirken sie nur mäßig korrodierend, wodurch auch unedle Metalle ohne massive Korrosion der Oberfläche bearbeitet werden können. Zum anderen werden

durch die geringe Leitfähigkeit im Vergleich zu starken Elektrolyten entsprechend längere Spannungspulse nutzbar, was den zusätzlichen Vorteil hat, dass der Ladestrom sinkt. Daraus folgt, dass bei geringem technischen Aufwand gleichzeitig größere Werkzeuge genutzt werden können. Mittels einer Abschätzung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Essigsäure konnte gezeigt werden, dass trotz der geringen effektiven Ionenkonzentration in der Größenordnung von nur mmol/l eine Verarmung von Ionen in einem Arbeitsspalt von 100 nm Dicke aufgrund der schnellen Nachdissoziation innerhalb eines 100 ns kurzen Spannungspulses nicht stattfinden wird. Beispielhaft wurde ein für eine technische Nutzung sehr wichtiger und vielseitig einsetzbarer Werkzeugstahl mittels Essigsäure mikrostrukturiert, wobei in den ersten Experimenten eine Ortsauflösung von wenigen Mikrometern erreicht wurde.

Zum Abschluss wurden zwei Experimente beschrieben, bei denen die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen als Werkzeug eingesetzt wurde. Ein mit dieser Methode in einem Nickelblech hergestelltes Blindloch von $\varnothing 6 \mu\text{m}$ und $45 \mu\text{m}$ Tiefe konnte als Transmissionstarget für ein Röntgenprojektionsmikroskop genutzt werden. Dies lässt eine technisch favorisierte geringere Strahlfokussierung des die Röntgenstrahlung erzeugenden Elektronenstrahls zu. Gleichzeitig wird die Wärmeleitfähigkeit erhöht, da der Bereich des notwendigen dünnen Targetmaterials auf den Boden des Blindloches beschränkt bleibt. Abschließend wurde die Emission von Photonen an einer in Gold geätzten Submikrometerstruktur nach Anregung von Oberflächenplasmonen untersucht. Diese Plasmonen wurden durch inelastisch tunnelnde Elektronen in einem Rastertunnelmikroskop angeregt. Beim Abscannen der Struktur zeigte sich eine erhöhte Photonenemission, wenn die Spitze in unmittelbarer Nähe der Struktur war.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen ein Verfahren entwickelt wurde, dass in der Lage ist, Metalle mit einer Präzision von ca. 20 nm dreidimensional zu bearbeiten. Die dabei erzeugten Nanostrukturen weisen mit einer Tiefe von 200 nm gleichzeitig ein hohes Aspektverhältnis auf, was in dieser Art mit anderen Methoden zur Metallstrukturierung zurzeit nicht erzielbar ist.