

**Elektrochemische
Mikrostrukturierung
mit ultrakurzen Spannungspulsen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Chemie, Biologie, Pharmazie

von
Viola Kirchner
aus Berlin

2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1998 bis November 2001 unter Betreuung von Prof. Dr. Gerhard Ertl und Dr. Rolf Schuster am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin angefertigt.

1. Gutachter:

Prof. Dr. G. Ertl

2. Gutachter:

Prof. Dr. H. Baumgärtel

Tag der mündlichen Prüfung:

18. 12. 2001

Kurzfassung

Die Herstellung von Mikrostrukturen ist eine der heutigen Schlüsseltechnologien. Mikroelemente kommen in vielen Bereichen zum Einsatz – von elektronischen Bauteilen bis hin zu mikroskopisch kleinen Maschinen. In dieser Arbeit soll ein neues elektrochemisches Verfahren vorgestellt werden, mit dem sich Materialien im Mikrometerbereich dreidimensional bearbeiten lassen. Dazu werden elektrochemische Reaktionen durch Anwendung von Nanosekunden-kurzen Spannungspulsen räumlich scharf begrenzt.

Die Methode nutzt aus, daß die Ladezeit der Doppelschichtkapazitäten auf den Elektrodenoberflächen von der Entfernung zwischen zwei Elektroden im Elektrolyten abhängt. Während Spannungspulsen von wenigen Nanosekunden Dauer zwischen den Elektroden werden nur Bereiche merklich aufgeladen, die nicht weiter als wenige Mikrometer von der Gegenelektrode entfernt liegen. Da die Raten elektrochemischer Reaktionen exponentiell vom Spannungsabfall in der Doppelschicht abhängen, sind die Reaktionen scharf auf diese Bereiche beschränkt.

Bei dem hier vorgestellten Verfahren wird Material unter einer Werkzeugelektrode lokal geätzt oder lokal abgeschieden. Eine feine Elektrode kann während des Ätzens in die Oberfläche eines Werkstückes eingesenkt und dabei als Negativ abgeformt werden oder sogar wie ein Miniaturfräser eingesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich dreidimensionale Mikrostrukturen mit einer Präzision besser als $1\ \mu\text{m}$ und hohem Aspektverhältnis freilegen. Durch geeignete Werkzeuge können sogar Unterschneidungen und freistehende Elemente in einem Arbeitsschritt geätzt werden.

Die Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen wird an Kupfer, Silizium und Edelstahl demonstriert. Die Bearbeitung erfolgt ohne mechanische oder thermische Belastung, so daß das mikrokristalline Gefüge und die Materialeigenschaften unverändert bleiben. Zusätzlich zum lokalen Ätzen wird die lokale Abscheidung von Kupfer unter einer Werkzeugelektrode vorgestellt.

Abstract

The fabrication of microstructures is one of today's key technologies. Applications of microdevices range from sensors and electronic devices up to complete miniaturized machines. In this thesis, a new electrochemical method is presented, which enables the three-dimensional machining of conducting materials with sub-micrometer precision. Electrochemical reactions on electrode surfaces are localized due to the application of ultrashort voltage pulses of only nanosecond duration.

The method is based on the fact that the charging time constant of the double layer capacity varies linearly with the separation between the electrodes. During ultrashort pulses, effective charging is limited to electrode regions with distances below a few micrometers to the counter electrode. Since electrochemical reaction rates are exponentially dependent on the potential drop in the double layer, the reactions are sharply confined to these regions.

Upon application of ultrashort voltage pulses to a tool electrode material can be locally etched or deposited. A tiny tool electrode can be etched into a workpiece or used like a miniature milling cutter. Thus, microstructures can be fabricated with a precision better than $1\ \mu\text{m}$ and with high aspect ratios. With properly shaped tool electrodes it is possible to machine undercuts and freestanding elements into the material in one step.

Micromachining with ultrashort voltage pulses is demonstrated for the local etching of copper, silicon, and stainless steel. The machining proceeds without inducing mechanical or thermal stress. Therefore, during etching, the material properties and the microcrystalline composition remain unchanged. In addition to local etching, the local deposition of copper structures is possible.

Veröffentlichungen

“Electrochemical machining of stainless steel microelements with ultrashort voltage pulses”, Viola Kirchner, Laurent Cagnon, Rolf Schuster, Gerhard Ertl, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1721–1723.

“Electrochemical nanostructuring with ultrashort voltage pulses”, V. Kirchner, X.H. Xia, R. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 371–377.

“Electrochemical micromachining”, Rolf Schuster, Viola Kirchner, Philippe Allongue, Gerhard Ertl, *Science* **289** (2000) 98–101.

“Verfahren zur elektrochemischen Materialbearbeitung”, Rolf Schuster, Viola Kirchner, Patent DE 199 00 173.

“The growth of size-determined Cu clusters in nanometer holes on Au(111) due to a balance between surface and electrochemical energy”, X.H. Xia, R. Schuster, V. Kirchner, G. Ertl, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 102–109.

“Nanoscale electrochemistry”, R. Schuster, V. Kirchner, X. H. Xia, A. M. Bittner, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5599–5602.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Idee	9
3	Experimentelles	23
3.1	Aufbau	25
3.2	Bipotentiostatische Regelung	26
3.3	Herstellung der Werkzeuge	29
3.4	Probenpräparation	32
3.5	Experimentelle Durchführung	34
4	Mikrostrukturierung von Kupfer	37
4.1	Experimentelle Bedingungen	37
4.2	Dreidimensional geätzte Mikrostrukturen	39
4.3	Lokale Kupferabscheidung	45
5	Mikrostrukturierung von Edelstahl	51
5.1	Elektrochemische Besonderheiten	52
5.1.1	Passivität und Passivschichten	53
5.1.2	Bedingungen für die Mikrostrukturierung	58
5.2	Mikrostrukturen	67
6	Mikrostrukturierung von Silizium	79
6.1	Besonderheiten der Elektrochemie von Silizium	80
6.1.1	Phasengrenze an Halbleiterelektroden	80

INHALTSVERZEICHNIS

6.1.2	Anodisches Ätzen von Silizium	84
6.1.3	Bedingung für die elektrochemische Mikrostrukturierung	89
6.2	Mikrostrukturen	91
7	Quantitative Untersuchungen	97
7.1	Eindimensionale Simulation	98
7.2	Zweidimensionale Simulation	104
7.3	Experimente zur Ortsauflösung	108
7.4	Wie gut kann die Methode werden?	118
8	Vergleich mit anderen Methoden	121
9	Zusammenfassung	127

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Gerhard Ertl für seine persönliche Unterstützung und sein ausgesprochen motivierendes Interesse an dieser Arbeit und dafür, daß ich in der besonderen Atmosphäre seiner Arbeitsgruppe arbeiten durfte. Ich danke ihm, daß er auch meine journalistischen Tätigkeiten gefördert hat und mir die Gelegenheit gab, durch die Öffentlichkeitsarbeit für das Fritz-Haber-Institut Erfahrungen zu sammeln.

Ich danke Dr. Rolf Schuster für seine hervorragende Betreuung! Ich danke ihm für die vielen Zettel, auf denen er mit liebevollen Skizzen geduldig versucht hat, mir die Grundlagen der Elektronik und die Geheimnisse der Physik beizubringen, und für seine vielen Lehrstunden in Drehen, Fräsen und Löten. Ich danke ihm für seine Begeisterung und sein Engagement.

Ich danke Dr. Laurent Cagnon für seine Unterstützung bei den Experimenten an Edelstahl und die großartige Idee der Mikrocantilever.

Ich danke Dr. Philippe Allongue für seine Einführung in die Halbleiter-Elektrochemie und die wichtigen Impulse, die er den experimentellen Arbeiten bei seinen Besuchen gegeben hat. Ich danke Prof. Konrad Weil für sein Interesse an dieser Arbeit und seine Diskussionsbereitschaft.

Ich freue mich, daß Matthias Kock unsere Apparatur und unsere Methode jetzt weiter verbessert, um noch viel kleinere Strukturen zu ätzen, und daß Thomas Gmelin vom IZFM der Universität Stuttgart an der technischen Umsetzung des Verfahrens arbeitet.

Danksagung

Ich danke Georg Heyne für seine Unterstützung und dem Elektroniklabor für die schnelle Entwicklung und Lieferung unzähliger Platinen und Geräte. Ich danke Klaus Grabitz für die wunderbare Doktorandenwerkstatt, den mechanischen Werkstätten für ihre Arbeiten und Joachim Lehnert, Bettina Menzel und Marion Reimers für ihre Hilfsbereitschaft. Ich danke Ingeborg Reinhardt, daß sie mich entlang d e m Pfad der Rechtschreibung und Grammatik geführt hat.

Ich danke meinen l i e b e n Kollegen, vor allem Matthias Danckwerts, Katharina Krischer, Matthias Kock, Steffen Renisch, Mario Rößler, Christian Sachs, Stephan Völkening, Joost Wintterlin, Xinghua Xia, meiner gesamten Arbeitsgruppe und allen Teilnehmern der fröhlichen Doktorandenveranstaltungen für ihre Hilfe, ihre moralische Unterstützung und die schöne Zeit.

Lebenslauf

Viola Kirchner

3. 5. 1972 geboren in Berlin

Ausbildung

Juni 1991 Abitur am Wilhelm Dörpfeld Gymnasium Wuppertal
1991 - 1997 Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin
Jan. 1994 Vordiplom in Chemie, Note: sehr gut
Jan. 1997 Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Ertl
- Aug. 1997 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
mit dem Thema: „Elektrochemische Nanostrukturierung
von Gold(111) mit dem Rastertunnelmikroskop“
Aug. 1997 Diplom in Chemie, Note: sehr gut
Aug. 1998 Promotion bei Prof. Dr. G. Ertl
- Nov. 2001 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Journalistische Tätigkeiten

seit Juli 1997 Stipendium für Wissenschaftsjournalisten
des Verbandes der Chemischen Industrie
Okt. 1997 Praktika: in der Redaktion “Europa Chemie”,
- Juli 1998 im Referat Öffentlichkeitsarbeit d. Max-Planck-Gesellschaft,
in der Abteilung Öffentlichkeitsarbeit Hüls Infracor und
in der Wissenschaftsredaktion der Tageszeitung “Die Welt”
seit Aug. 1999 Pressebeauftragte und zuständig für die Öffentlichkeitsarbeit
des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft