

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Miniaturisierung von Maschinen und Bauteilen ist eine der heutigen Schlüsseltechnologien. Vorreiter ist dabei die Elektronikindustrie. Einzelne Strukturen elektronischer Bauelemente erreichen derzeit eine Größe von unter 200 nm und sollen künftig noch weiter auf unter 100 nm verkleinert werden [1]. Die Miniaturisierung gewinnt aber auch in anderen Gebieten zunehmend an Bedeutung: Sogenannte mikroelektromechanische Systeme (MEMS), winzige Maschinen mit einer Größe zwischen zehn und einigen Hundert Mikrometern, finden immer häufiger Einsatz in vielen Bereichen wie z.B. der Sensortechnik, Optik und Kommunikationstechnik [2], [3], [4], [5]. Die Verwendung von Systemen aus Mikroreaktoren, Mikromischern und anderen miniaturisierten Komponenten eröffnet der chemischen Verfahrenstechnik und besonders der kombinatorischen Chemie und Biotechnologie neue Möglichkeiten [6], [7], [8]. Auch in der Biologie und der Medizintechnik sollen mikroskopisch kleine Geräte eingesetzt werden [9], [10]. Gleichzeitig steigen die Anforderungen nach Präzisierung von einfachen mechanischen Teilen wie z.B. bei Düsen für Tintenstrahldrucker.

Für solche Anwendungen werden dreidimensionale Mikrobauteile aus einer Vielzahl von Materialien gebraucht. Diese reichen von Metallen und Legierungen über Halbleitermaterialien bis hin zu Keramiken und speziellen Polymeren. Die Mikrostrukturen müssen, je nach Anforderung, mit ei-

ner Präzision bis in den Nanometerbereich hergestellt werden. Dazu gibt es bereits zahlreiche unterschiedliche Verfahren wie Lithographie, anisotropes Ätzen, elektrochemische Methoden, Funkenerosion, Lasertechniken, Mikrospritzguß und mechanische Mikrobearbeitung durch Bohren und Fräsen [4], [11], [12]. Allerdings ist die Anwendung dieser Verfahren jeweils sehr begrenzt – etwa auf bestimmte Materialien oder eine geringe Ortsauflösung. Die dreidimensionale Bearbeitung auf dem Mikrometer- und Submikrometermaßstab ist daher ein wichtiger Schwerpunkt weiterer Forschung und Entwicklung.

Eine besondere Herausforderung ist neben der weiteren Verkleinerung der Strukturen die Erzeugung von dreidimensionalen Formen mit hohem Aspektverhältnis – dem Verhältnis von Höhe zu Breite einer Struktur – und die Herstellung von freistehenden Elementen. So erlauben lithographische Methoden zwar, je nach der zur Belichtung verwendeten Wellenlänge, eine Bearbeitungspräzision bis in den Nanometerbereich, sind aber prinzipiell nur in der Lage, zweidimensionale Strukturen zu erzeugen. Zur Herstellung dreidimensionaler Elemente müssen dann mehrere Arbeitsschritte kombiniert werden. Eine zweite Herausforderung besteht darin, die Palette der bearbeitbaren Stoffe zu erweitern. Für den Einsatz in Mikrosystemen sind insbesondere Materialien mit maßgeschneiderten chemischen und mechanischen Eigenschaften interessant, wie zum Beispiel Edelstähle oder andere polykristalline Legierungen. Bislang lassen sich solche Stoffe im Mikrometerbereich nur sehr eingeschränkt bearbeiten.

In dieser Arbeit soll ein neuartiges elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Mikrostrukturen vorgestellt werden, mit dem im Prinzip alle elektrochemisch aktiven Materialien wie Metalle, Legierungen und Halbleiter mit hoher Präzision bearbeitet werden können. Elektrochemische Methoden zur Materialbearbeitung bieten sich grundsätzlich an: Viele Stoffe können in großer Reinheit aus dem Elektrolyten für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung gestellt werden, und aufgelöstes Material kann einfach abtransportiert werden. Der apparative Aufwand ist dabei vergleichsweise gering. Vor allem lassen sich Werkstücke von hoher Qualität herstellen,

---

da beim Ätzen keine thermische oder mechanische Belastung auftritt, die das Material verändern könnte.

Bei dem hier vorgestellten Verfahren wird mit Nanosekunden-kurzen Spannungspulsen Material unter einer Werkzeugelektrode mit hoher Ortsauflösung lokal geätzt oder lokal abgeschieden. Eine geeignet geformte Elektrode kann daher durch anodisches Ätzen in die Oberfläche eines Werkstückes eingesenkt und wie ein Stempel abgeformt werden. Durch Bewegung in den drei Raumrichtungen kann man die Werkzeugelektrode überdies wie einen Miniaturfräser einsetzen und dreidimensionale Mikrostrukturen mit einer Präzision besser als  $1\ \mu\text{m}$  freilegen. Durch geeignete Werkzeuge können sogar Unterschneidungen und freistehende Elemente in einem Arbeitsschritt geätzt werden [13], [14].

Das direkte Ätzen von dreidimensionalen Mikrostrukturen mit hoher Ortsauflösung gelingt allerdings nicht mit herkömmlichen elektrochemischen Mitteln. So läßt sich das Elektrochemische Senken, das industriell zur Herstellung von großen Maschinenteilen genutzt wird [15], nicht auf den Mikrometermaßstab übertragen. Bei diesem Prozeß wird ein Werkstück durch Anlegen einer Gleichspannung oder niederfrequenten Wechselspannung unter einer Werkzeugelektrode lokal geätzt. Ohne weitere Vorkehrungen, wie etwa die partielle Isolation der Oberfläche oder einen extrem kleinen Arbeitsspalt, lassen sich nur Strukturbreiten in der Größenordnung von 0,1 mm erzeugen. Die Ursache für die schwache räumliche Auflösung liegt im Prinzip elektrochemischer Reaktionen: Sie werden durch den Spannungsabfall in der elektrochemischen Doppelschicht an den Elektrodenoberflächen bestimmt, der unter Gleichspannung kaum von der Geometrie der Elektroden abhängt. Die lokale Ätzrate an der Elektrodenoberfläche wird nur durch Stromdichteeffekte im Elektrolyten und durch den Massentransport beeinflusst, so daß die räumliche Begrenzung von elektrochemischen Reaktionen nur gering ist.

Elektrochemische Techniken, die erfolgreich zur Herstellung von Mikrosystemen und in der Elektronikindustrie eingesetzt werden, arbeiten daher meist mit lithographisch strukturierten Masken auf der Elektrodenoberfläche,

durch die hindurch selektiv geätzt oder abgeschieden werden kann [16], [17], [18]. Durch Kombination von elektrochemischen Methoden mit Rastersondentechniken, wie beim elektrochemischen Rastertunnelmikroskop oder dem Scanning Electrochemical Microscope, lassen sich einzelne Nanostrukturen auf Oberflächen erzeugen [19], [20], [21], [22], [23] (siehe auch Kap. 8).

Die Idee, wie man elektrochemische Reaktionen räumlich stark begrenzen kann, ohne die Elektroden partiell zu isolieren, liegt nun darin, die elektrochemischen Doppelschichten an den Elektrodenoberflächen nur lokal aufzuladen. Das läßt sich erreichen, indem die Spannung zwischen den Elektroden in Form von ultrakurzen Pulsen angelegt wird. Dadurch begrenzt man die Zeit für die Umladung der Doppelschichten, die als Plattenkondensatoren betrachtet werden können. Ihre Ladezeitkonstante ist das Produkt aus Doppelschichtkapazität und Elektrolytwiderstand, der wiederum vom Abstand zwischen den Elektroden abhängt. Die Doppelschicht an einer Elektrodenoberfläche lädt sich also je nach Entfernung zur Gegenelektrode lokal unterschiedlich schnell auf. Mit ausreichend kurzen Pulsen wird die Doppelschicht nur dort merklich aufgeladen, wo der Abstand zur Gegenelektrode sehr gering ist. Da die Rate elektrochemischer Reaktionen exponentiell vom Spannungsabfall in der Doppelschicht abhängt, sind Oxidations- oder Reduktionsreaktionen sehr scharf auf diese merklich umgeladenen Bereiche beschränkt.

Auf diese Weise lassen sich mit einer fein strukturierten Werkzeugelektrode gezielt Mikrostrukturen ätzen oder abscheiden. Über die lokale Ladezeitkonstante kann die zu erwartende Bearbeitungspräzision bzw. die dafür benötigte Pulslänge grob abgeschätzt werden: Um die elektrochemische Bearbeitung auf eine Entfernung von  $1\ \mu\text{m}$  zu begrenzen, muß die Dauer eines Spannungspulses in der Größenordnung von zehn bis 50 Nanosekunden sein. Diese Abschätzung wird experimentell gut bestätigt, wie im Laufe dieser Arbeit anhand von Beispielen demonstriert wird.

Zunächst soll in Kapitel 2 die Idee zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen näher erläutert werden. Dazu wird ein einfaches eindimensionales Modell benutzt, das die Umladung von elek-

---

trochemischen Doppelschichten beim Anlegen eines kurzen Spannungspulses zwischen zwei Elektroden anhand einer Ersatzschaltung beschreibt. Die experimentelle Umsetzung der Idee wird in Kapitel 3 vorgestellt. Dort werden insbesondere die bipotentiostatische Kontrolle, die dafür sorgt, daß das Werkstück außerhalb der bearbeiteten Stelle stabil bleibt, und die Einkopplung der Hochfrequenzpulse erläutert. In den anschließenden Kapiteln wird die Umsetzung der Methode gezeigt. Um die universelle Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, wird die Bearbeitung eines nicht passivierenden Metalls, einer korrosionsfesten Legierung und eines unterschiedlich stark dotierten Halbleiters untersucht.

In Kapitel 4 wird die Bearbeitung von Kupfer gezeigt, das in saurem Elektrolyten sehr leicht aufgelöst und abgeschieden werden kann. Sowohl das Freiätzen von dreidimensionalen Mikrostrukturen aus einem Kupferstück als auch die Umkehrung des Prozesses, das Abscheiden von Kupferstrukturen aus dem Elektrolyten, sind möglich. Trotz der stark reversiblen Reaktion sind die erzeugten Strukturen stabil.

Als Beispiel für die Bearbeitung einer korrosionsfesten Legierung dient Edelstahl, der wegen seiner einzigartigen chemischen und mechanischen Eigenschaften ein interessanter Werkstoff auch für Konstruktionen im Mikrometermaßstab ist, etwa für Mikroreaktoren, Zahnräder oder Mikromotoren (Kapitel 5). Die Mikrobearbeitung von Edelstahl und anderen Konstruktionsmaterialien, deren Eigenschaften durch ihr Mikrogefüge bestimmt wird, ist mit den bisher in der Technik eingesetzten Methoden jedoch schwierig. Prozesse, die die Abscheidung aus dem Elektrolyten oder der Gasphase beinhalten oder auf anisotropem Ätzen beruhen, können grundsätzlich nicht angewendet werden, und Laserverfahren oder mechanische Bearbeitungstechniken können die Materialeigenschaften verändern. Hier bietet die elektrochemische Mikrostrukturierung große Vorteile, da sie keinerlei Veränderungen im Material induziert und sogar die Herstellung von Unterschneidungen erlaubt. So läßt sich als einfaches "Microdevice" aus Edelstahl ein Mikrocantilever herstellen und sein Schwingungsverhalten testen. Die Korrosionsfestigkeit des

Edelstahls führt allerdings zu einigen Schwierigkeiten beim mikroskopischen Ätzen. So muß durch geeignete Wahl des Elektrolyten dafür gesorgt werden, daß die Oberfläche unter der Werkzeugelektrode während des gesamten Ätzprozesses keine dicken Passivschichten ausbildet.

Die Elektrochemie von Halbleitern unterscheidet sich stark von der von Metallen. In Kapitel 6 werden daher zunächst die Verhältnisse an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt und ihre Auswirkung auf die elektrochemische Mikrostrukturierung mit kurzen Pulsen diskutiert. Insbesondere die Art der Dotierung (n- oder p-Typ) und die Dotierkonzentration spielen dabei eine große Rolle. Am Beispiel von Silizium wird gezeigt, inwieweit die elektrochemische Mikrostrukturierung von Halbleitern möglich ist.

Im Anschluß an die Beschreibung der Experimente an Kupfer, Edelstahl, und Silizium wird in Kapitel 7 der Einfluß der Ätzparameter quantitativ untersucht. Das sind in erster Linie die Länge und Höhe der Spannungspulse, die Konzentration des Elektrolyten und die Bearbeitungsdauer. Dabei wird die Gültigkeit des in Kapitel 2 vorgestellten eindimensionalen Modells diskutiert. Zum genaueren Verständnis der Ortsauflösung beim Ätzen mit kurzen Pulsen wird eine Simulation vorgestellt, die die geometrischen Verhältnisse in der Umgebung einer Werkzeugelektrode und den Verlauf der Stromdichte während eines kurzen Pulses berücksichtigt. Schließlich wird abgeschätzt, welche Ortsauflösung bei der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen prinzipiell erreicht werden kann.

Daran schließt sich in Kapitel 8 ein Vergleich der Methode mit bekannten technischen Verfahren zur Mikrostrukturierung an. Diskutiert werden die erreichbare Ortsauflösung, die Möglichkeit, dreidimensionale Strukturen herzustellen, die Frage, welche Materialien bearbeitet werden können, und technische Probleme wie der apparative Aufwand. Einige der bekannten Verfahren zur Mikrobearbeitung sind, wie oben bereits kurz angedeutet, elektrochemischer Natur. Sie alle werden in der Literatur häufig mit dem Begriff "elektrochemische Mikrostrukturierung" bezeichnet. In dieser Arbeit ist mit diesem Ausdruck aber, sofern es nicht ausdrücklich anders ausgeführt wird,

---

immer die hier vorgestellte elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen gemeint.

