

Kapitel 7

Quantitative Untersuchungen

Bei der Erläuterung der Idee zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen wurde in Kapitel 2 eine einfache Abschätzung über den Zusammenhang von Pulslänge und erreichbarer Ortsauflösung vorgestellt. In diesem Kapitel soll der Einfluß der experimentellen Parameter auf die Ortsauflösung beim Ätzen quantitativ untersucht werden. Als Maß für die Ortsauflösung wird der Arbeitsabstand d betrachtet, der im Experiment als Spalt zwischen Werkzeug- und Werkstückelektrode auftritt. Im Modell steht d für die Entfernung von der Werkzeugelektrode, bis zu dem die Doppelschicht auf dem Werkstück während eines Spannungspulses signifikant umgeladen wird. Mit dem Zeitgesetz für die Aufladung der Doppelschichtkondensatoren $\phi_C = \phi_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ bedeutet signifikant: Die Umladung findet während der Pulslänge $t = \tau$ auf etwa 63 % des Gesamtpotentials ϕ_0 statt. Da die Rate elektrochemischer Reaktionen exponentiell vom Potential in der Doppelschicht abhängt, kann der Abstand d als Wert für die Ortsauflösung der Methode verwendet werden.

Im folgenden soll zunächst an einem eindimensionalen Modell gezeigt werden, wie die hohe Ortsauflösung von elektrochemischen Reaktionen während kurzer Pulse erklärt werden kann und welche experimentellen Parameter sie bestimmen. Am Beispiel von Kupfer wird die Ätzrate in Abhängigkeit von der Entfernung d für verschiedene Pulsängen und Pulsamplituden berech-

net. Für typische, im Experiment erreichte Ätzzraten wird dann der Einfluß der Ätzdauer auf die Ortsauflösung untersucht. Bevor in Abschnitt 7.3 quantitative Experimente gezeigt werden, bei denen die Ätzparameter variiert wurden, wird in Abschnitt 7.2 eine zweidimensionale Simulation diskutiert, die die Elektrodengeometrie dieser Experimente widerspiegelt.

7.1 Eindimensionale Simulation

Bei der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen wird zur lokalen Begrenzung der Reaktionen die unterschiedlich schnelle Aufladung der Doppelschichtkondensatoren über lokal unterschiedlich große Zeitkonstanten τ ausgenutzt. Ein signifikanter Unterschied der Aufladung ist aber nur während kurzer Ladezeiten gegeben (siehe Abbildung 2.3). Für kleine Ladezeiten t läßt sich die Aufladung der Kondensatoren mit einer Taylor-Entwicklung linear nähern. Für das Potential ϕ_C zum Zeitpunkt t gilt dann mit dem maximalen Potential ϕ_0 :

$$\phi_C(t) = \phi_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \approx \phi_0 \frac{t}{\tau} \quad . \quad (7.1)$$

Die Zeitkonstante τ ist das Produkt aus dem Abstand d zwischen den Elektroden, dem spezifischen Elektrolytwiderstand ρ und der spezifischen Doppelschichtkapazität c :

$$\tau = \rho \cdot c \cdot d \quad . \quad (7.2)$$

Die Abhängigkeit der Reaktionsstromdichte i einer elektrochemischen Reaktion vom Potential in der Doppelschicht wird im allgemeinen durch die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. (2.3)) beschrieben. Hier sollen nur hohe anodische Überspannungen betrachtet werden, bei denen die Gegenreaktion vernachlässigbar ist. Daher kann die Stromdichte durch die einfachere Tafel-Gleichung beschrieben werden, die nur die anodische Reaktion berücksichtigt. Da das Kupfer während des Experiments auf einem Grundlinienpotential in der Nähe des Nernst-Potentials gehalten wird, entspricht die an der Doppelschicht abfallende Spannung dem Überpotential der Oxidation. Mit der

linearen Näherung für die zeitliche Veränderung des Potentials während eines Spannungspulses nach Gl. (7.1) ergibt sich aus der Tafel-Gleichung:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \phi\right) \approx i_0 \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \phi_0 \frac{t}{\tau}\right) \quad , \quad (7.3)$$

mit i_0 Austauschstromdichte, α Durchtrittsfaktor, F Faraday-Konstante, R Gaskonstante, T Temperatur, ϕ Potential.

Für die Reaktionsrate ν der Materialauflösung gilt mit der stöchiometrischen Zahl z und $\nu = \frac{i}{zF}$ dann:

$$\nu = \frac{i_0}{zF} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \phi_0 \frac{t}{\tau}\right) \quad . \quad (7.4)$$

Integriert man die Reaktionsrate über die Dauer t_p eines Pulses, erhält man die während eines Pulses aufgelöste Materialmenge n in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand d :

$$n = \int_0^{t_p} \nu(t) dt = \frac{i_0}{zF} \frac{RT}{\alpha F} \frac{\rho c d}{\phi_0} \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \phi_0 \frac{t_p}{\rho c d}\right) - 1 \right] \quad . \quad (7.5)$$

Die verwendeten Pulse sind sehr kurz, so daß die abgetragene Menge pro Puls gering ist. Man kann daher aus n durch Multiplikation mit der Pulszahl pro Sekunde eine mittlere Abtragungsgeschwindigkeit Γ bestimmen. Mit dem Tastverhältnis der Spannungspulse von 1/10, das in den vorgestellten Experimenten verwendet wurde, gilt:

$$\Gamma(t_p, \phi_0, d) = n \frac{0,1}{t_p} \quad . \quad (7.6)$$

Mit dem Molvolumen und Lagenabstand von Kupfer kann man daraus die Abtragsrate in Monolagen (ML) pro Sekunde berechnen. Als Kontrollparameter dienen im Experiment die Pulslänge t_p und die maximale Umladenspannung ϕ_0 .

Zunächst soll der Einfluß der Pulslänge untersucht werden. In Abbildung 7.1 ist die Abtragsrate als Funktion des Abstandes d zwischen zwei Elektroden für verschiedene Pulslängen t_p aufgetragen. Zur Berechnung wurden typische Werte für die Elektrochemie von Kupfer verwendet, die in Tabelle

7.1 aufgelistet sind, und $\phi_0 = 1 \text{ V}$ gesetzt. Im Experiment wird die Reaktion durch Limitierung der Diffusion von Ionen begrenzt. So wurden beim Ätzen von Kupferstrukturen typischerweise Raten bis 300 Monolagen pro Sekunde erreicht. Daher werden in Abbildung 7.1 nur Ätzzraten bis $\Gamma_{max} = 300 \text{ ML/s}$ gezeigt.

In dem hier vorgestellten einfachen Modell wird die Diffusion nicht berücksichtigt. Außerdem führt die lineare Näherung für das Potential ϕ_C nach Gl. (7.1) dazu, daß die Rate Γ_{max} nach Gl. (7.6) für sehr kleine Abstände d gegen Unendlich geht, was physikalisch nicht möglich ist. Allerdings spielt diese Näherung in dem betrachteten Bereich bis zu einer Ätzzrate von 300 ML/s keine Rolle.

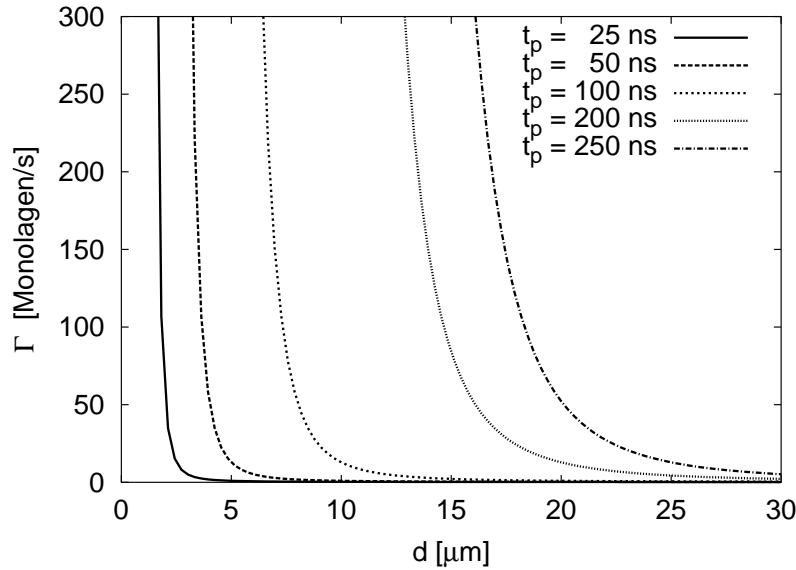


Abbildung 7.1: Aufgelöste Menge Kupfer pro Sekunde als Funktion der Entfernung d von einer Gegenelektrode für unterschiedliche Pulslängen t_p ($\phi_0 = 1 \text{ V}$).

Je nach eingesetzter Pulslänge tritt die maximal erreichbare Rate bis zu einer Entfernung von einigen Mikrometern von der Gegenelektrode auf und nimmt dann sehr schnell innerhalb von Mikrometern bis fast auf Null ab. Bei

Pulslängen bis 50 ns geschieht dies bei Werten von ungefähr $5 \mu\text{m}$.

Die Rate erreicht allerdings nie einen Wert von Null. Auch in größerer Entfernung wird im Laufe der Zeit Material geätzt – allerdings mit zunehmendem Abstand exponentiell langsamer. Deshalb muß die Definition des Arbeitsabstandes willkürlich festgelegt werden. Da die Kurven sehr steil abfallen, kann sinnvollerweise der Abstand d benutzt werden, bei dem die Rate gerade noch den experimentell bestimmten maximalen Wert von 300 ML/s erreicht.

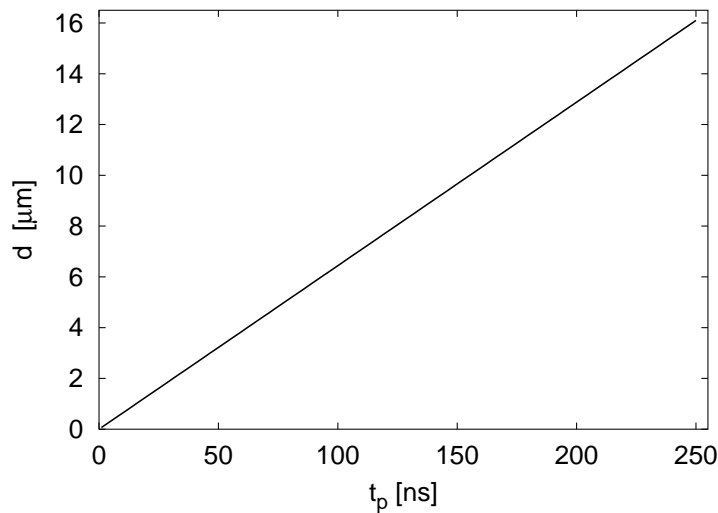


Abbildung 7.2: Lineare Abhängigkeit zwischen dem Arbeitsabstand d und der Pulsdauer t_p in einem eindimensionalen Experiment.

Der Zusammenhang von dem auf diese Weise ermittelten Arbeitsabstand d und der Pulslänge t_p ist linear, da die Ätzrate Γ nach Gl. (7.5) und (7.6) eine Funktion des Quotienten aus Pulslänge und Zeitkonstante ist:

$$\Gamma = \Gamma \left(\frac{t_p}{\tau} \right) = \Gamma \left(\frac{t_p}{\rho c d} \right) \quad .$$

In Abbildung 7.2 ist der Abstand d über der Pulslänge t_p aufgetragen. Zur Berechnung wurde Gl. (7.6) numerisch invertiert. Die Ortsauflösung beim Ätzen mit ultrakurzen Spannungspulsen sollte demnach linear von der Pulslänge abhängen.

Als nächstes soll der Einfluß des angelegten Potentials auf die Ortsauflösung betrachtet werden. ϕ_0 beschreibt das Potential, das nach langer Polarisationszeit in den Doppelschichten auf dem Werkstück abfällt. Bei Werkstück- und Werkzeugelektroden aus Metall und in Abwesenheit von elektrochemischen Reaktionen entspricht dieser Wert etwa der halben angelegten Pulsspannung, wenn man annimmt, daß die spezifische Doppelschichtkapazität c_{DL} an Werkstück- und Werkzeugelektrode gleich groß ist. Die Berechnung der Kurven in Abbildung 7.3 erfolgte analog zu Abbildung 7.1, und zwar für 50 ns Pulse. Für verschiedene Werte von ϕ_0 wurde die Abtragsrate als Funktion des Abstandes d aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen dem Arbeitsabstand d und der Polarisation ϕ_0 ist – wie der von Arbeitsabstand und Pulslänge – linear.

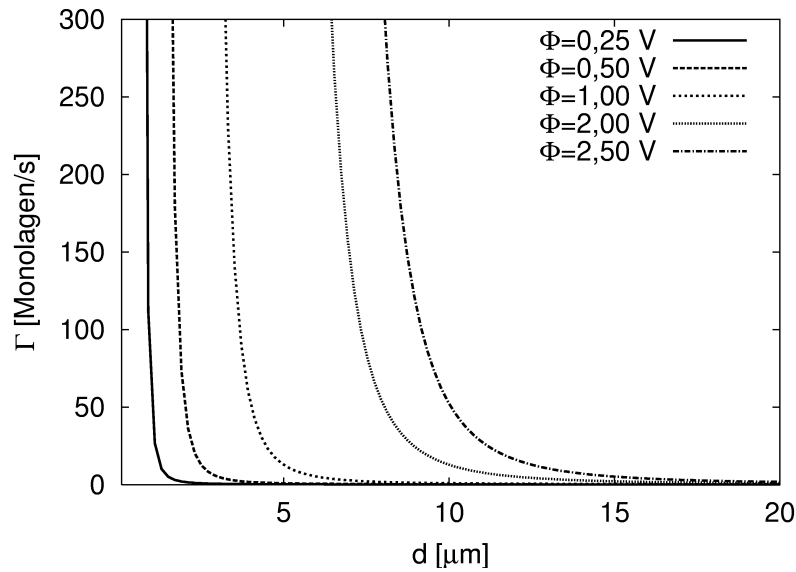


Abbildung 7.3: Aufgelöste Menge Kupfer pro Sekunde als Funktion der Entfernung d von einer Gegenelektrode für unterschiedliche Doppelschichtaufladungen ϕ_0 ($t_p = 50 \text{ ns}$). Die Variation der Pulshöhe hat geringeren Einfluß auf die Ortsauflösung als die der Pulslänge (Abb. 7.1).

Im realen Experiment ist der Arbeitsabstand d abhängig von der Bearbeitungszeit und wird im Laufe der Zeit immer größer. In dem hier diskutierten einfachen Modell kann dieser Vorgang durch Integration der gemittelten Rate $\Gamma(d)$ über die Experimentierzeit beschrieben werden. In Abbildung 7.4 ist das Ergebnis der numerischen Integration der Differentialgleichung für $\Gamma(d)$ über die Gesamtätztdauer t_{ex} gezeigt, das den Arbeitsabstand als Funktion der Gesamtätztdauer ergibt. ϕ_0 wurde wieder auf 1 V gesetzt und die Pulslänge über typische Werte variiert.

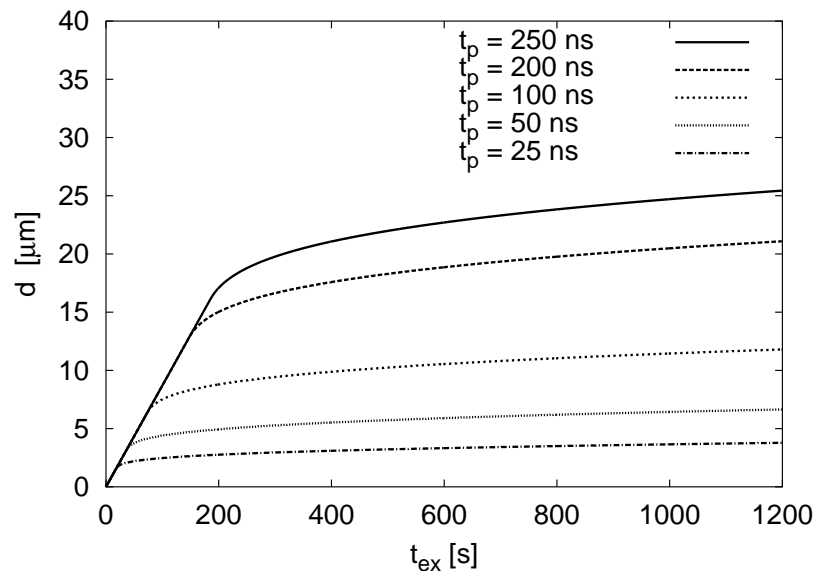


Abbildung 7.4: Der Arbeitsabstand d als Funktion der Bearbeitungszeit t_{ex} . Jenseits von Abständen, bis zu denen Γ_{max} erreicht wird, nimmt d immer schwächer zu.

Hierbei wurden wiederum maximale Raten von 300 ML/s angenommen, woraus der lineare Anstieg am Anfang der Kurven resultiert. Durch diese Annahme wird der generelle Verlauf der Kurven aber im Bereich, der für die Experimente entscheidend ist, nicht beeinflusst. Nimmt man höhere Raten an, wird der Anstieg der Kurven lediglich bei sehr kurzen Zeiten steiler. Bei längeren Bearbeitungszeiten steigt d zwar immer weiter an, die Veränderung

nach Unterschreiten von Γ_{max} wird aber immer schwächer. Während der typischen Experimentierdauer von mehreren Minuten führt sie nicht mehr zu wesentlichen Veränderungen von d . Daher ist die oben getroffene Abschätzung sinnvoll, den Abstand d , bis zu dem die Ätzrate Γ_{max} beträgt, als Wert für die Ortsauflösung zu betrachten.

i_0	α	z	ρ
1 mA/cm ²	0,5	2	30 Ωcm
c	T	Molvolumen	Lagenabstand
10 μF/cm ²	298 K	7,11 cm ³ /mol	290 pm

Tabelle 7.1: Werte für die eindimensionale Simulation des Kupferätzens.

7.2 Zweidimensionale Simulation

Um ein besseres quantitatives Verständnis der Experimente zu bekommen, wurde die orts- und zeitabhängige Umladung der Doppelschicht an einer planaren Oberfläche in der Nähe einer zylinderförmigen Gegenelektrode simuliert. Die Elektrodenanordnung in dieser zweidimensionalen Simulation spiegelt die experimentellen Verhältnisse wider und ist im oberen Teil von Abbildung 7.5 zu sehen. In Erweiterung zum eindimensionalen Modell wurde dabei berücksichtigt, daß sich die Stromdichteverteilung im Elektrolyten während eines Spannungspulses verändert, was sich auf die Umladung der Doppelschichten auswirkt. Zur Berechnung wurde ein Programm zur elektrischen Netzwerkanalyse verwendet (PSPice, OrCAD). Der Elektrolyt wurde durch ein Netzwerk von Widerständen und die elektrochemischen Doppelschichten an beiden Elektrodenoberflächen durch einzelne Kondensatoren simuliert.

Für den in Abbildung 7.5 dargestellten Fall wurden Doppelschichtkapazität von 10 μF/cm², ein spezifischer Elektrolytwiderstand von 70 Ωcm und ein Abstand zwischen den Elektroden von 0,4 μm eingesetzt. Die Spannung

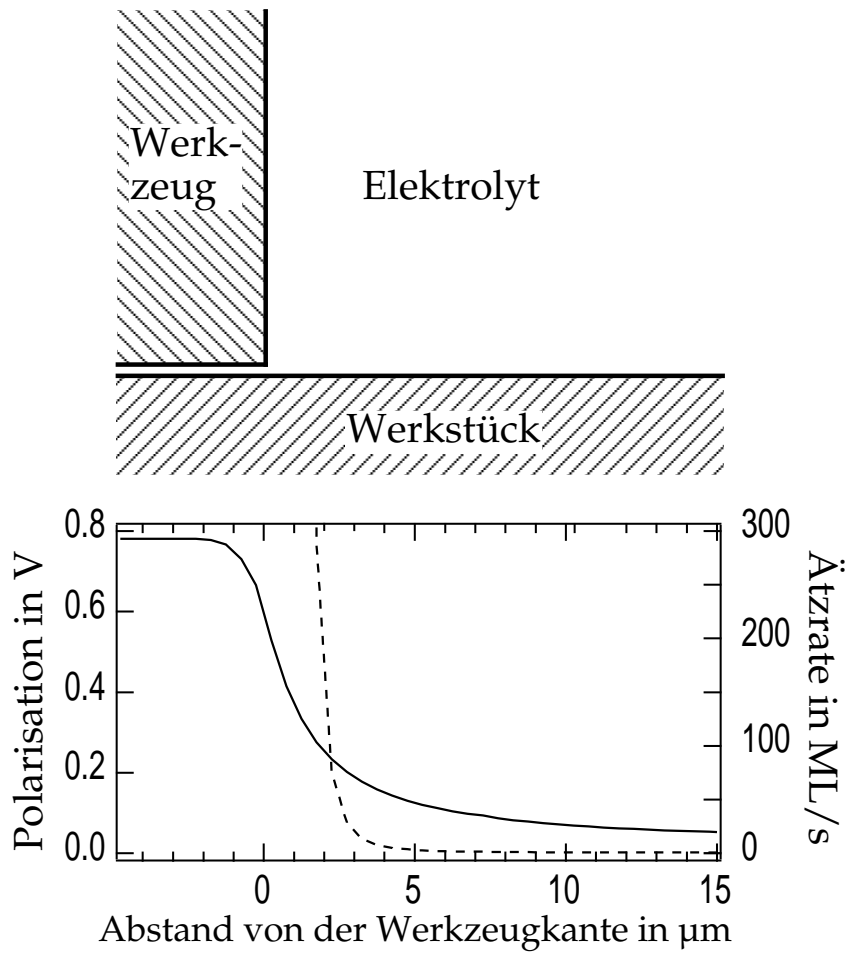


Abbildung 7.5: Simulation der Potentialverteilung an der Oberfläche des Werkstücks während eines 50 ns Spannungspulses (durchgezogene Linie) und der daraus resultierenden Ätzrate (gestrichelte Linie). Schon bei einem Abstand von 2 μm von der Werkzeugkante stoppt das Ätzen praktisch.

betrug 1,6 V, wobei angenommen wurde, daß sie je zur Hälfte in der Doppelschicht des Werkzeugs und der Doppelschicht des Werkstücks abfällt. Berechnet wurden die Transienten der Doppelschichtpolarisation in Abhängigkeit des Abstands vom Werkzeug. Das Potential am Ende eines 50 ns langen Pulses als Funktion des Abstandes ist als durchgezogene Linie in Abbildung 7.5 dargestellt. Innerhalb weniger Mikrometer fällt das Potential stark ab.

Die korrespondierende Ätzrate von Kupfer erhält man wiederum aus der Tafel-Gleichung. Mit einer Austauschstromdichte $i_0 = 1 \text{ mA/cm}^2$ und einem Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$ wurde die Stromdichte für die Überspannung ϕ an jedem Ort berechnet und über die Zeit eines 50 ns Pulses integriert. Durch Umrechnung auf ein Puls-zu-Pause-Verhältnis von 1:10 wurde daraus dann die Ätzrate von zweiwertigen Kupferionen in Monolagen (ML) des Kupfers pro Sekunde ermittelt. Das Ergebnis ist als gestrichelte Linie in Abbildung 7.5 dargestellt. Wie schon bei der eindimensionalen Simulation wurden nur Ätzraten bis $\Gamma_{max} = 300 \text{ ML/s}$ gezeigt, da im Experiment in der Regel keine größeren Raten auftreten. Wegen ihrer exponentiellen Abhängigkeit von der Überspannung fällt die Ätzrate mit zunehmender Entfernung von der Werkzeugkante noch steiler ab als die Polarisation.

Man sieht in der Simulation, daß die experimentell bestimmte maximale Ätzrate von 300 ML/s nur direkt unter dem Werkzeug erreicht wird und bereits in einem Abstand von $2 \mu\text{m}$ von der Werkzeugkante weit unter diesen Wert fällt. In $4 \mu\text{m}$ Entfernung fällt die Ätzrate auf einen Wert von ungefähr 2 ML/s ab. Wenn die Bearbeitung mit dem Werkzeug nun zum Beispiel 200 s dauert, wird dort nur etwa 90 nm Kupfer aufgelöst. Die Oberfläche des Werkstücks bleibt also bereits wenige Mikrometer neben dem Werkzeug beinahe unverändert. Der hier berechnete Arbeitsabstand stimmt sehr gut mit den experimentell (z.B. in der Struktur von Abbildung 4.2) gefundenen Werten von $2 \mu\text{m}$ überein.

In den hier vorgestellten ein- und zweidimensionalen Simulationen wird der Massentransport vernachlässigt. Im schmalen Spalt zwischen Werkstück und Werkzeug ist die Diffusion von Ionen aber sicherlich erschwert. Daher ist

dort eine kleinere Reaktionsrate als nach dem einfachen Tafel-Verhalten zu erwarten. Außerhalb des Lochs ist die einfache Annahme der Simulation aber richtig: Der Transport von Ionen ist dort nicht behindert, und wegen der kleineren Reaktionsraten kommt es auch nicht zu einer Diffusionslimitierung der Reaktion. Das Ergebnis der Simulation, der scharfe Abfall der Reaktionsraten innerhalb von wenigen Mikrometern vom Werkzeug, ist daher realistisch.

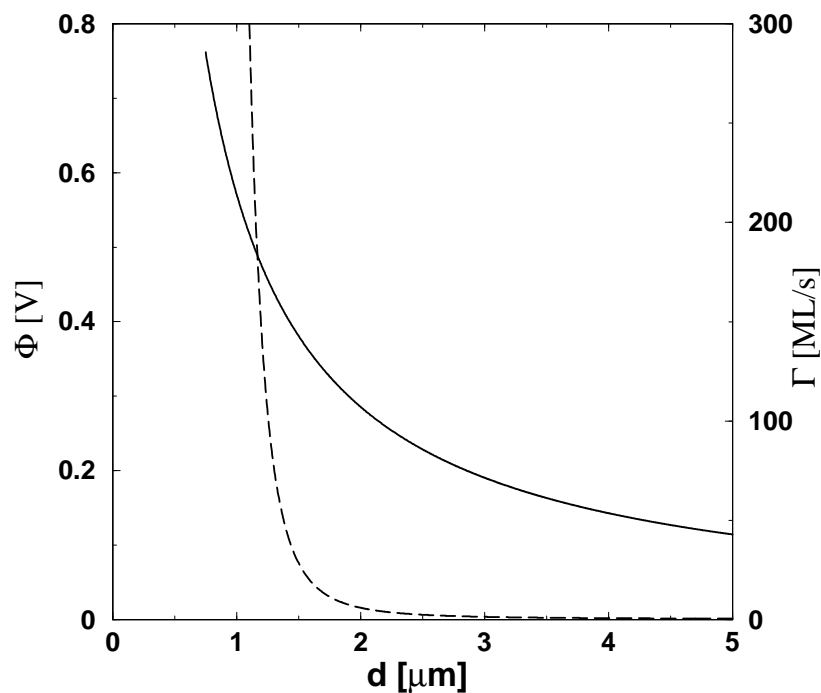


Abbildung 7.6: Eindimensionale Simulation des Potentials (durchgezogene Linie) und der resultierenden Ätzzrate (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand – mit denselben Parametern wie bei der zweidimensionalen Simulation in Abb. 7.5.

Zum Vergleich sind in Abbildung 7.6 der Potentialverlauf und die resultierende Ätzzrate für einen 50 ns Puls in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand d als Ergebnis einer eindimensionalen Simulation dargestellt. Es wurden dieselben Parameter wie bei der zweidimensionalen Simulation verwendet. Das Potential wurde nach der linearen Näherung aus Gl. (7.1) berechnet. Da die

Werte von ϕ_C nach dieser Näherung für kleine Abstände d gegen Unendlich gehen, wurden sie unterhalb des maximalen Potentials ϕ_0 abgeschnitten. Die Ätzrate wurde wie in Kapitel 7.1 nach Gl. (7.6) berechnet und auf 300 Monolagen pro Sekunde begrenzt. Bereits bei einem Elektrodenabstand von 1–2 μm sinkt die Ätzrate beinahe auf Null ab. Die einfache eindimensionale Simulation weicht damit nur sehr wenig von den Ergebnissen der oben vorgestellten Rechnung ab.

7.3 Experimente zur Ortsauflösung

Wie anhand der einfachen Modelle gezeigt, gilt für kurze Umladezeiten und konstante Ätzraten näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen dem Elektrodenabstand d , der Zeitkonstanten τ und dem spezifischen Elektrolytwiderstand ρ :

$$d = \tau \cdot \frac{1}{\rho c} \quad . \quad (7.7)$$

Die Bearbeitungspräzision sollte danach also linear besser werden bei kürzeren Spannungspulsen und einem höheren Elektrolytwiderstand. Dieser hängt annähernd linear von der Konzentration ab und wird für verdünntere Elektrolyten größer. Um den Zusammenhang von Gl. (7.7) zu überprüfen, wurden Serien gemessen, bei denen Löcher mit unterschiedlichen Pulslängen und -amplituden in Elektrolyten unterschiedlicher Konzentrationen geätzt wurden. Die Ortsauflösung wurde über den seitlichen Arbeitsabstand d gemessen. Bei runden Löchern, die mit einem zylinderförmigen Werkzeug geätzt wurden, gilt: $d = (\text{Durchmesser}(\text{Loch}) - \text{Durchmesser}(\text{Werkzeug}))/2$.

Kupfer

Ein Beispiel ist in Abbildung 7.7 zu sehen. Die Aufnahme mit einem optischen Mikroskop zeigt Löcher, die in einen 0,5 μm dünnen Kupferfilm geätzt wurden. Dieser wurde vor der Bearbeitung in der elektrochemischen Zelle auf einem Goldsubstrat abgeschieden. Als Werkzeug diente ein planpolierter

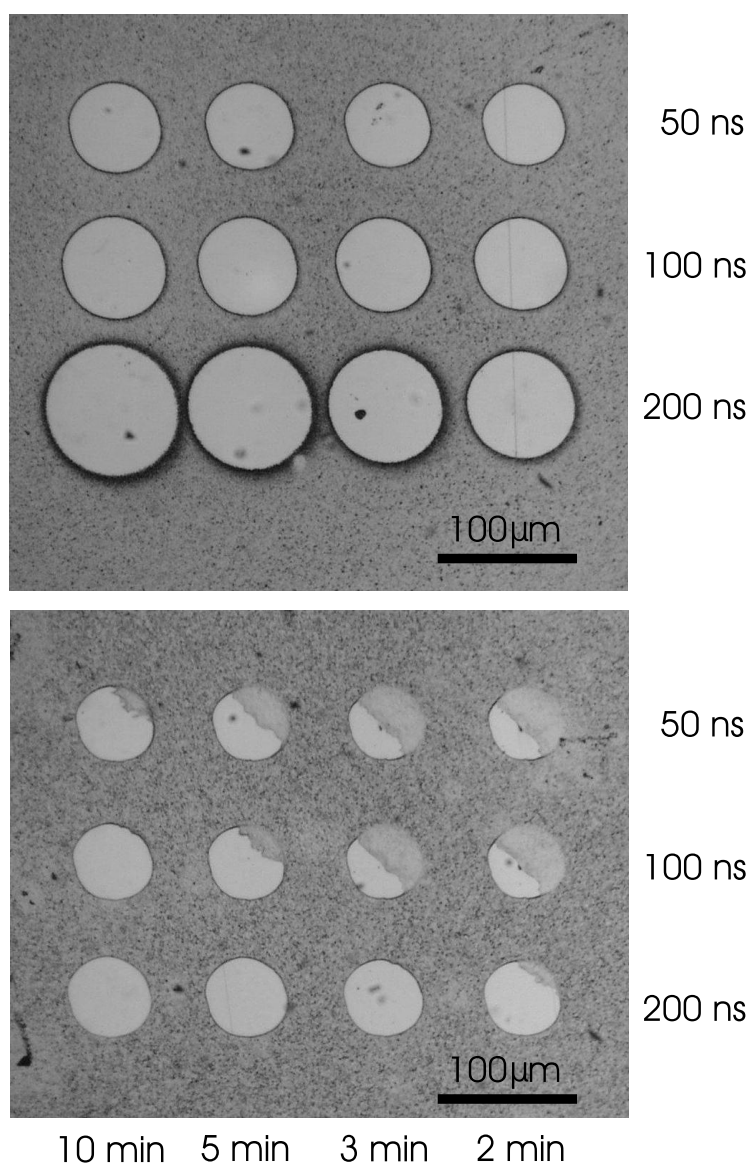


Abbildung 7.7: Serie von Löchern, die in einen Kupferfilm geätzt wurden. Im 0,1 M Elektrolyt (oben) ist die Ortsauflösung deutlich schlechter als im 0,02 M Elektrolyt (unten).

Pt-Draht mit 50 μm Durchmesser, der 1 μm über dem Kupferfilm gehalten wurde. Die Pulsamplitude betrug in diesem Fall 1,5 V.

Die obere Serie wurde in einem 0,1 M Elektrolyten (0,09 M HClO_4 /0,01 M CuSO_4) produziert, der einen spezifischen Widerstand von 30 Ωcm hat [69]. Die untere Serie ist in verdünnterem Elektrolyten (0,01 M HClO_4 /0,01 M CuSO_4) mit einem spezifischen Widerstand von 150 Ωcm entstanden. Die im verdünnten Elektrolyten geätzten Löcher sind tatsächlich wesentlich kleiner als die im konzentrierteren Elektrolyten geätzten. Die Ortsauflösung ist in diesem Fall so gut und der Arbeitsabstand zwischen Werkzeug und Werkstück so klein, daß unter der leicht schiefen Stirn des Werkzeugs der Kupferfilm nicht überall vollständig weggeätzt wurde. In der konzentrierteren Lösung hingegen ist die Goldoberfläche überall vollständig freigelegt. Die Abhängigkeit von der Pulslänge ist ebenfalls deutlich zu sehen. Die Löcher sind bei längeren Pulsen größer geworden.

Darüber hinaus hängt der Durchmesser der Löcher auch sehr stark von der Ätzdauer ab. Wie oben bereits diskutiert, kommt es während längerer Zeiten auch in weiter entfernten Elektrodenbereichen, wo nur sehr langsam geätzt wird, zu einer merklichen Materialauflösung. Das Ätzen endet aber tatsächlich effektiv, wenn der Arbeitsspalt nach einigen Minuten einen bestimmten Wert erreicht hat. Graph 7.8 zeigt dasselbe Verhalten wie die Simulation in Abbildung 7.4. In ihm ist die Ortsauflösung beim Ätzen von Kupfer für verschiedene Pulslängen gegen die Ätzdauer an einer Stelle aufgetragen (1,5 V Pulse in 0,1 M Elektrolyten). Die durchgezogenen Kurven sollen das Verhalten verdeutlichen. Bei kurzen Pulsen wächst der Arbeitsabstand nach etwa 10 min praktisch nicht mehr.

Die Werte, die die Ortsauflösung nach einer Ätzdauer von 10 min erreicht, sind praktisch unabhängig von der Ätzdauer und sollen als vergleichbares Maß für die Ortsauflösung dienen. Die Abhängigkeit der Ortsauflösung von der Pulslänge und Elektrolytkonzentration und damit die Gültigkeit von Gl. (7.7) für die elektrochemische Mikrostrukturierung läßt sich auf diese Weise

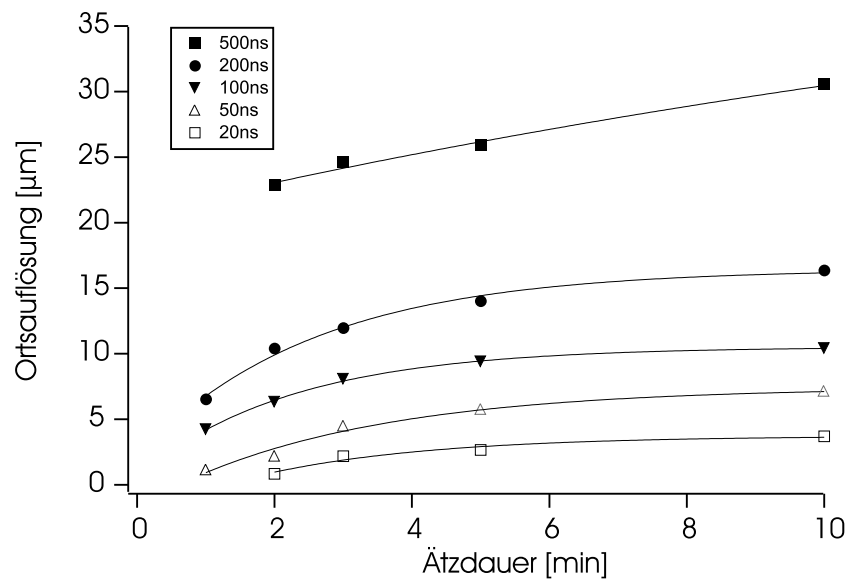


Abbildung 7.8: Ortsauflösung beim Ätzen von Kupfer in Abhängigkeit von der Ätzdauer. Die Reaktionsrate nimmt mit größer werdendem Arbeitsspalt exponentiell ab. Nach einigen Minuten wächst der Arbeitsspalt praktisch nicht mehr an.

überprüfen. In Graph 7.9 ist nun die Ortsauflösung beim Ätzen von Kupfer in Abhängigkeit der Pulslänge für zwei verschiedene Elektrolytkonzentrationen aufgetragen. Man kann erkennen, daß die Pulslänge tatsächlich linear in die Ortsauflösung eingeht. Der Anstieg der Werte für den konzentrierten Elektrolyten mit einem spezifischen Widerstand von $30 \Omega\text{cm}$ ist in etwa fünfmal so groß wie der Anstieg bei dem verdünnten Elektrolyten mit einem spezifischen Widerstand von $150 \Omega\text{cm}$. Also geht auch die Konzentration wie erwartet linear in die Ortsauflösung ein. Die gemessenen Werte stimmen darüber hinaus sehr gut mit denen aus den Simulationen überein.

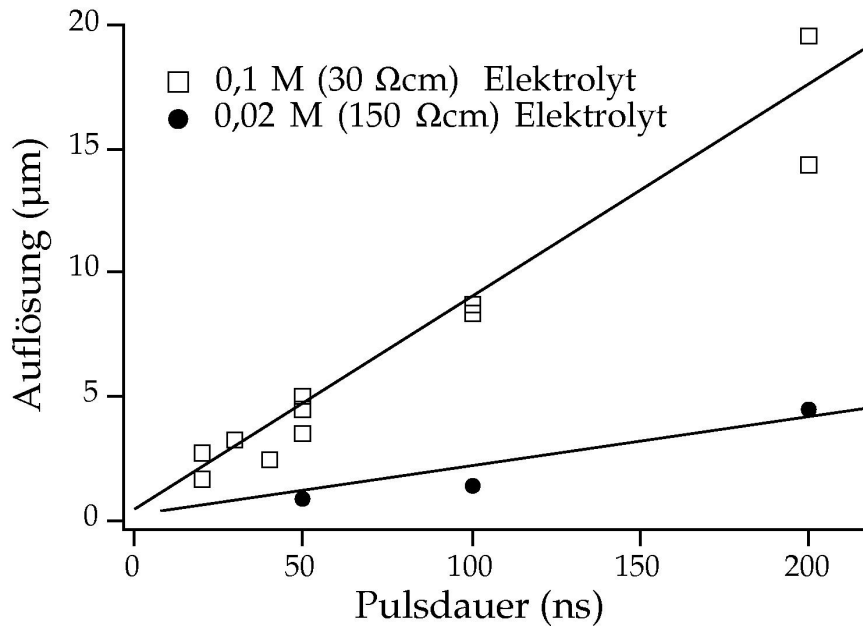


Abbildung 7.9: Ortsauflösung beim Ätzen von Kupfer in Abhängigkeit von der Pulslänge und der Konzentration des Elektrolyten (1,5 V Pulse). Beide Parameter gehen annähernd linear in die Ortsauflösung ein.

Vernachlässigt wurde bisher der Einfluß der Pulsamplitude beim Ätzen. Er ist in Abbildung 7.10 für die Bearbeitung von Kupferfilmen gezeigt. Das Grundlinienpotential des Werkstücks steht bei der Bearbeitung von Kupfer immer beim Nernst-Potential Cu/Cu^{2+} . Bei höheren Pulsen wird die Orts-

auflösung schlechter. Da die Doppelschichten dann überall stärker umgeladen werden, ist die Reaktionsrate der Kupferoxidation auch in größerer Entfernung vom Werkzeug so groß, daß es zu einer deutlichen Materialauflösung kommt. Dieses Verhalten war nach der Simulation (Abb. 7.3) zu erwarten. Aus den experimentellen Daten kann allerdings nicht unbedingt auf einen linearen Zusammenhang geschlossen werden. Im Fall höherer Pulse wird die Oxidation des Kupfers zunehmend diffusionslimitiert. Der Einfluß der Pulsamplitude ist daher komplizierter, als in der einfachen Simulation angenommen wurde.

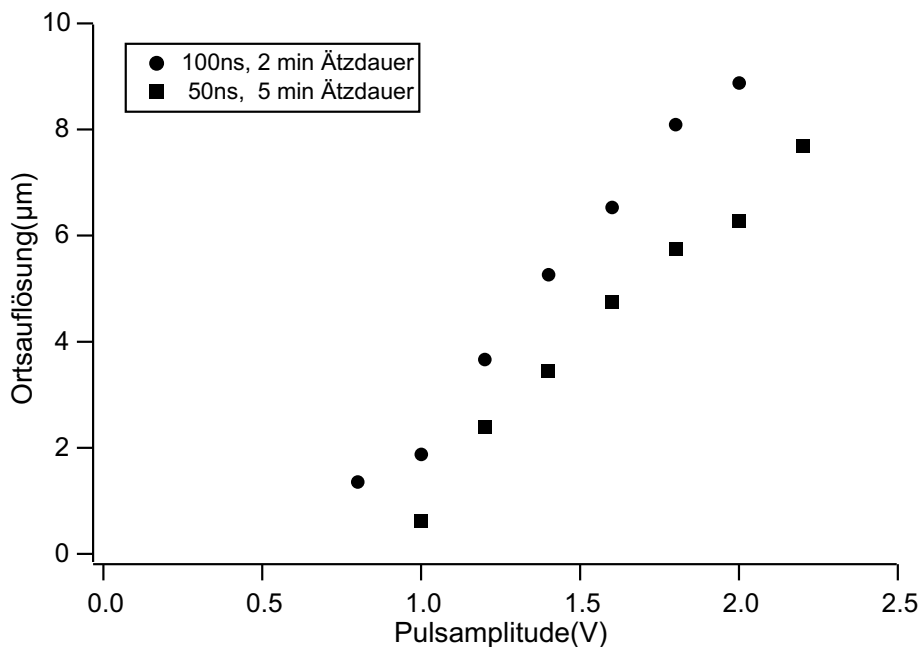


Abbildung 7.10: Ortsauflösung beim Ätzen von Kupfer in Abhängigkeit von der Pulshöhe.

Edelstahl

Bei der Bearbeitung von Edelstahl ist man in der Wahl der Ätzparameter stärker eingeschränkt als beim Kupfer. So muß ein stark saurer und konzentrierter Elektrolyt benutzt werden, dessen Konzentration nicht wesentlich

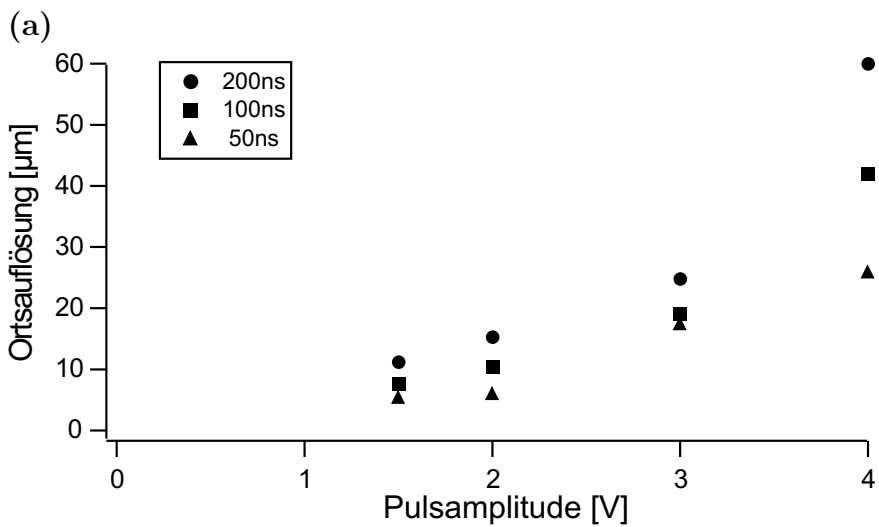
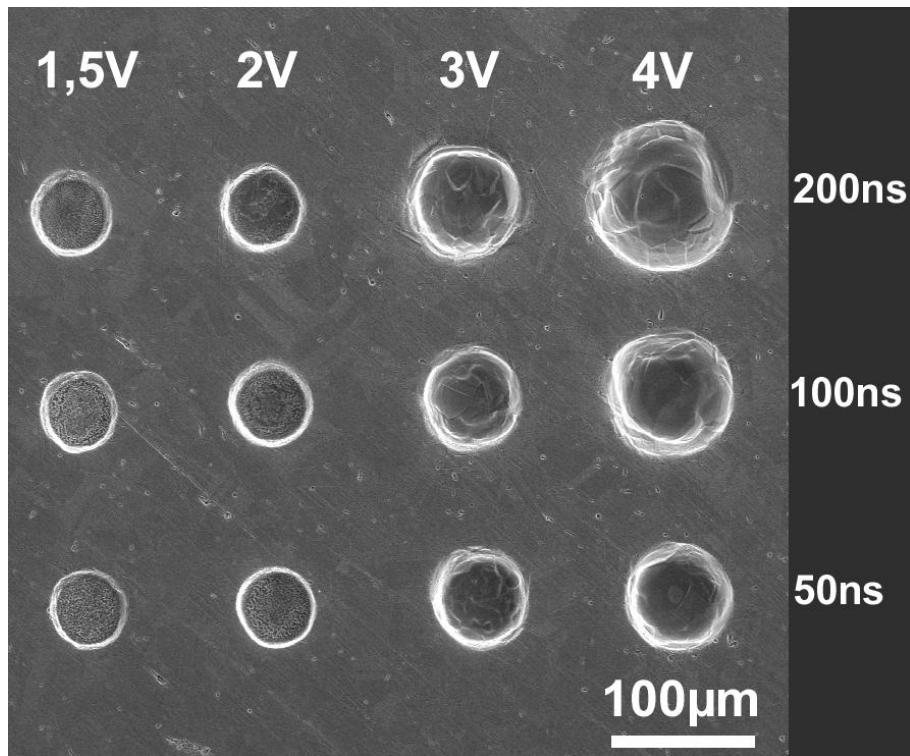


Abbildung 7.11: Löcher in einem Edelstahl-Blech (a). Ortsauflösung in Abhängigkeit von Pulsamplitude und -länge (b). Bei Amplituden bis 2 V dauerte die Bearbeitung mehrere Minuten, bei 3 V und 4 V nur etwa 20 s. Bei vergleichbaren Zeiten wäre die Ortsauflösung bei hohen Pulsen eigentlich noch schlechter.

verringert werden kann. Sonst passiviert der Edelstahl und kann überhaupt nicht mehr bearbeitet werden, wie in Kapitel 5.1.2 gezeigt wurde.

Die elektrochemischen Eigenschaften des Edelstahls mit aktivem, passivem und transpassivem Bereich führen auch dazu, daß die Amplitude der angelegten Pulse beim Ätzen eine große Rolle spielt. Auf ein Werkstückpotential im aktiven Bereich des Edelstahls addierte Spannungspulse können, je nach Amplitude, verschiedene Ätzprozesse bewirken. Wenn die Pulse zu niedrig sind, kann der Edelstahl überhaupt nicht bearbeitet werden. Zur Materialauflösung muß eine Schwellspannung überschritten werden. In Kapitel 5.1.2 wurde bereits gezeigt, daß die Morphologie der geätzten Strukturen sich je nach Pulsamplitude ändert. Bei den Löchern in Abbildung 5.8 wurde beispielsweise bei Pulsen ab 3 V eine elektropolierte Oberfläche gefunden, während sie bei kleineren Pulsen mikroskopisch rauh war.

Dieselbe Serie von Edelstahllöchern, senkrecht von oben aufgenommen, ist in Abbildung 7.11 zu sehen. Die Löcher wurden in 3 M HCl/6 M HF Lösung 10 μm tief geätzt ($U_{WE} -120$ mV vs. Pd/H, U_{Tip} 200 mV vs. WE). Die Ortsauflösungen, die bei den unterschiedlichen Pulshöhen erreicht wurden, sind für die drei verschiedenen Pulslängen in der Graphik darunter aufgetragen. Sie wurde analog zu den oben beschriebenen Experimenten über den Arbeitsspalt um das Werkzeug, in diesem Fall ein planpolierter 50 μm Pt-Draht, bestimmt.

Die Zunahme des Arbeitsspalts bei höheren Pulsen scheint stärker zu sein als linear. Der Effekt ist eigentlich noch stärker, als er in der Graphik erscheint, denn die Ätzdauer der Löcher war nicht gleich lang. Bei Amplituden bis 2 V dauerte die Bearbeitung mehrere Minuten, bei 3 V etwa 40 s und bei 4 V weniger als 20 s. Bei vergleichbar langen Bearbeitungszeiten wäre der Durchmesser der Löcher bei hohen Pulsen daher eigentlich größer und die Ortsauflösung schlechter. Der überproportionale Anstieg der Werte bei höheren Pulsamplituden wäre damit auch stärker. Hier zeigt sich ein Unterschied zu den Experimenten mit Kupfer, bei denen der Arbeitsspalt bei höheren Pulsen nicht so stark zunahm.

Die starke Abhängigkeit des Ätzens von der Pulshöhe tritt im Experiment auch indirekt auf: Das Potential des Werkzeugs beeinflusst die Ortsauflösung der Strukturen im Edelstahl stark. Je negativer das Werkzeugpotential ist, desto schlechter ist die Ortsauflösung. Das liegt daran, daß der tatsächliche Potentialabfall an der elektrochemischen Doppelschicht der Werkstückelektrode nicht nur von der Pulshöhe abhängt, sondern auch von den Prozessen an der Werkzeugelektrode. Finden dort Reaktionen statt (in diesem Fall Wasserstoffentwicklung am Pt-Draht im sauren Elektrolyten), wird die weitere Umladung der Doppelschichtkondensatoren nach Einsetzen der Wasserstoffentwicklung an der Werkzeugoberfläche gestoppt. Die angelegte Spannung fällt dann nicht mehr symmetrisch zwischen beiden Elektroden, sondern zu einem größeren Teil an der Werkstückoberfläche ab. Weil bei negativerem Potential die Wasserstoffentwicklung am Werkzeug früher anfängt, lädt sich die Doppelschicht auf dem Edelstahl stärker auf. Wie beim Anlegen einer höheren Pulsspannung findet die Oxidation des Edelstahls daher auf einem größeren Gebiet um das Werkzeug statt, und die Ortsauflösung nimmt ab.

Um die Ergebnisse des Ätzens vergleichen zu können, muß also darauf geachtet werden, daß die an den Elektroden angelegten Grundlinienpotentiale gleich groß sind. Außerdem muß, wie bereits oben erwähnt, die Ätzdauer der Strukturen vergleichbar sein. Graphik 7.12, in der die Ortsauflösung als Funktion der Ätzdauer aufgetragen ist, verdeutlicht dies noch einmal. Wie beim Bearbeiten von Kupfer wächst der Arbeitsspalt zunächst stark an, nimmt aber nach einigen Minuten praktisch nicht mehr zu. Das Experiment wurde mit 50 ns Pulsen in 3 M HCl/6 M HF durchgeführt ($U_{WE} -200$ mV vs. Pd/H, $U_{Tip} -500$ mV vs. WE). Bei längeren Spannungspulsen wird der Arbeitsspalt um das Werkzeug erwartungsgemäß größer. Dies ist für 2 V und 3 V Pulse in Graphik 7.13 dargestellt ($U_{WE} -130$ mV vs. Pd/H, $U_{Tip} 200$ mV vs. WE).

Durch geeignete Wahl der Pulsparameter und der elektrochemischen Potentiale der Elektroden kann die Ortsauflösung beim Bearbeiten von Edelstahl optimiert werden. Bei den hier vorgestellten Experimenten wurde bis zu

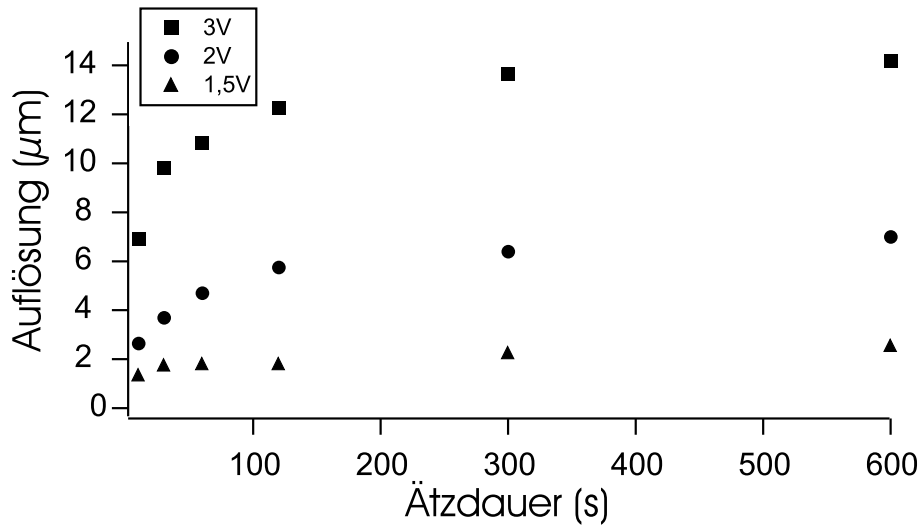


Abbildung 7.12: Ortsauflösung beim Ätzen von Edelstahl in 3 M HCl/6 M HF in Abhängigkeit von der Ätzdauer.

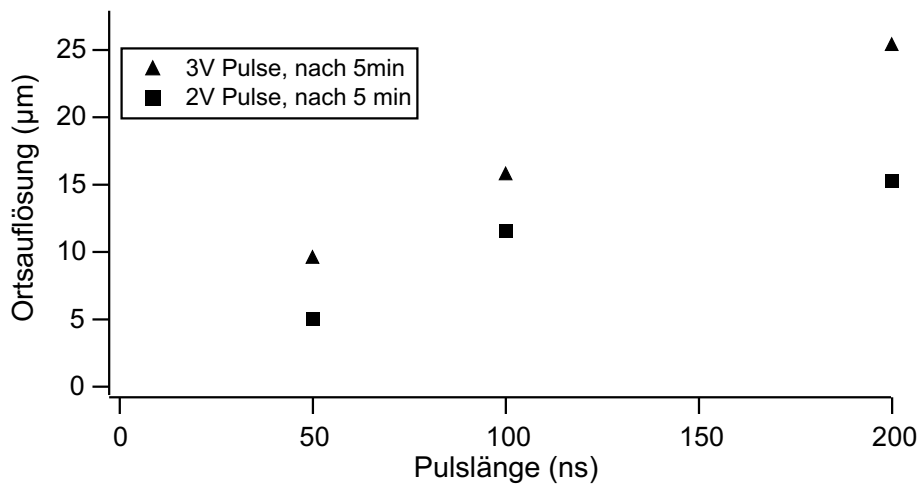


Abbildung 7.13: Ortsauflösung beim Ätzen von Edelstahl in Abhängigkeit von der Pulslänge.

1 μm erreicht. Bemerkenswert ist, daß die Ortsauflösung ebenso gut ist wie beim Kupfer, obwohl die spezifische Leitfähigkeit des HCl/HF-Elektrolyten um ein bis zwei Größenordnungen höher ist als die der Elektrolyte, die bei Kupfer eingesetzt wurden. Mit der Abschätzung nach Gl. (7.7) würde man daher eine zehn- bis hundertfach schlechtere Ortsauflösung erwarten.

Der Grund dafür, daß das Ätzen des Edeltstahls trotzdem sehr stark lokal begrenzt ist, liegt wiederum am Passivierungsverhalten des Materials. Um den Edeltahl elektrochemisch merklich aufzulösen, muß eine Schwellspannung überschritten werden. Ab einer bestimmten Entfernung von der Werkzeugelektrode findet keine Auflösungsreaktion mehr statt, weil dort das Potential der Doppelschicht nicht mehr hoch genug ist. Beim Kupfer hingegen läuft die Oxidation selbst bei kleinsten Überspannungen ab, auch wenn die Reaktionsrate dann nur noch sehr gering ist. Möglicherweise spielt auch eine kleinere Austauschstromdichte i_0 beim Edeltahl eine Rolle für die stärkere Lokalisierung der Reaktion.

7.4 Wie gut kann die Methode werden?

Bei der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen bestimmt eine Reihe von experimentellen Parametern die Ortsauflösung beim Ätzen. Der Einfluß von Pulslänge, Pulshöhe, spezifischem Elektrolytwiderstand, Ätzdauer, Potential der Elektroden und Elektrolytzusammensetzung wurde in den vorherigen Abschnitten diskutiert. Durch geeignete Wahl der Parameter kann die Ortsauflösung im Mikrometer- und Submikrometerbereich eingestellt werden. In den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten konnte bereits eine Ortsauflösung bis zu 1 μm erreicht werden. Vor allem durch weitere Verkürzung der Pulslänge sollte dieser Wert bis in den Bereich von Nanometern verbessert werden können: Nach Abschätzung aus Gl. (7.7) ergibt sich, daß mit 100 ps kurzen Pulsen in 0,3 M Elektrolyten die erreichbare Ortsauflösung 10 nm sein sollte.

Die einzige Begrenzung für die weitere Verbesserung ist die Bedingung,

daß die Umladung der Doppelschichten während der kurzen Spannungspulse in der Nähe der Werkzeugelektrode noch stattfinden kann. Dazu müssen im Spalt zwischen Werkzeug und Werkstück noch genug Ionen für die Aufladung vorhanden sein. Bei einer Aufladung um 1 V werden bei einer Doppelschichtkapazität von $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ etwa 0,1 Monolage Ionen verbraucht.

Um die Möglichkeiten der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen zu beurteilen, muß man beachten, daß die erreichbare Präzision der Materialbearbeitung noch viel besser ist als die hier angegebene Ortsauflösung. Sie wurde über den Arbeitsabstand um das Werkzeug definiert. Wie bei den dreidimensionalen Strukturen in Kupfer und Edelstahl gezeigt wurde, ist die Präzision ihrer Wände und ihre Kantenschärfe zum Teil bereits im Bereich von einigen Hundert Nanometern.

