

# Kapitel 5

## Mikrostrukturierung von Edelstahl

Für legierte Konstruktionsmaterialien wie Edelstahl bietet die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen besondere Vorteile. Wie in diesem Kapitel demonstriert wird, erfolgt die Bearbeitung des Materials ohne mechanische Spannung oder thermische Beanspruchung. Das Gefüge des Edelstahls bleibt vollständig erhalten, und die einzelnen Mikrokristallite werden durchtrennt, ohne ihre Textur zu ändern. Darüber hinaus lassen sich Hinterschneidungen und freistehende Elemente aus Edelstahl erzeugen. Das ist bei Materialien, deren Eigenschaften vom Mikrogefüge abhängig sind, wie eingangs erläutert, mit anderen Methoden zur Mikrostrukturierung nicht möglich. Denn diese beinhalten zur Erzeugung von freitragenden Elementen Schritte, bei denen das zu bearbeitende Material in Schichten aufgetragen werden muß. Aber weder elektrochemisches Abscheiden, Deposition aus der Gasphase, noch andere Methoden können bei Materialien wie Edelstahl angewandt werden. Die Erzeugung von freistehenden Mikroelementen ist aber Voraussetzung, um künftig “Microdevices” oder kleine Maschinen mit bewegten Teilen aus Edelstahl herstellen zu können.

Bevor in Kapitel 5.2 Beispiele für Mikrostrukturen gezeigt werden, sollen in Kapitel 5.1 chemische und elektrochemische Besonderheiten von Edelstahl

erläutert werden. Denn um das Material mit ultrakurzen Spannungspulsen auf Mikrometerskala bearbeiten zu können, muß zunächst durch geeignete Wahl der elektrochemischen Bedingungen dafür gesorgt werden, daß die Oberfläche unter der Werkzeugelektrode während des Ätzens nicht passiviert. In diesem Kapitel wird der Einfluß des Elektrolyten, der angelegten Potentiale und der Pulsamplitude auf den Ätzprozeß diskutiert.

## 5.1 Elektrochemische Besonderheiten

Eine der charakteristischen Eigenschaften von Edelstahl ist seine Beständigkeit gegenüber Korrosion in vielen Chemikalien und in elektrochemischen Umgebungen [41]. Polarisiert man eine Edelstahlelektrode anodisch, löst sich die Legierung aus Eisen, Chrom, Nickel und anderen Bestandteilen nicht auf, obwohl dies thermodynamisch zu erwarten wäre. In einem bestimmten Potentialbereich verhält sich der Edelstahl also edelmetallartig. Der Grund für diese Korrosionsfestigkeit ist die Ausbildung einer dünnen Passivschicht aus Metalloxiden und -hydroxiden auf der Oberfläche. Die Existenz von Passivfilmen konnte erstmals 1927 von Evans gezeigt werden, indem er sie vom darunter befindlichen Material ablöste [42]. Mit Hilfe ellipsometrischer Methoden konnte Tronstad dann 1933 die Dicke der Passivschicht eines Stahls mit 18 % Cr und 7 % Ni bei anodischer Polarisation erstmals *in situ* zu 3 nm bestimmen [43].

Die Passivierung wirkt sich stark auf die Mikrostrukturierung aus. So ist es schwierig Bedingungen zu finden, unter denen sich das Material im Bereich unter der Werkzeugelektrode aktivieren läßt und schnell und gleichmäßig aufgelöst wird. Vor allem muß die Repassivierung unter dem Werkzeug verhindert werden. Wegen der stark irreversiblen Reaktion gibt es aber keine Probleme mit der Rückabscheidung von Material zwischen den Spannungspulsen. Im folgenden soll zunächst die Passivität von Edelstahl näher erläutert und anschließend beschrieben werden, wie die Bedingungen für eine erfolgreiche Mikrostrukturierung aussehen können.

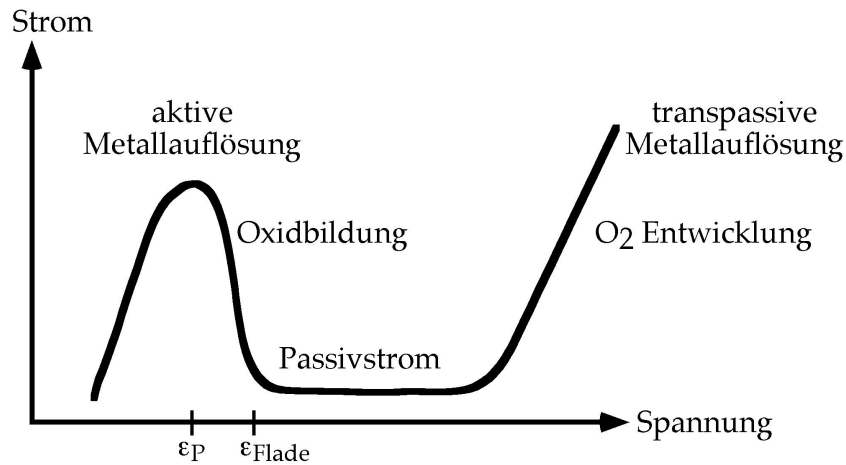
### 5.1.1 Passivität und Passivschichten

Das elektrochemische Verhalten von Edelstahl, wie man es häufig in aggressiven Elektrolyten findet, soll anhand von Abbildung 5.1 erläutert werden. Es zeigt ein schematisches, stationäres Strom-Spannungsdiagramm von passivierbaren Metallelektroden [44]. Beginnt man beim Ruhepotential der aktiven, nicht passivierten Elektrode (im Diagramm ganz links) und polarisiert sie positiv, so beobachtet man zunächst einen Anstieg der Stromdichte, der mit der aktiven Metallauflösung einhergeht. Beim Passivierungspotential  $\epsilon_P$  bildet sich der schützende Oxidfilm, so daß die Korrosionsgeschwindigkeit im folgenden stark abfällt. Im Bereich des Passivierungspotentials wird der Kurvenverlauf auch durch die Ausbildung von unlöslichen Salz-Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche bestimmt. Die Stromdichte sinkt schließlich auf einen sehr kleinen Wert, der über den breiten Passivbereich potentialunabhängig ist.

Bei stärker positiven Potentialen geht das Metall in den transpassiven Zustand über und wird unter gleichzeitiger anodischer Sauerstoffentwicklung aufgelöst. Erniedrigt man von positiven Werten aus das Potential, beobachtet man nach Durchlaufen des Passivbereichs wieder einen Anstieg des Stroms. Diesen Wert, bei dem die Depassivierung beginnt, bezeichnet man als Flade-Potential  $\epsilon_{Flade}$ .

Der bestuntersuchte Fall einer passivierbaren Metallelektrode, die einen Strom-Spannungsverlauf wie in Abbildung 5.1 zeigt, ist der des Eisens in verdünnter Schwefelsäure. Es wurde festgestellt, daß das Eisen im Bereich der aktiven Metallauflösung als zweiwertiges Kation und im passiven Bereich als dreiwertiges Kation in Lösung geht [45]. Die Auflösung des Passivoxids wird durch einen Nachbildungsprozeß gleicher Geschwindigkeit kompensiert, wobei die Eisenionen durch die Passivschicht wandern.

Der genaue Aufbau der Passivschichten auf Edelstählen hängt nicht nur von der Zusammensetzung der jeweiligen Legierung ab, sondern wird durch die Entstehungsbedingungen bestimmt. So hängt die Dicke der Passivschicht stark vom angelegten Potential ab. Beispielsweise beobachtet man bei hoch-



**Abbildung 5.1:** Schematisches Strom-Spannungsdiagramm einer passivierbaren Elektrode mit dem Gebiet der aktiven Metallauflösung, dem Wachstum der Passivschicht, der potentialunabhängigen Passivstromdichte und dem Übergang in die Transpassivität.

legierten, austenitischen Stählen, daß die Dicke des Oxidfilms in sauren Elektrolyten zwischen dem Flade-Potential und dem transpassiven Bereich von 0,8 nm auf 2,5 nm anwächst [46]. Bei längerer Polarisationszeit von einigen Stunden nimmt die Dicke noch um 0,1–0,2 nm zu. Solche austenitischen Stähle enthalten zwischen 16 und 18 % Cr und zwischen 8 und 13 % Ni.

Mit Hilfe oberflächenanalytischer Methoden wie der Auger-Spektroskopie oder der Photoelektronen-Spektroskopie in Verbindung mit Sputterzyklen kann die chemische Zusammensetzung der Filme schichtweise untersucht und ein genaues Tiefenprofil angelegt werden. So wurde gefunden, daß austenitische Edelstähle in sauren, wäßrigen Elektrolyten Passivfilme ausbilden, die aus einer inneren Schicht von Fe–Cr-reichen Oxiden und einer äußeren Hydroxidschicht bestehen [47]. Durch Alterungsprozesse und anodische Polarisation wandeln sich die Hydroxide zu Oxiden um.

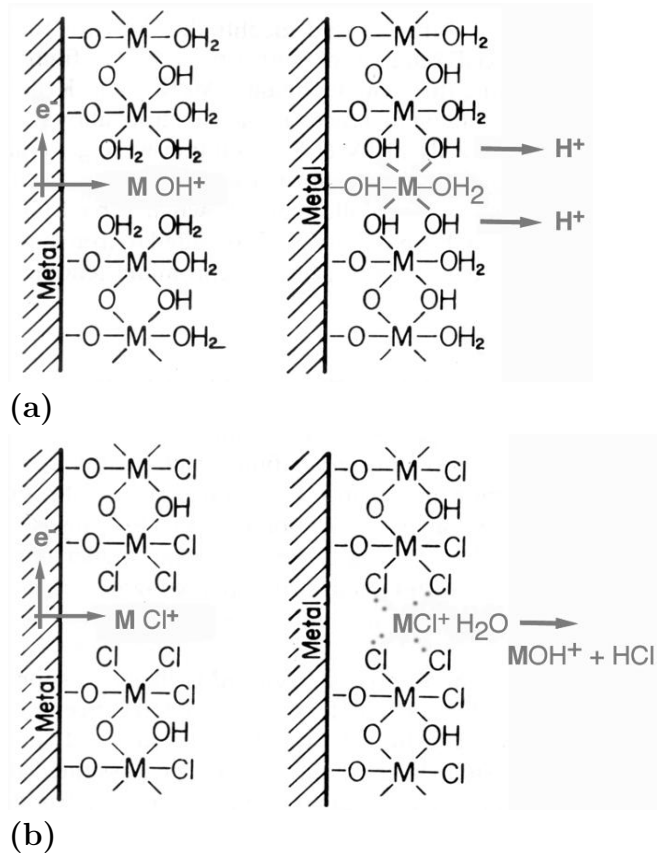
Der Oxidfilm wächst, indem Metallkationen über leere Kationenplätze des Gitters durch das voll besetzte Gitter der Sauerstoffplätze wandern [44]. Während der Bildung der Passivschicht können Anionen aus dem Elektroly-

ten in den Film eingebaut werden. Insbesondere bei Chloridionen führt dieser Einbau zur Schwächung des Passivfilms.

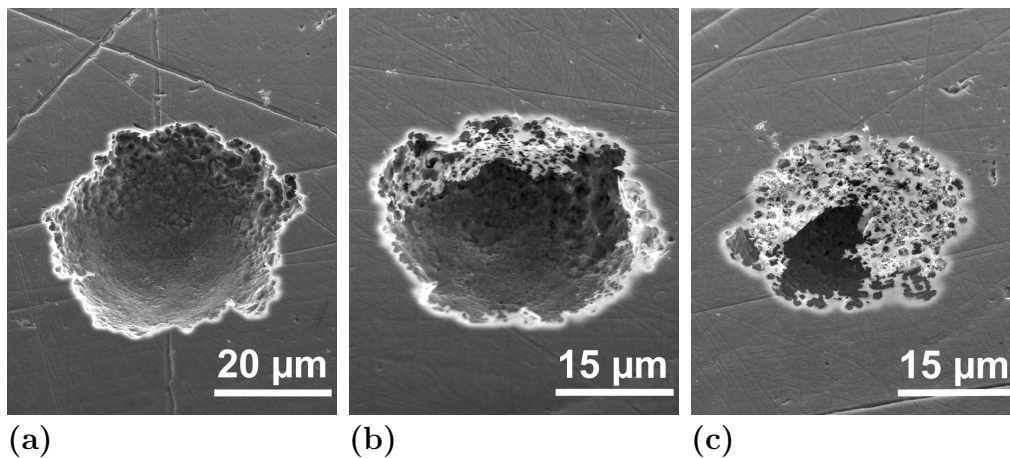
### Zerstörung des Passivfilms durch Halogenidionen

Generell können Halogenidionen die Passivschicht von Edelstahl angreifen und Korrosion bewirken. Ein möglicher Mechanismus dieses Angriffs soll anhand eines einfachen atomaren Modells der Passivschicht in Abbildung 5.2 erläutert werden (nach [48]). Der Film weist eine gelartige Struktur aus Sauerstoff- und Hydroxyl-verbrückten Metallatomen auf. Bei anodischer Auflösung des Metalls bilden sich  $\text{MOH}^+$ -Ionen. Im halogenidfreien Fall (Abb. 5.2(a)) wird dieses Zwischenprodukt im wäßrigen Elektrolyt durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle eingefangen und in den Film fest eingebaut. Diese Schritte spielen sowohl bei der Neubildung des Films als auch beim Ausheilen von eventuellen Löchern eine Rolle. Sind aber  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der Lösung vorhanden, können sie in den Film eindringen und Wassermoleküle und Hydroxylgruppen ersetzen (b). Da die Chloridionen nicht als verbrückende Komplexbildner agieren können, wird der Film geschwächt und schließlich zerstört.

Dieses atomare Modell, das nur für dünne Filme gilt, kann allerdings nicht die Beobachtung erklären, daß der Angriff des Chlorids gegen den Oxidfilm immer lokal erfolgt. Über Nukleation und Wachstum kommt es bei anodischen Potentialen zu Lochfraß (*pit corrosion*) an der Oberfläche [44], [49]. Für den Startvorgang des Lochfraßes werden viele Ursachen diskutiert, die von Strehblow zu drei verschiedenen Mechanismen zusammengefaßt wurden [50]. Erstens kann das Eindringen von Chloridionen eine Veränderung der Ionenleitfähigkeit bewirken. Beim Eisen bedeutet das, daß der Transport von  $\text{Fe}^{2+}$  an die Oberfläche ermöglicht wird, was zur Auflösung des Films führt. Zweitens kann die Adsorption auf dem Film zu einer lokal erhöhten Auflöserate führen. Und drittens kann es zu einem Schichtrißmechanismus kommen, bei dem Chloridionen direkt auf die freie Metalloberfläche vordringen können. Verformt man eine vorpassivierte Eisenelektrode, kann man den bevorzugten Angriff des Chlorids an Rissen beobachten [51].



**Abbildung 5.2:** Schematisches Modell eines Passivfilms in wässriger Umgebung. Aufgelöste Metallionen werden durch OH-Gruppen komplexiert und in den Film eingebaut (a). Eingebautes Chlorid verhindert die Verbrückung, was zur Zerstörung des Films führt (b).



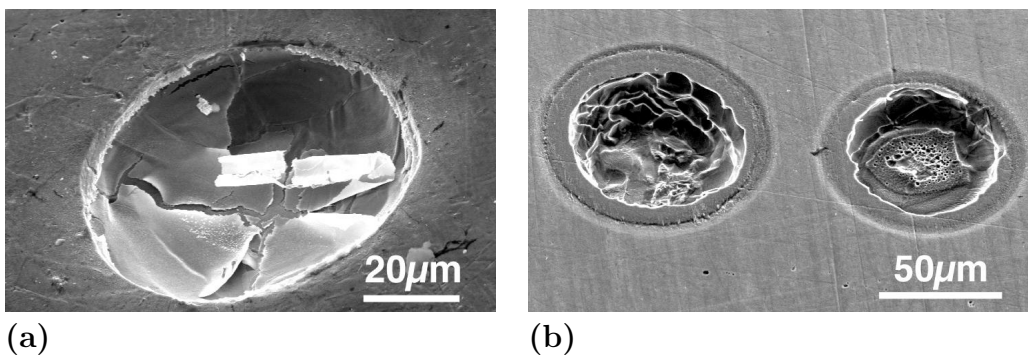
**Abbildung 5.3:** Lochfraß auf einer Edelstahlprobe in 3 M Salzsäure bei anodischer Polarisierung (+1 V vs. Pd/H). Die Pits sind unter einer porösen Deckschicht gewachsen, die im Fall (a) bereits vollständig abgerissen ist.

Die elektronenmikroskopische Abbildung 5.3 (a) zeigt eine annähernd halbkugelförmige Lochfraßstelle in der Oberfläche von 1.4301 Edelstahl, die bei anodischer Polarisierung von +1 V (vs. Pd/H) in 3 M HCl innerhalb einer Minute entstanden ist. Sie besteht aus zahlreichen Ätzgrübchen. Die glattere Struktur am Boden der Anfressung deutet auf den Beginn des Elektropolierens hin. Auf diesen Spezialfall der anodischen Metallauflösung wird in Abschnitt 5.1.2 näher eingegangen. Aus Abbildung 5.3 (b) und (c), die auf derselben Probe aufgenommen wurden, kann man die Entstehung solcher Lochfraßstellen sehen. Hier ist noch die poröse Deckschicht vorhanden, unter der das Material ausgehöhlt wurde. Im Fall (a) ist diese Schicht abgerissen, möglicherweise durch das Spülen der Probe.

Der Lochfraß an Stählen verursacht große technische Probleme, etwa beim Einsatz von Stahl in Meerwasser oder bei der Verwendung von Stahl als Konstruktionsmaterial von Chemieanlagen. Die Verwendung spezieller Legierungen kann die Korrosionsfestigkeit erhöhen. Insbesondere ein hoher Chromanteil verbessert die Korrosionsfestigkeit des Stahls. Andere Metalle wie Nickel oder Molybdän unterstützen diese Wirkung.

### 5.1.2 Bedingungen für die Mikrostrukturierung

Beim elektrochemischen Senken zur Bearbeitung von Edelstählen wird die korrosive Eigenschaft des Chlorids technisch genutzt und häufig in hochkonzentrierten Kochsalzlösungen gearbeitet [15]. Es liegt nahe, die Wirkung von Chloridionen auch bei der elektrochemischen Mikrostrukturierung von Edelstahl einzusetzen. In den Experimenten ergaben sich dabei allerdings Probleme: Während des Ätzvorgangs in 1-molarer Salzsäure bildeten sich in den Löchern unter der Werkzeugelektrode sehr schnell Oxidfilme nach, die ein weiteres Bearbeiten unmöglich machten. Daneben ist die Oberfläche in den erzeugten Strukturen oft porös und ungleichmäßig, und die Form des Werkzeugs wird nicht perfekt abgeformt (siehe elektronenmikroskopische Aufnahmen 5.4).



**Abbildung 5.4:** Elektrochemisches Ätzen von Edelstahl mit kurzen Pulsen in 1 M HCl. In den Löchern bilden sich Oxidfilme nach, die weiteres Bearbeiten verhindern (a). Die Oberfläche der Strukturen ist porös und bildet die Form der Werkzeugelektrode (planpolierter 50  $\mu\text{m}$  Pt-Draht) schlecht ab (b). Pulse: 500 ns, 2 V (a); 200 ns, 3,2 V / 2,4 V (b).

Vermutlich liegt die Ursache des Problems in der Eigenschaft des Chlorids, den Passivfilm nur sehr lokal anzugreifen. Voraussetzung für eine erfolgreiche Bearbeitung im Mikrometermaßstab ist aber, daß die Oberfläche sehr homogen und schnell depassiviert wird und die Nachbildung der Passivschicht während der anodischen Spannungspulse vermieden wird.

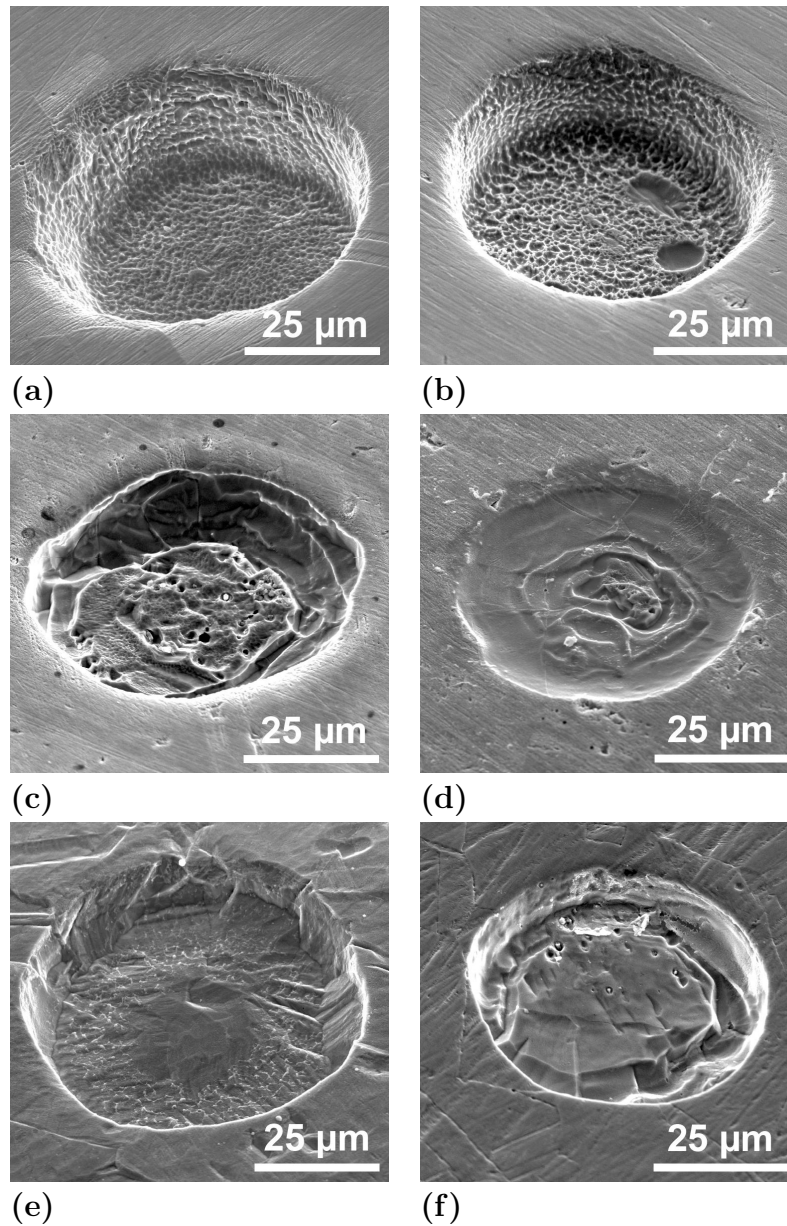


Es stellte sich aber heraus, daß in einer wäßrigen Mischung von konzentrierter Salzsäure und Flußsäure das elektrochemische Ätzen von Edelstahl mit hoher Präzision und hoher Geschwindigkeit möglich ist. In 3 M HCl/6 M HF-Lösung oder 3 M HCl/1,2 M HF-Lösung können, bei richtiger Wahl von Pulsparametern und Potentialen, Ätzzraten bis in den Bereich von  $\mu\text{m/s}$  erreicht werden. Strukturen können bei entsprechend kurzen Pulsen mit Genauigkeiten besser als  $1 \mu\text{m}$  gut reproduzierbar geätzt werden. Die elektrochemischen Bedingungen bei den Experimenten an Edelstahl sind in Tabelle 5.1 am Ende dieses Kapitels aufgelistet.

### Vergleich verschiedener Elektrolyte

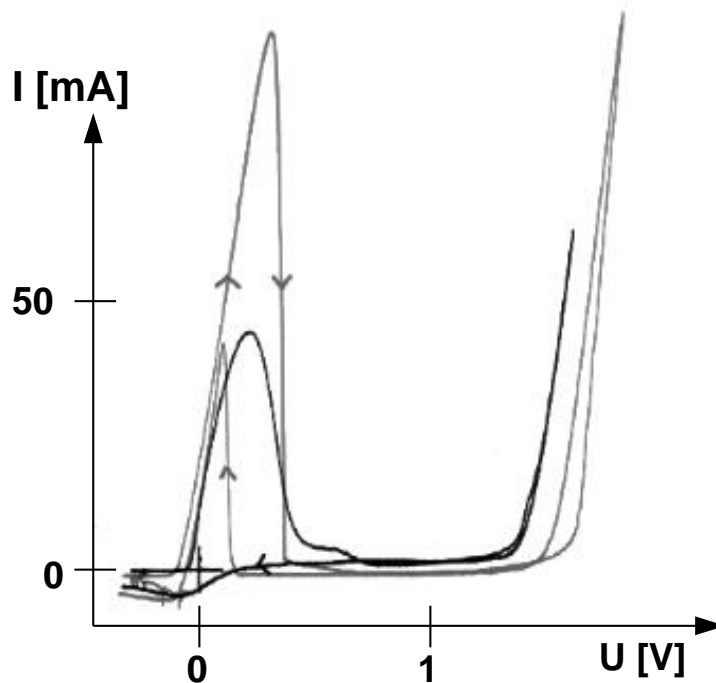
Abbildung 5.5 (a) und (b) zeigen Löcher, die mit 50 ns Pulsen in konzentrierten Mischungen von Salzsäure und Flußsäure (3 M HCl/6 M HF-Lösung bzw. 3 M HCl/1,2 M HF-Lösung) in Edelstahl geätzt wurden (2 V Pulse). Ihre Form zeigt scharfe Kanten und spiegelt die Werkzeugelektrode, einen planpolierten  $50 \mu\text{m}$  Pt-Draht, genau wider. Die Bearbeitung ist schnell (5 min für  $20 \mu\text{m}$ ), und es gab selten Kontakt zwischen Probe und Werkzeugelektrode. Um den Einfluß der einzelnen Komponenten der Elektrolytmischung zu bestimmen, wurden Experimente mit unterschiedlichem Gehalt an  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{H}^+$ -Ionen durchgeführt. Erhöht man den pH-Wert bei gleichbleibenden Chlorid- und Fluoridkonzentrationen, stoppt das Ätzen häufig, wahrscheinlich weil sich eine Oxidschicht nachbildet. Der Boden der entstehenden Löcher ist porös und die Form des Lochs sehr ungenau (Abb. 5.5 (c)). Senkt man neben der  $\text{H}^+$ -Konzentration auch die der  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen, läßt sich der Edelstahl praktisch überhaupt nicht mehr bearbeiten, wie in Abbildung (d) zu sehen ist. In reiner 3 M Salzsäure und in reiner 6 M Flußsäure lassen sich zwar Löcher ätzen, allerdings nur sehr langsam und schlecht reproduzierbar (Abb. (e) und (f)).

Mit diesen Vergleichsexperimenten lassen sich die Bedingungen für eine erfolgreiche elektrochemische Mikrobearbeitung von Edelstahl zeigen: Hohe Säure-, Chlorid- und Fluoridkonzentrationen sind erforderlich. Bei starker



**Abbildung 5.5:** Ätzen von *Edelstahl* in verschiedenen *Elektrolyten*. In  $3\text{ M HCl}/6\text{ M HF}$  (a) und  $3\text{ M HCl}/1,2\text{ M HF}$  (b) entstehen definierte Strukturen mit scharfen Kanten. In  $3\text{ M KCl}/6\text{ M HF}$  (c) stoppt das Ätzen häufig, die Strukturen werden ungenau. In  $1\text{ M HCl}/1,2\text{ M HF}$  (d) läßt sich *Edelstahl* fast nicht bearbeiten, in  $3\text{ M HCl}$  (e) und  $6\text{ M HF}$  (f) nur sehr langsam und schlecht reproduzierbar.  $50\text{ ns}$ ,  $2\text{ V}$  Pulse, Werkzeug: planpolierter  $50\text{ }\mu\text{m}$  Pt-Draht.

$H^+$ -Konzentration verläuft die Säurekorrosion mit höheren Raten. Außerdem werden bei niedrigem pH-Wert vermehrt  $Cl^-$ -Ionen in den Passivfilm eingebaut, was zu stärkerer Depassivierung führt [47]. Wahrscheinlich ist für das Ätzen mit kurzen Pulsen eine besonders hohe Säurestärke erforderlich, weil zwischen Werkzeug- und Werkstückelektrode nur ein  $\mu m$  schmaler, elektrolytgefüllter Spalt ist. Während eines kurzen Pulses steigt der pH-Wert möglicherweise deutlich an, da durch die Wasserstoffentwicklung an der Werkzeugelektrode in dem schmalen Spalt  $H^+$ -Ionen verbraucht werden.



**Abbildung 5.6:** Zyklovoltammogramme von Edelstahl in 3 M HCl (schwarz) und 3 M HCl/6 M HF (grau). In 3 M HCl bleibt der Strom beim negativen Potentialscan (vom passiven Bereich kommend) nahezu Null, in 3 M HCl/6 M HF erscheint ein Strompeak, der auf aktive Auflösung der Passivschicht hinweist.

Der Zusatz von Flußsäure zur Salzsäure scheint das Verhältnis der Auflösung und Neubildung der Passivschicht und die Art und Weise der

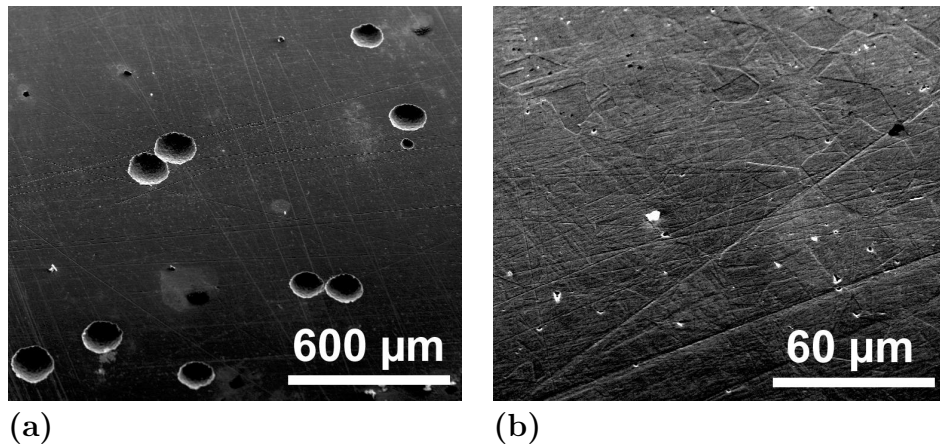
Depassivierung erheblich zu verändern. Einen Hinweis dafür gibt der Vergleich der Zyklovoltammogramme des Edelstahl in 3 M HCl und in der Mischung 3 M HCl/6 M HF (Abbildung 5.6). Sie wurden gegenüber einer Pd/H-Referenz- und einer Pt-Gegenelektrode mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s gemessen.

Der Strom-Spannungsverlauf entspricht grundsätzlich der in Abbildung 5.1 für passivierbare Metallelektroden vorgestellten schematischen Kurve. Ausgehend von einem Potential negativ vom OCP (*open circuit potential*), das in 3 M HCl/6 M HF etwa bei  $-150$  mV vs. Pd/H liegt, wurde die angelegte Spannung zunächst zu positiveren Werten verändert. Man beobachtet in beiden Elektrolyten den Peak der aktiven Metallauflösung, der im Fall von 3 M HCl/6 M HF etwas höher ist. Das Integral des Stroms über die Zeit ergibt dort im Bereich des Peaks eine Ladung von etwa 0,7 C. Damit sind ungefähr  $10^{-6}$  mol Kationen oxidiert worden. Unter der Annahme eines bcc-Gitters mit der Gitterkonstanten des Eisens von  $2,87 \cdot 10^{-10}$  m [52] ist der Edelstahl auf der Probenoberfläche von  $20 \text{ mm}^2$  um  $1 \text{ }\mu\text{m}$  abgetragen worden.

Auf den Passivierungspeak folgen der passive Bereich und die transpassive Auflösung. Beim negativen Scan zeigen sich allerdings deutliche Unterschiede. Während der Strom in 3 M HCl nahezu Null bleibt (schwarze Kurve), steigt er in 3 M HCl/6 M HF bei Spannungswerten negativ vom passiven Bereich wieder an (graue Kurve). Dieser Peak deutet auf eine erhöhte Auflösengeschwindigkeit der Oxidschicht hin, die zur aktiven Auflösung der Schicht führt und in dieser Weise in der reinen Salzsäure offensichtlich nicht geschieht.

Die unterschiedliche Depassivierung in HCl und der Mischung HCl/HF läßt sich auch an der andersartigen Morphologie der Oberflächen nach anodischer Polarisierung zeigen. Dazu wurden Edelstahlproben 1 min lang auf +1 V (vs. Pd/H) im passiven Bereich polarisiert. Der Ein- und Ausbau fand beim OCP statt, und der Potentialsprung dauerte etwa 1 s. Die Probe in HCl zeigt starken Lochfraß mit einzelnen Pits, die einen Durchmesser bis zu  $50 \text{ }\mu\text{m}$  ha-

ben. Dazwischen ist die Oberfläche so gut wie nicht angegriffen (Abbildung 5.7 (a)). Im HCl/HF-Elektrolyten hingegen wird der Lochfraß offensichtlich unterdrückt: Es sind keine großen Pits zu sehen. Dafür ist die ganze Oberfläche angeätzt, und Korngrenzen des Edelstahlgefüges sind freigelegt (b). Das gleiche läßt sich auch beobachten, wenn für 10 min ein Potential von +800 mV angelegt wird, das noch nicht so nah am transpassiven Bereich ist. Ein ähnliches Verhalten fanden Cakir et al. für Eisen. Nach Passivierung in sulfathaltigem Elektrolyten wies die Oberfläche im anodischen Potentialbereich in Gegenwart von Chlorid Pitting auf, zeigte aber in fluoridhaltigem Elektrolyten kein Pitting [53].



**Abbildung 5.7:** *Unterschiedliche Morphologie der Edelstahloberfläche nach 1 min bei anodischer Polarisation (1 V vs. Pd/H) in 3 M HCl (a) und 3 M HCl/6 M HF (b).*

### Wahl des richtigen Ruhepotentials

Das Ruhepotential der Werkstückelektrode, auf das die kurzen Spannungspulse addiert werden, spielt eine wichtige Rolle beim Ätzen von Edelstahl. Es stellte sich heraus, daß die Edelstahloberfläche aktiv sein muß und das Ruhepotential negativ des Passivierungspeaks liegen muß. Um Wasserstoffentwicklung auf der gesamten Oberfläche zu vermeiden, sollte das Po-

tential aber nicht zu kathodisch sein und etwas negativ vom OCP liegen. Ausgehend von einem Ruhepotential im passiven Bereich, bei dem sich auf der Oberfläche eine dicke Oxidschicht gebildet hat, ist das Ätzen mit kurzen Pulsen nicht möglich – auch nicht in 3 M HCl/6 M HF.

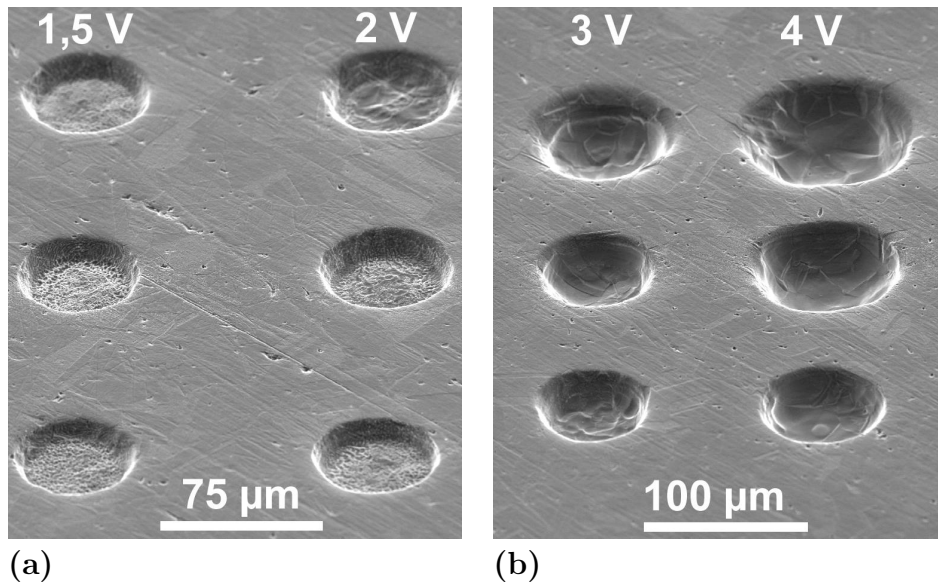
Daraus läßt sich ableiten, daß während der Nanosekunden-kurzen Pulse anscheinend kein dichter, vollständig passivierender Oxidfilm gebildet wird, wenn die Probe im aktiven Bereich polarisiert ist. Sonst wäre das Ätzen mit Pulsen von 1,5–2 V, die den Edelstahl zu Potentialen jenseits der Passivierung bringen, nicht möglich. Der Passivierungsmechanismus, der zu der oben anhand von Abbildung 5.6 diskutierten Strom-Spannungscharakteristik führt, gilt auf der Zeitskala von Nanosekunden sicherlich nicht mehr. Makroskopische, stationäre Experimente wie Zyklovoltammogramme können daher nur Anhaltspunkte für den Mechanismus der Auflösung während der kurzen Pulse geben.

### **Einfluß der Pulsamplitude**

Für die Edelstahlauflösung ist natürlich neben dem Ruhepotential auch die Höhe der angelegten Spannungspulse entscheidend. Mit Pulsen niedriger als 1,5 V wird die Reaktion sehr langsam und läuft bei deutlich geringeren Pulsamplituden nicht mehr ab. Während beim Ätzen mit 1,5 V Pulsen eine Ortsauflösung im Submikrometerbereich erreicht werden kann, wird sie mit zunehmender Pulsamplitude deutlich schlechter. Diese Abhängigkeit tritt beim Bearbeiten von Edelstahl viel stärker auf als bei dem nicht passivierenden Metall Kupfer.

Zusätzlich ändert sich mit der Pulshöhe auch die Morphologie der geätzten Strukturen, was auf einen unterschiedlichen Mechanismus hinweist. Das läßt sich in Abbildung 5.8 gut erkennen. Die Löcher wurden mit einem planpolierten 50  $\mu\text{m}$  Pt-Draht mit Pulslängen zwischen 50 ns und 200 ns in 3 M HCl/6 M HF-Lösung geätzt. Mit 1,5 V und 2 V Pulsen wurden Löcher mit planem Boden und scharfen Kanten erhalten, die die Form des Werkzeugs gut widerspiegeln. Die Oberflächen der Löcher zeigen Rauigkeiten im

Mikrometerbereich (a). Bei 3 V und 4 V Pulsen hingegen entstehen deutlich größere und nahezu halbkugelförmige Löcher mit einer sehr glatten Oberfläche, die wahrscheinlich durch Elektropolieren zustande kommen (b).



**Abbildung 5.8:** Unterschiedliche Lochform und Morphologie bei unterschiedlichen Pulsamplituden. Scharfe Strukturen mit Mikrorauhigkeiten bei niedrigen Pulsen (a), elektropolierte Oberfläche bei hohen Pulsen (b). In 3 M HCl/6 M HF und mit planpoliertem 50 µm Pt-Draht als Werkzeug. Von unten nach oben: 50 ns, 100 ns, 200 ns.

Das Elektropolieren stellt einen Sonderfall der anodischen Metallauflösung dar, der unabhängig von der Orientierung der Kristalle zu einer weitgehenden Einebnung und hochglänzenden Oberflächen führt [54], [55]. Entscheidend für das Elektropolieren ist das Auftreten einer Grenzstromdichte durch Limitierung der Massentransportraten von entstehenden Metallkationen, Anionen oder Wassermolekülen. Die Einebnung von Rauigkeiten  $> 1\mu\text{m}$  kann zusätzlich durch die unterschiedlichen Stromdichten an Spitzen und in Tälern zustande kommen. Häufig spielen auch Filme, die sich aus Reaktionsprodukten auf der Oberfläche bilden, eine wichtige Rolle für das Auftreten des Grenzstroms. Bei Experimenten mit austenitischem Edel-

stahl in konzentriertem Phosphorsäure-/Schwefelsäure-Elektrolyten konnten Landolt et al. aber keinen Hinweis für Deckschichten finden [56]. Das Elektropolieren von Edelstahl findet in der transpassiven Region statt und wird durch Massentransport limitiert.

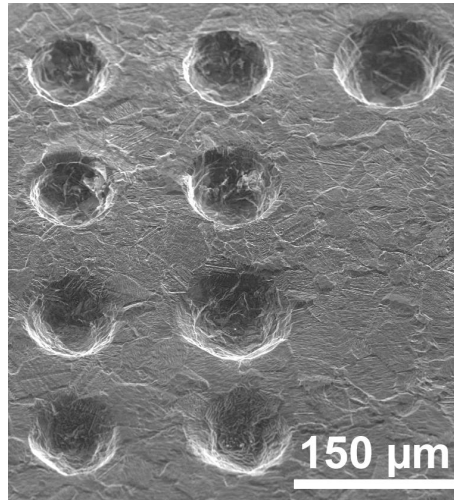
Die Edelstahl-Mikrostrukturen, die in Kapitel 5.2 vorgestellt werden, wurden nicht unter der Bedingung des Elektropolierens hergestellt. Nicht der Massentransport, sondern die Reaktionsrate ist hier der limitierende Faktor des Prozesses. Dafür spricht die starke Abhängigkeit der Ortsauflösung von der Pulshöhe und das Auftreten von anisotrop geätzten Flächen.

Die hier verwendeten Bedingungen unterscheiden sich auch stark von denen, die zum elektrochemischen Senken von Edelstahl eingesetzt werden [15]. Dort arbeitet man mit hohen Spannungen bis zu 20 V, die entweder als Gleichspannung oder in Form von vergleichsweise langen Pulsen im Bereich von Millisekunden bis Sekunden angelegt werden.

### **Depassivierung der Oberfläche durch negative Pulse**

Voraussetzung für die Auflösung des Edelstahls ist die Depassivierung der Oberfläche. Das kann auch durch negative Polarisierung der Probe geschehen. Es stellte sich heraus, daß beim Anlegen von kurzen, negativen Pulsen der Edelstahl lokal begrenzt unter der Werkzeugelektrode geätzt wird. Die entstehenden Löcher sind ungefähr gleich groß oder sogar noch etwas kleiner als die "normal" mit anodischen Pulsen geätzten Strukturen. Mit zunehmender Pulsamplitude geht das Ätzen schneller. Löcher mit einer Tiefe von 30  $\mu\text{m}$  konnten hergestellt und die Werkzeugelektrode in das Werkstück eingesenkt werden. Abbildung 5.9 zeigt eine Serie, die mit Pulsen von  $-2,5$  V bis  $-3,5$  V geätzt wurden (Werkzeug: planpolierter 50  $\mu\text{m}$  Pt-Draht). Das Ätzen geht allerdings erheblich langsamer als mit positiven Pulsen und stoppt oft, so daß auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.





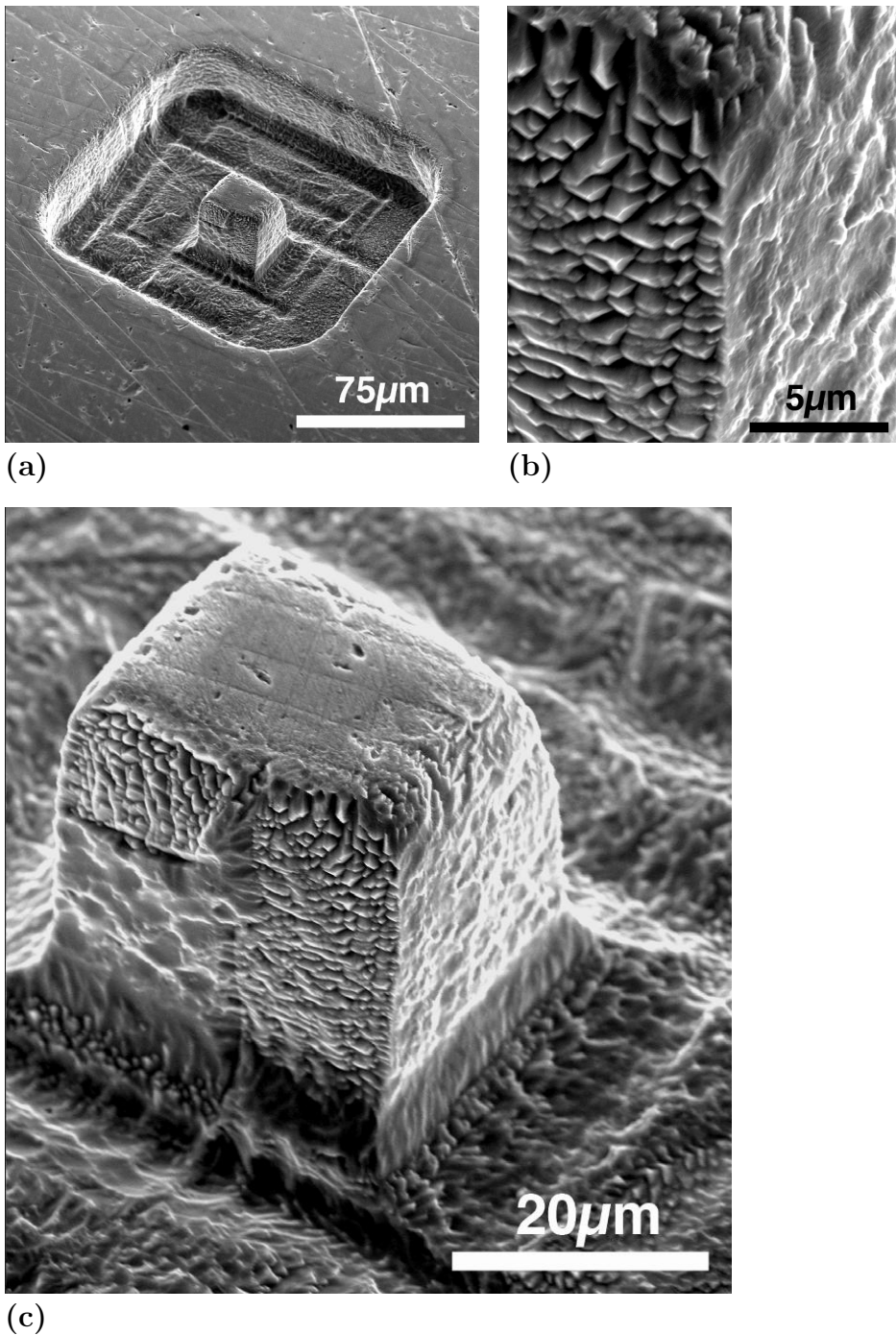
**Abbildung 5.9:** Mit negativen Pulsen an der Edelstahl-Elektrode geätzte Löcher. 200 ns Pulse  $-2,5$  V (links) und  $-3,5$  V (rechts), zum Vgl.  $+3$  V (ganz rechts).  $U_{WE}$   $-50$  mV (unten) bis  $-400$  mV (oben) vs. Pd/H,  $U_{tip}$   $0$  mV vs. WE. In  $3$  M HCl/ $6$  M HF.

## 5.2 Mikrostrukturen

### Mikrokubus aus Edelstahl

Die zerstörungsfreie Bearbeitung des Edelstahls durch das Ätzen mit kurzen Pulsen soll anhand von Abbildung 5.10 demonstriert werden. Sie zeigt einen Mikrokubus, der aus einem 1.4301 Edelstahl-Blech herausgeätzt wurde. Dazu wurde die Werkzeugelektrode, ein abgeflachter  $50$   $\mu\text{m}$  Edelstahl-Draht, zunächst  $30$   $\mu\text{m}$  senkrecht in das Blech eingesenkt und anschließend entlang einem Rechteckpfad horizontal vorgeschoben. Mit  $50$  ns kurzen Pulsen ( $2$  V) in  $3$  M HCl/ $6$  M HF-Lösung wurde das Material geätzt und das Grundlinienpotential des Edelstahls dabei auf  $-250$  mV vs. Pd/H gehalten (siehe auch Tabelle 5.1). Das Ergebnis ist ein Kubus, der an seiner Oberseite die unveränderte passivierte Oberfläche des Edelstahls mit leichtem Lochfraß und kleinen Kratzern vom Polieren zeigt.

Die Schärfe der senkrechten Kanten des Kubus ist besser als  $1$   $\mu\text{m}$ , wie die



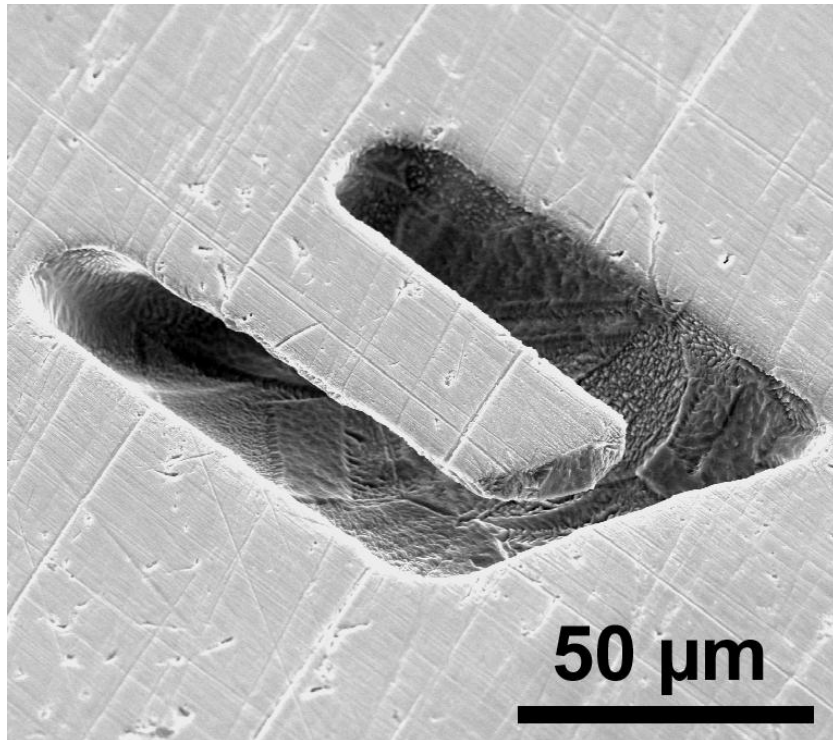
**Abbildung 5.10:** *Edelstahl-Mikrokubus. Die Kantenschärfe ist besser als  $1 \mu\text{m}$  (b). Die Seitenflächen zeigen unterschiedliche Mikrofacetten auf verschieden orientierten Kristallflächen. Links unten hat der Kubus eine scharfe Korngrenze zwischen Mikrokristalliten verschiedener Orientierung (c).*

Vergrößerung der Ecke (b) zeigt. Die Spaltbreite zwischen dem Werkzeug mit  $50\ \mu\text{m}$  Durchmesser und den Rändern der Struktur ist allerdings mit etwa  $5\ \mu\text{m}$  größer. Die Spuren am Boden um den Kubus herum stammen von der Werkzeugelektrode, die nicht vollständig planpoliert war. Der Edelstahl-Draht blieb aber während der Bearbeitung stabil, weil das Potential der Werkzeugelektrode auf  $-450\ \text{mV}$  vs. Pd/H gehalten wurde.

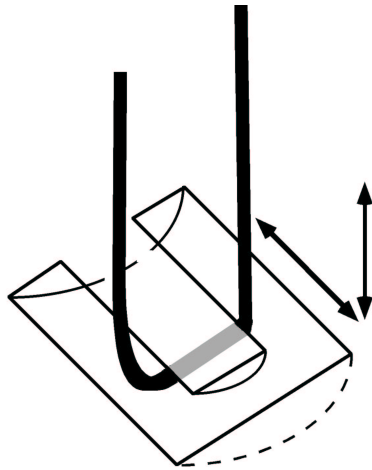
Die durch das Ätzen freigelegten senkrechten Seitenflächen zeigen Mikrofacetten. Sie sind durch anisotropes Ätzen entstanden und sehen auf den verschiedenen Kristallflächen der Mikrokristallite unterschiedlich aus. In der linken unteren Ecke des Kubus ist eine scharfe Korngrenze zu einem Mikrokristallit mit einer anderen Orientierung zu erkennen. Die Werkzeugelektrode hat die Mikrokristallite des Stahls glatt durchtrennt und das unzerstörte Mikrogefüge in drei Dimensionen freigelegt. Die freigelegten Flächen blieben während der über eine halbe Stunde dauernden Bearbeitung bei einem Potential von  $-300\ \text{mV}$  stabil. Auf den nicht bearbeiteten Flächen außerhalb der Struktur und an der Oberseite des Kubus ist die passivierte Oberfläche fast nicht verändert.

### **Freischwebende Mikrozunge**

Mit Hilfe geeignet geformter Werkzeugelektroden können Hinterschneidungen und freitragende Strukturen geätzt werden. So ist es gelungen, aus Edelstahl einen  $80\ \mu\text{m}$  langen und  $32\ \mu\text{m}$  breiten Cantilever herzustellen, der an seiner dicksten Stelle  $11\ \mu\text{m}$  dünn ist (Abbildung 5.11(a)). Als Werkzeugelektrode diente dazu eine kleine Drahtschlinge, die aus einem  $10\ \mu\text{m}$  Pt-Draht gebogen wurde. Sie wurde zunächst  $30\ \mu\text{m}$  senkrecht in das Edelstahl-Blech gesenkt, dann horizontal  $100\ \mu\text{m}$  vorgeschoben und auf demselben Weg zurückgezogen (b). Die Bearbeitung fand mit  $100\ \text{ns}$ ,  $2\ \text{V}$  Pulsen in  $3\ \text{M HCl}/6\ \text{M HF}$ -Lösung statt. Das Potential des Edelstahls wurde dabei auf  $-290\ \text{mV}$  gehalten, das der Werkzeugelektrode auf  $260\ \text{mV}$  vs. Pd/H. Die Form der Drahtschlinge spiegelt sich in der runden Unterseite der Zunge und der runden Form des Grabens wider. Die Kanten der Struktur sind



(a)



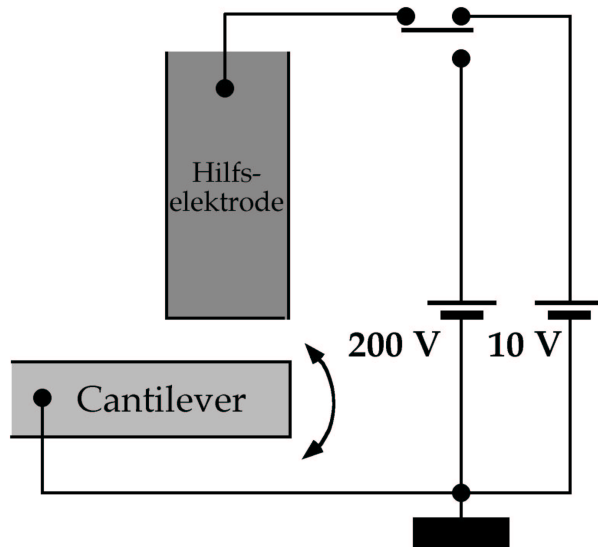
(b)

**Abbildung 5.11:** Freistehender Mikrocantilever aus Edelstahl. Die  $11\ \mu\text{m}$  dünne,  $32\ \mu\text{m}$  breite und  $80\ \mu\text{m}$  lange Zunge schwebt frei über einer Vertiefung (a). Die Werkzeugelektrode (eine Schlinge aus  $10\ \mu\text{m}$  Pt-Draht) wurde zunächst  $30\ \mu\text{m}$  senkrecht in das Edelstahl-Blech gesenkt, dann horizontal  $100\ \mu\text{m}$  vorgeschoben und auf demselben Weg zurückgezogen (b).

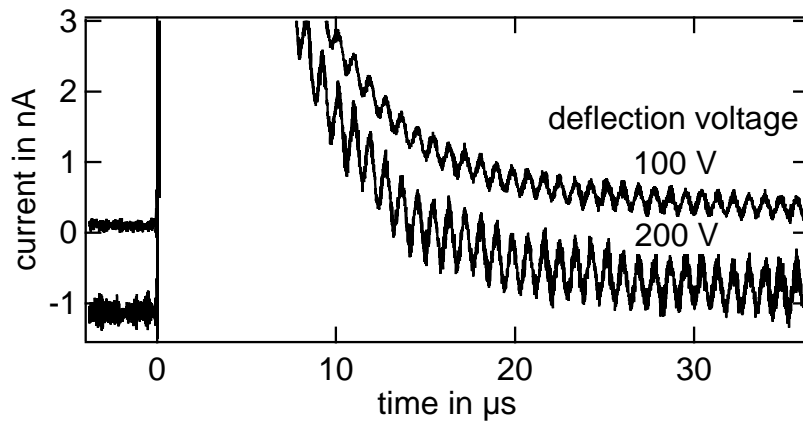
aber scharf. An den freigeätzten Flächen kann man wieder die Korngrenzen zwischen einzelnen Mikrokristalliten des Edelstahl erkennen. Auf der Oberseite der Zunge und um die Struktur herum ist die passivierte Oberfläche unverändert geblieben und zeigt Kratzer vom Polieren.

Die freischwebende Zunge kann als Testobjekt für künftige, kompliziertere Mikroelemente und mögliche Microdevices aus Edelstahl dienen [14]. Daher sollten die mechanischen Eigenschaften der Struktur untersucht werden. Hierzu wurde die Zunge mechanisch zum Schwingen angeregt und die Frequenz der Schwingung an Luft gemessen. In Abbildung 5.12 (a) ist das Prinzip der Messung skizziert. Über der Zunge wurde ein abgeflachter Draht mit einem Durchmesser von  $50\ \mu\text{m}$  mit der Stirnseite in einen Abstand von wenigen Mikrometern senkrecht angebracht. Zwischen die Zunge und diese Hilfselektrode wurde eine Gleichspannung von 100 V bzw. 200 V angelegt. Dies brachte die Zunge durch elektrostatische Kräfte zur Auslenkung. Durch Umschalten der Spannung auf 10 V innerhalb von ungefähr 100 ns wurde anschließend die Schwingung ausgelöst. Der variierende Abstand zwischen Hilfselektrode und Zunge resultierte dabei in einer veränderlichen Kapazität und Oszillationen des kapazitiven Stromes. Das gemessene Stromsignal ist in Abbildung 5.12 (b) gezeigt.

Der Oszillation des Stromes ist ein Hintergrundsignal überlagert, das von der langsamen Erholung des übersteuerten Verstärkers stammt. Es zeigt sich, daß die Amplitude des Stromes proportional zur anfangs angelegten Spannung und damit zur Auslenkung der Zunge ist. Die gemessene Oszillationsfrequenz ist 1,1 MHz. Um dieses Ergebnis einordnen zu können, wurde die Schwingungsfrequenz der Mikrozunge näherungsweise aus ihrer Form und der Elastizitätskonstanten von Edelstahl berechnet. Größe und Form der Zunge wurden dazu der elektronenmikroskopischen Aufnahme von Abb. 5.11 entnommen, und die Elastizitätskonstante von Edelstahl mit  $2 \cdot 10^{11}\text{N/m}^2$  eingesetzt (nach [57]). Aus dieser Berechnung resultiert eine Oszillationsfrequenz für die Mikrozunge aus Abbildung 5.11 von 0,7 MHz. Berücksichtigt man, daß die Frequenz nach einem Potenzgesetz von der Größe der Zunge



(a)



(b)

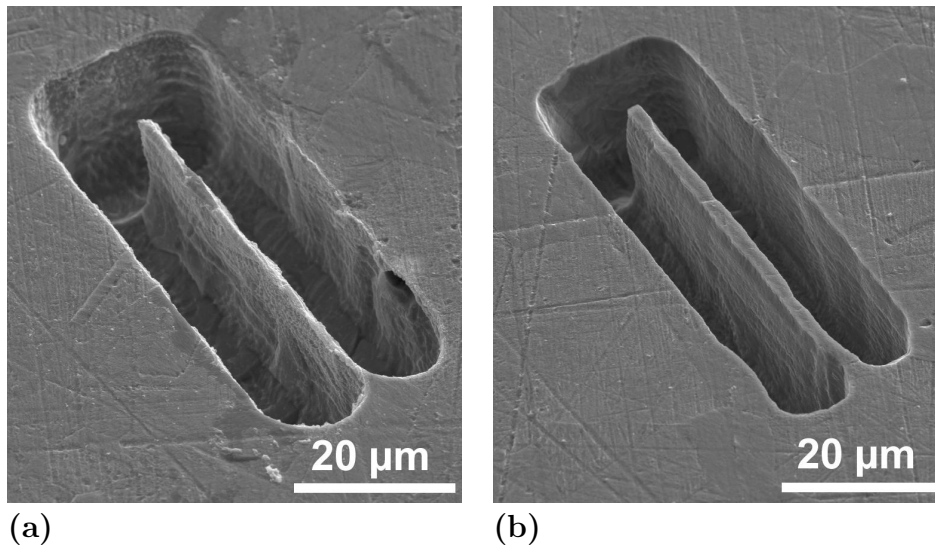
**Abbildung 5.12:** Schwingung des Mikrocantilevers. Meßaufbau (a). Die durch die Schwingung veränderliche Kapazität zwischen Hilfelektrode (abgeflachter  $50 \mu\text{m}$  Draht) und Cantilever führt zu Oszillationen des Stromes (b). Der Oszillation ist ein exponentiell abklingendes Hintergrundsignal überlagert, das von der langsamen Erholung des Verstärkers stammt.

abhängt, stimmt der berechnete Wert recht gut mit dem gemessenen von 1,1 MHz überein. Diese gute Übereinstimmung läßt darauf schließen, daß die mechanischen Eigenschaften des “bulk”-Materials auch für die Mikrozunge gelten. Die elektrochemische Bearbeitung hat tatsächlich keine Spannungen induziert und das Material nicht verändert.

### **Reproduzierbarkeit der Strukturen und Einfluß der Pulslänge**

Die Präzision der geätzten Strukturen hängt erheblich von der Länge der Pulse ab. Je kürzer die Pulse sind, desto kleiner ist der Arbeitsabstand zwischen Werkzeug und Werkstück, und desto schärfer sind die erzeugten Kanten. Abbildung 5.13 zeigt zwei U-förmige Strukturen, die mit unterschiedlichen Pulslängen direkt nacheinander geätzt wurden, und zwar mit 50 ns (a) und 25 ns (b). Als Werkzeugelektrode diente ein dünn geätzter, leicht konischer Wolfram-Draht. Er wurde zunächst 20  $\mu\text{m}$  in die Tiefe geätzt und dann horizontal entlang einem rechtwinkligen U-Profil vorgeschoben. Entlang der kurzen Achse wurde das Werkzeug allerdings im Fall der 50 ns Pulse 16  $\mu\text{m}$  und im Fall der 25 ns Pulse nur 14  $\mu\text{m}$  seitlich verschoben. Trotzdem ist der Steg, der in der Mitte stehen bleibt, bei den kürzeren Pulsen breiter (b). Er ist außerdem sehr gerade, hat glatte Wände und scharfe Kanten zur unveränderten Oberseite. Der mit 50 ns erzeugte Steg ist hingegen uneben und ausgefranst.

Das Ätzen von Edelstahl mit kurzen Spannungspulsen verläuft in 3 M HCl/6 M HF-Lösung mit hoher Geschwindigkeit und guter Reproduzierbarkeit. Bei der Herstellung der Rechtecke aus Abbildung 5.14 wurde die Werkzeugelektrode bei 25 ns kurzen Pulsen (2 V) mit 1  $\mu\text{m}/\text{s}$  vorgeschoben. Obwohl jedes der 10  $\mu\text{m}$  bzw. 20  $\mu\text{m}$  tiefen Rechtecke in einem Schritt geätzt wurde, kam es dabei nur selten zu einem Kurzschluß. Dieser ließ sich leicht lösen, indem die Werkzeugelektrode weniger als 1  $\mu\text{m}$  zurückgezogen wurde. Als Werkzeugelektrode diente auch hier ein dünn geätzter, leicht konischer Wolfram-Draht, was man an dem leicht schrägen Profil der Stege erkennen kann. Der rechteckige Pfad, entlang dem das Werkzeug geführt wurde, wurde

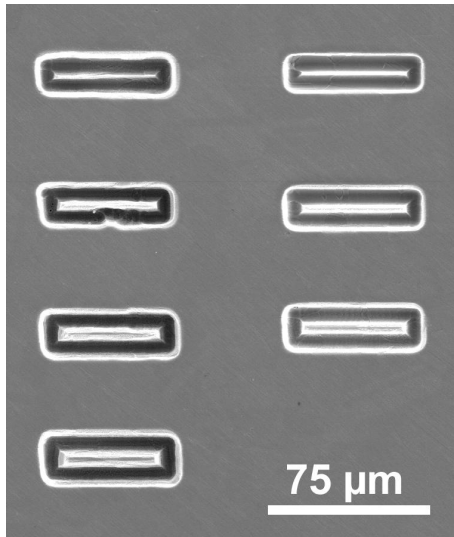


**Abbildung 5.13:** Die Präzision der Strukturen nimmt mit kürzeren Pulsen erheblich zu. Bearbeitet mit 50 ns Pulsen (a) und mit 25 ns Pulsen (b) (2 V) in 3 M HCl/6 M HF.

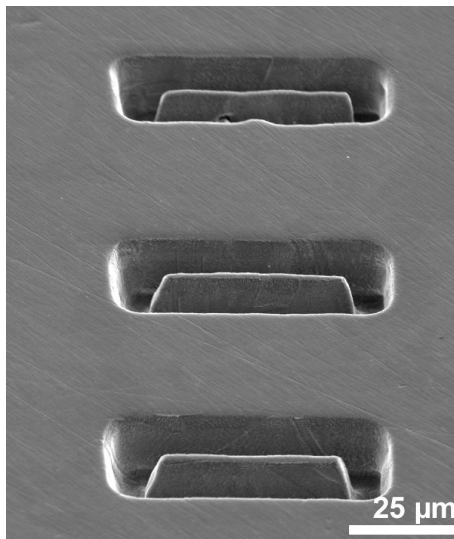
auch bei diesem Experiment verändert. Bei einer Länge von  $60\ \mu\text{m}$  wurde die Breite bei den  $20\ \mu\text{m}$  tiefen Strukturen von 12 bis  $16\ \mu\text{m}$  variiert (b) und bei den  $10\ \mu\text{m}$  tiefen von 10 bis  $14\ \mu\text{m}$  (c). Wo die Breite zu schmal gewählt wurde, ist wegen des konischen Werkzeugs der mittlere Steg nicht vollständig erhalten geblieben.

Die Bearbeitungsgeschwindigkeit von  $1\ \mu\text{m}/\text{s}$  ist keineswegs die Grenze des Machbaren. Mit Pulsen von einigen Hundert Nanosekunden konnte Edelstahl bereits mit einem Vorschub von etwa  $10\ \mu\text{m}/\text{s}$  bearbeitet werden. Die maximal erreichbare Geschwindigkeit, bei der es nicht zu häufigen Kontakten zwischen Werkzeug und Edelstahl kommt, hängt natürlich neben der Pulslänge auch von der Tiefe der Strukturen ab. Wenn das Aspektverhältnis der Strukturen sehr hoch ist, wird der Abtransport von aufgelöstem Material durch Diffusion in dem schmalen Spalt immer schwieriger. Dann ist es wahrscheinlich günstiger, die Struktur in mehreren Schritten Lage für Lage zu bearbeiten, wie es auch beim konventionellen Fräsen geschieht.

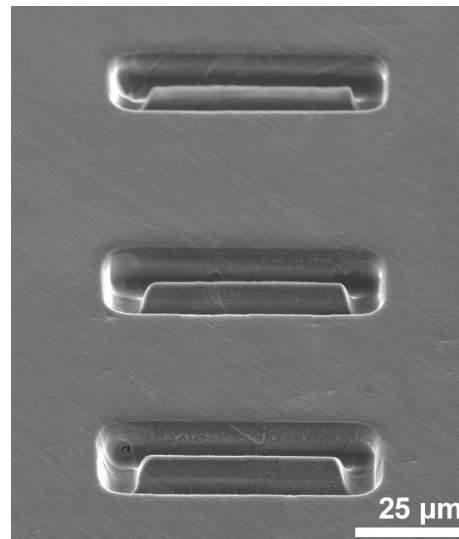




(a)



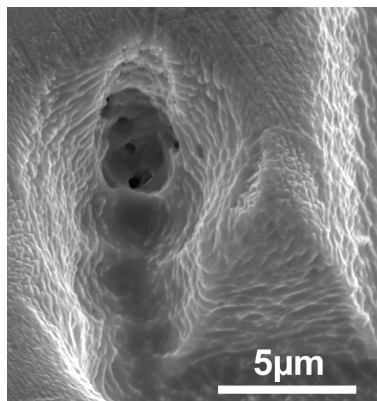
(b)



(c)

**Abbildung 5.14:** Mikrostrukturierung mit guter Reproduzierbarkeit. Die hinteren Strukturen sind schmaler als die vorderen, die Tiefe ist  $20\ \mu\text{m}$  (b) und  $10\ \mu\text{m}$  (c). Das Werkzeug wurde mit  $1\ \mu\text{m}/\text{s}$  vorgeschoben bei  $25\ \text{ns}$ ,  $2\ \text{V}$  Pulsen in  $3\ \text{M HCl}/6\ \text{M HF}$ .

Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß das Ätzen auch in einzelnen Fällen stoppt. Durch Kontakt zwischen Werkzeug und Werkstück kommt es zum Kurzschluß. Die Regelung zieht das Werkzeug dann in Schritten von beispielsweise 100 nm zurück, bis der Kurzschluß gelöst ist, und schiebt das Werkzeug dann wieder langsam vor. In den meisten Fällen läuft das Ätzen dann spätestens nach einigen Versuchen weiter. Weil an dieser Stelle über eine längere Zeit gepulst wurde, kann es dazu kommen, daß die Struktur dort eine Ausbuchtung zeigt. Sehr selten passierte es auch, daß eine bestimmte Stelle überhaupt nicht überwunden werden konnte und der Versuch an einer anderen Stelle des Edelstahl neu begonnen werden mußte. Wahrscheinlich sind Einschlüsse im Material, wie z.B. Carbide, dafür verantwortlich. Abbildung 5.15 zeigt eine solche Stelle in einem Graben, an der nicht weiter bearbeitet werden konnte. Möglicherweise deuten die schwarzen Flecken auf Materialeinschlüsse hin.



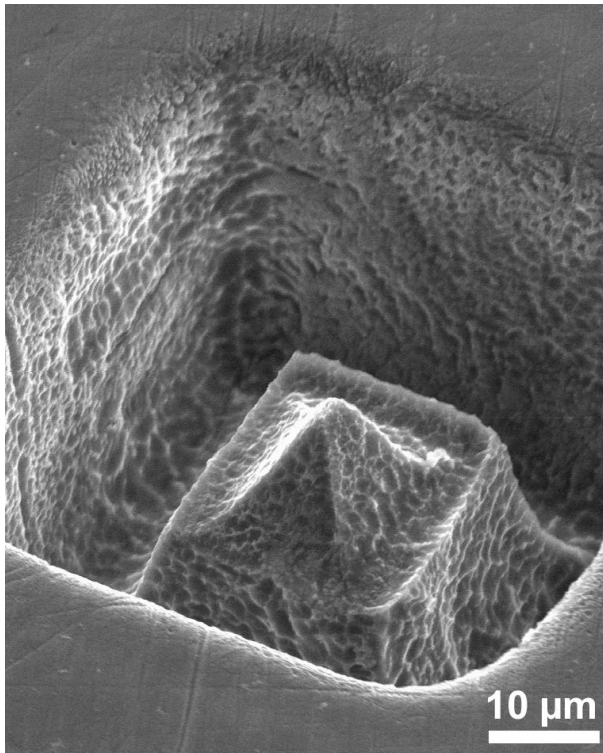
**Abbildung 5.15:** Beispiel für eine Stelle, an der das Ätzen des Edelstahl stoppte. Wahrscheinlich sind Einschlüsse im Material dafür verantwortlich.

Mit stärker konischen, wenige Mikrometer dünnen Wolfram-Drähten als Werkzeug lassen sich kleine, mehrstufige Pyramiden aus Edelstahl erzeugen. Beispiele dafür sind in Abbildung 5.16 (a) und (b) zu sehen. Sie wurden mit 25 ns Pulsen (1,8 V) in 3 M HCl/6 M HF geätzt. Die freigelegten Flächen weisen wieder Mikrorauhigkeiten auf, und bei der größeren Struktur kann

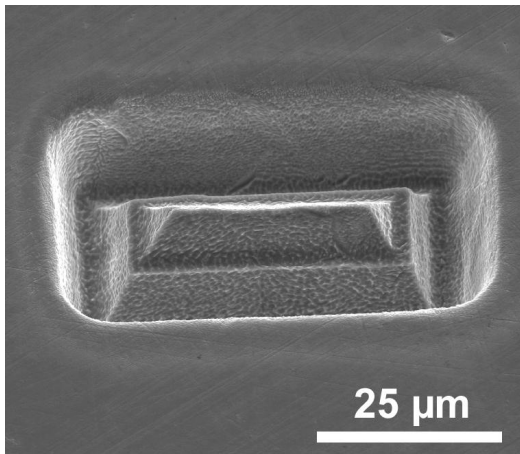
man eine Korngrenze schwach erkennen. Die kleinere Struktur hingegen ist so klein, daß sie nur aus einem einzigen Mikrokristallit des Edelstahlgefüges zu bestehen scheint. Auch dreidimensionale Grabenstrukturen lassen sich leicht auf kleinstem Maßstab designen (Abbildung 5.16).

Experiment	$U_{WE}$	$U_{Tip}$
5.4 a	-1,5 V	0 V
5.4 b	-1,5 V vs. Pt	-1 V vs. Pt
5.5 a	-135 mV	0,5 V
5.5 b	-125 mV	0,2 V
5.5 c	-120 mV	0,2 V
5.5 d	-95 mV	0,2 V
5.5 e	-180 mV	0,5 V
5.5 f	-90 mV vs. Pd/H	0,5 V vs. WE
5.8	-120 mV vs. Pd/H	200 mV vs. WE
5.9	-50 bis -400 mV vs. Pd/H	0 mV vs. WE
5.10	-250 mV vs. Pd/H	-450 mV vs. Pd/H
5.11	-290 mV vs. Pd/H	260 mV vs. Pd/H
5.13	-250 mV vs. Pd/H	-150 mV vs. Pd/H
5.14	-250 mV vs. Pd/H	-100 mV vs. Pd/H
5.16	-200 mV vs. Pd/H	-100 mV vs. Pd/H

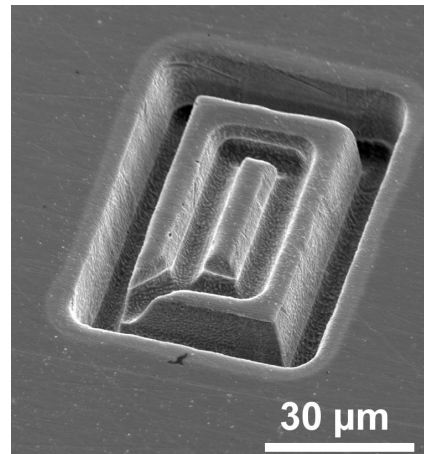
**Tabelle 5.1:** Experimentelle Bedingungen zur Mikrostrukturierung von Edelstahl.



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 5.16:** *Gestufte Pyramiden und dreidimensionale Grabenstruktur aus Edelstahl, bearbeitet mit 25 ns, 2 V Pulsen in 3 M HCl/6 M HF.*