



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7378

# **Megaschallunterstützter Stofftransport in LIGA-Mikrostrukturen**

**M. Lisinenkova, L. Hahn, J. Schulz, K. Bade**  
Institut für Mikrostrukturtechnik

**Februar 2008**



**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7378

Megaschallunterstützter Stofftransport in  
LIGA-Mikrostrukturen

M. Lisinenkova \*), L. Hahn, J. Schulz, K. Bade

Institut für Mikrostrukturtechnik

\*) von der Fakultät für Maschinenbau der  
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073786

# Megaschallunterstützter Stofftransport in LIGA-Mikrostrukturen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau  
der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl. Ing. Maria Lisinenkova  
aus Obninsk, Russland

Tag der mündlichen Prüfung: 02.11.2007

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Volker Saile  
Korreferenten: Frau Prof. Dr.-Ing. Christine Jakob  
Prof. Dr. rer. nat. Alexander Wanner



## Zusammenfassung

Die Herstellung von hohen Strukturen mit hohem Aspektverhältnis ist eine aktuelle Aufgabe der LIGA-Technologie. Um die Prozessdauer der nasschemischen Prozessschritte wie Entwicklung und Galvanoformung zu minimieren und die hohe Qualität der Mikrostrukturen zu gewährleisten, sollten die Stofftransportbedingungen untersucht und optimiert werden.

Ziel dieser Arbeit ist, den Wirkmechanismus des Megaschalls auf den Stofftransport vor allem in LIGA-Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis experimentell aufzuklären.

Als Untersuchungsmethode wurde die elektrochemische Grenzstrommethode ausgewählt. Diese Methode zeichnet sich durch die Möglichkeit einer direkten Messung der Stofftransportrate in situ aus. Für die praktische Umsetzung dieser Methode unter Megaschallbedingungen wurde eine neue Megaschallzelle konzipiert und aufgebaut. Für die Untersuchung der Stofftransportprozesse in Mikrostrukturen dienten rotierende zurückgesetzte Mikrostrukturelektroden (RMEs). In dieser Arbeit wurden erstmals LIGA-Mikrostrukturen in die rotierenden Mikrostrukturelektroden eingesetzt. Für die Herstellung dieser Arbeitselektroden wurde eine LIGA-basierte Technik ausgearbeitet.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden die möglichen Einflussparameter wie die Position der Probe im Schallfeld, die elektrische Leistung der Schallquelle und die Geometrie der Mikrostrukturen, variiert und der Grenzstrom als Maß für die Stofftransportrate aufgenommen. Als Ergebnis der durchgeführten Experimente wurden folgende Zusammenhänge festgestellt:

- Die Positionierung der Probe bezüglich der Schallquelle hat einen wesentlichen Einfluss auf die Stofftransportrate. Es besteht eine Korrelation zwischen den räumlichen Schalldruck- und Grenzstromverteilungen.
- Die Stofftransportrate hängt von der elektrischen Leistung der Megaschallquelle ab. Die Form dieser Abhängigkeit ist für die unterschiedlichen Strukturgeometrien unterschiedlich.
- Die Beschallung ruft eine lokale Erwärmung innerhalb der Mikrostrukturen hervor.
- Der Grad der gesamten Verbesserung des Stofftransportes hängt unter anderem von der Geometrie der Mikrostrukturen und deren Zusammensetzung ab.

Diese Ergebnisse werden im Folgenden mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen und daraus ein Modell zum Wirkmechanismus des Megaschalls abgeleitet.

Die Stofftransportrate bei megaschallunterstützten Prozessen in Mikrostrukturen wird durch zwei Effekte beeinflusst, durch die lokale Erwärmung und durch die Ausbildung der akustischen Mikroströmungen innerhalb der Strukturen. Der thermische Effekt trägt für alle Strukturtypen bei, während der Beitrag des hydrodynamischen Effektes stark von der Strukturgeometrie abhängt. Durch den thermischen Effekt ist die Vergrößerung der Stofftransportrate um bis zu 30 % möglich. Die Größe dieses Beitrages hängt von der Resisthöhe ab. Der hydrodynamische Effekt kann eine Zunahme der Stofftransportrate um ein Mehrfaches hervorrufen.

## Megasonic Supported Mass Transport in LIGA-Microstructures

### Abstract

The manufacturing of high microstructures with high aspect ratios is a relevant task of LIGA-technology. In order to minimise processing time of wet chemical process steps such as developing and electroforming, and to provide the highest microstructure quality, the mass transfer conditions should be investigated and optimised.

The aim of this work is to experimentally clarify the action mechanism of megasonics, in particular, its effect on mass transfer in LIGA-microstructures.

The electrochemical limiting current method is chosen as an investigation method. This method is characterised by the possibility of direct mass transfer rate measuring in-situ. For the practical realisation of this method a new megasonic cell was designed and constructed. Rotating recessed microstructure electrodes (RME) were used for mass transfer investigation. A new rotating microstructure electrode was designed using LIGA-microstructures. A LIGA-based manufacturing technique for fabrication of RMEs was developed.

In the experimental part of this work, possible influential parameters such as probe position in megasonic field, electrical power applied to megasonic transducer and microstructure geometry were varied and the limiting current as a measure of mass transfer rate was acquired. As a result of experiments carried out the following effects were observed:

- Probe positioning relative to megasonic transducer has a substantial influence on mass transfer rate. There is a correlation between the spatial distribution of the sound pressure and that of the limiting current.
- Mass transfer rate depends on electrical power applied to megasonic transducer. The form of this dependency is different for various structure geometries.
- Exposure to megasonic causes the local heating of microstructures.
- Degree of mass transfer improvement depends among other things on microstructure geometry and on their composition (material).

These results were compared with literature data and from this a model for action mechanism of megasonic was derived.

The mass transport rate of megasonic supported processes in microstructures is influenced by two effects, by local heating and by acoustic micro streaming formation within the microstructures. The thermal effect contributes for all structures, whereas the hydrodynamic effect is heavily dependent on structure geometry. The mass transfer rate enhancement due to thermal effects can reach 30 %. The amount of this contribution depends on resist thickness. The hydrodynamic effect can produce a multiple increase of mass transfer rate.



# INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Stofftransport in Mikrostrukturen .....	5
2.1	Grundlagen zu Stofftransportvorgängen in Mikrostrukturen .....	5
2.1.1	Komponenten der Prozessrate .....	5
2.1.2	Dimensionslose Darstellung des Stofftransportes .....	7
2.1.3	Stofftransportbedingungen in Mikrostrukturen .....	9
2.2	Stofftransportabhängige Prozesse in der LIGA-Technologie .....	12
2.2.1	Einführung in LIGA-Technologie.....	12
2.2.2	Entwicklung des bestrahlten Resistes .....	14
2.2.3	Elektrochemische Metallabscheidung (Galvanoformung) .....	16
2.3	Grundlagen zum Megaschalleinsatz für die Verbesserung von Stofftransport in Mikrostrukturen .....	20
2.3.1	Einige Grundbegriffe der Ultraschalltechnik .....	20
2.3.2	Wirkungsweise des Ultraschalls .....	25
3	Messung und Simulation des Stofftransportes in Mikrostrukturen .....	33
3.1	Übersicht einiger Methoden für Stofftransportuntersuchung .....	33
3.2	Stofftransportuntersuchung mit Hilfe der elektrochemischen Grenzstrommethode ...	36
3.2.1	Grundlagen der Grenzstrommethode .....	36
3.2.2	Ergebnisse der Stofftransportuntersuchung in beschallten Systemen .....	38
3.2.3	Stofftransportuntersuchung in Mikrostrukturen .....	39
3.3	Simulation des Stofftransportes in Mikrostrukturen im beschallten System .....	42
3.4	Motivation und Vorgehensweise für zukünftige Experimente .....	46
4	Experimenteller Ansatz .....	48
4.1	Anforderungen an den Messaufbau .....	48
4.2	Messaufbau .....	49
4.3	Durchführung der Untersuchungen in der Megaschallzelle .....	53
4.3.1	Charakterisierung des Megaschallfeldes mittels Hydrophon .....	53
4.3.2	Ermittlung des Grenzstromes an RDE.....	53
4.3.3	Ermittlung des Grenzstromes an RMEs .....	55
5	Experimente I: Herstellung und Test von rotierenden Mikrostrukturelektroden.....	57
5.1	Konstruktion der rotierenden Mikrostrukturelektroden .....	57
5.2	Herstellung von rotierenden Mikroelektroden .....	59
5.2.1	Substratvorbereitung .....	60
5.2.2	Beschichtung PMMA Resist .....	60
5.2.3	Bestrahlung.....	64
5.2.4	Entwicklung.....	65
5.2.5	Elektrochemische Goldabscheidung .....	66
5.2.6	Aufdampfen der Goldschicht .....	67
5.2.7	Isolierung der Seitenfläche von strukturierten RMEs.....	68
5.3	Qualitätsprüfung der hergestellten RMEs.....	68
5.3.1	Elektrochemisches Testverfahren .....	68
5.3.2	Kommentierte Beispiele der Messkurven .....	70

6	Experimente II: Megaschallunterstützter Stofftransport in Mikrostrukturen .....	73
6.1	Effekt der Positionierung einer Probe .....	73
6.1.1	Voruntersuchung: Schalldruckverteilung in Richtung der Z-Achse.....	73
6.1.2	Schalldruck- und Grenzstromprofile in X- und Y-Richtung .....	75
6.1.3	Abhängigkeit des normierten Grenzstromes an RMEs von dem Abstand zur Schallquelle .....	77
6.1.4	Abhängigkeit von der Position bezüglich der Richtung der Schallausbreitung ....	79
6.2	Temperatureffekte und Alterung der Elektroden.....	80
6.2.1	Lokale Erwärmung der Arbeitselektroden unter dem Megaschalleinfluss .....	80
6.2.2	Alterung der Elektroden .....	83
6.3	Einfluss der Schalleistung.....	85
6.4	Einfluss der Strukturgeometrie auf die Stofftransportrate .....	87
7	Diskussion .....	89
7.1	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	89
7.2	Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur .....	89
7.2.1	Räumliche Verteilung der Stofftransportrate.....	89
7.2.2	Einfluss der Schalleistung auf die Stofftransportrate .....	91
7.2.3	Einfluss der Geometrie von Mikrostrukturen.....	92
7.3	Modell zum Wirkmechanismus des Megaschalls .....	92
7.4	Übertragbarkeit des vorgeschlagenen Modells auf andere Systeme .....	94
7.5	Empfehlungen für Megaschallunterstützte Prozesse .....	95
8	Zusammenfassung und Ausblick .....	97
	Literatur .....	101
Anhang A	Formelzeichen und Abkürzungen .....	110
Anhang B	Einfluss der Schallausbreitungsrichtung bezüglich der beschallten Fläche ..	111

# 1 Einleitung

Das LIGA-Verfahren ermöglicht es, Mikrostrukturen mit der Strukturhöhe von mehreren hundert Mikrometern herzustellen, die beliebige laterale Geometrie mit Strukturdetails und Strukturgenauigkeiten im Submikrometerbereich aufweisen. Dieses am Institut für Mikrostrukturtechnik des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelte Verfahren beruht auf drei wesentlichen Prozessschritten: Röntgentiefen **L**ithographie, **G**alvanoformung von Metallen und **A**bformung der Teile in Kunststoff [BEC86]. Die ersten Buchstaben dieser Verfahrensschritte ergeben die Bezeichnung „LIGA“.

Im ersten Prozessschritt des LIGA-Verfahrens wird eine röntgenempfindliche Kunststoffschicht, die sich auf einem leitenden Substrat befindet, durch eine Maske bestrahlt. Das sich auf der Maske befindende Strukturmuster wird dadurch in den röntgenempfindlichen Kunststoff (Resist) exakt übertragen. Die bestrahlten Bereiche werden anschließend mit einem organischen Lösungsmittelgemisch (Entwickler) herausgelöst. In die dadurch entstandenen Kavitäten wird Metall abgeschieden. Die resultierende Metallstruktur wird als Form zur Abformung von Mikrostrukturen im Kunststoff eingesetzt.

Die Anwendung der Röntgenstrahlen aus dem Spektrum der Synchrotronstrahlung für die Lithographie ermöglicht die Herstellung hoher Strukturen mit parallelen Seitenwänden, hervorragender Seitenwandqualität und Detailauflösung im Submikrometerbereich. Die Qualität der hergestellten Strukturen und die Möglichkeit, bestimmte laterale Geometrien umzusetzen, sind nicht nur durch physikalische Effekte, sondern auch durch prozesstechnische Probleme begrenzt. Der diffusionsbegrenzte Stofftransport entlang der engen und tiefen Strukturen während der nasschemischen Prozessschritte stellt ein solches Problem dar. Deshalb ist beispielsweise die rückstandsfreie Entwicklung nicht zuverlässig gewährleistet. Die Resistrückstände führen zu Defekten bei der Galvanoformung. Bei sehr tiefen Mikrostrukturen sind auch sehr lange Entwicklungszeiten keine Garantie für die vollständige Entwicklung [ELK93].

Während der eigentlichen Galvanoformung kann der Stofftransport für die Strukturqualität eine ebenso wichtige Rolle spielen. Die Stofftransportbedingungen beeinflussen die Ausbildung der Konzentrationsprofile und folglich die Zusammensetzung und die Eigenschaften der abgeschiedenen Teile [LEY95], [WIN91].

Daher ist es sinnvoll, den Stofftransport während der nasschemischen Prozessschritte zu untersuchen und zu optimieren. Die verbesserten Stofftransportbedingungen kann man durch die Ultraschallunterstützung erreichen. In der Mikrotechnik benutzt man dafür den Hochfrequenzultraschall mit einer Frequenz von ca. 1 MHz, der auch Megaschall genannt wird. Der Megaschall wurde seit 1993 am Institut für Mikrostrukturtechnik des Forschungszentrums Karlsruhe in den Entwicklungsprozess integriert [ELK93]. Dabei wurde eine deutliche Verbesserung des Entwicklungsverhaltens durch den Einsatz von Megaschall erreicht. Beispielsweise konnten die Sacklöcher während derselben Entwicklungszeit um bis zu zwei Mal tiefer entwickelt werden.

In weiteren Arbeiten [ZAN98a], [MEY02] wurde die megaschallunterstützte Entwicklung mit dem Ziel der Abschätzung der Entwicklungszeit für zu prozessierende Proben untersucht. Das wichtigste Ergebnis dieser Experimente war, dass die Entwicklung in einem bestimmten Parameterfenster unabhängig von den lateralen Abmessungen verläuft. Dadurch konnten die zu entwickelnden Proben gleichmäßiger und schneller prozessiert werden. Dies kann auch wirtschaftliche Vorteile für die Kommerzialisierung des LIGA-Verfahrens bringen.

Bei den vorherigen Untersuchungen wurden die möglichen Perspektiven für die Megaschallunterstützung während der Entwicklung gezeigt. Die folgenden Fragen zum Wirkmechanismus des Megaschalls und zu seiner Anwendung konnten aber bisher nicht beantwortet werden:

- welche Mechanismen sind für die Abhängigkeit der Abtragsrate von der lateralen Geometrie verantwortlich?
- wie empfindlich sind die beobachteten Effekte gegenüber der Position der Probe bezüglich der Schallquelle?
- warum zeigen die Strukturen gleicher Art auf dem selbem Substrat bemerkbare Unterschiede in der Entwicklungstiefe?
- kann der Einsatz von Megaschall auch für die Galvanoformung nützlich sein?

Die Antwort auf diese Fragen können weitere Untersuchungen zum megaschallunterstützten Stofftransport in Mikrostrukturen geben.

Ziel dieser Arbeit ist, den Wirkmechanismus des Megaschalls auf den Stofftransport vor allem in Strukturen mit hohem Aspektverhältnis aufzuklären. Eine der Aufgaben dieser Arbeit ist die Entwicklung eines experimentellen Aufbaus, der es erlaubt, die Effekte bei dem megaschallunterstützten Stofftransport zu untersuchen. Die Untersuchungen sollten zu einem Modell führen, das insbesondere den Einfluss des Megaschalls auf die Entwicklung nach dem Bestrahlen und bei der Metallabscheidung erklärt.

Als Untersuchungsmethode wurde in dieser Arbeit eine elektrochemische Grenzstrommethode gewählt [SEL81]. Auf Grund der direkten Proportionalität des Stromes zum Stoffstrom der an einer Elektrodenfläche verbrauchten Ionen ist es möglich, die Messungen in situ zu gestalten. Für die Stofftransportuntersuchung unter dem Einfluss von Megaschall wurde eine elektrochemische Zelle mit einer darin integrierten Ultraschallquelle, mit der Frequenz von 1 MHz, konzipiert. Für die Stofftransportuntersuchung in den Mikrostrukturen wurden spezielle zurückgesetzte und rotierende Mikrostrukturelektroden [LEY95] eingesetzt. Um die Effekte der Positionierung der Probe bezüglich der Schallquelle zu klären, wurde auch die Untersuchung des Schallfeldes in der Zelle durchgeführt.

In dieser Arbeit wurden neue rotierende Mikrostrukturelektroden mit LIGA-Mikrostrukturen entwickelt. Für die Herstellung dieser Arbeitselektroden wurde eine LIGA-basierte Technik entworfen und optimiert.

Die Arbeit ist in 8 Kapitel gegliedert. Nach der Einleitung (Kapitel 1) kommt eine grundlegende Einführung in das Thema der Dissertation – Stofftransport in Mikrostrukturen (Kapitel 2). In diesem Kapitel werden die Stofftransportvorhänge in Mikrostrukturen allgemein

betrachtet. Die Grundlagen zum Stofftransport in den Fertigungsprozessen und zum ultraschallunterstützten Stofftransport werden gegeben.

In Kapitel 3 wird eine Übersicht über einige Methoden zur Untersuchung des Stofftransportes vorgestellt. Die Grenzstrommethode und die rechnerische Untersuchung, die sich für die spezielle Aufgabestellung dieser Arbeit gut eignen, werden anschließend detaillierter betrachtet. Die mit diesen Methoden bisher erzielten Ergebnisse und die daraus entwickelten Modelle aus Literatur werden zusammengefasst.

Die Kapitel von 4 bis 6 widmen sich dem experimentellen Teil der Arbeit. Der Versuchsaufbau und die Messabläufe werden im Kapitel 4 beschrieben. Im Kapitel 5 wird die Entwicklung der Herstellungstechnik und ein Verfahren zum Qualitätstest für die rotierende Mikrostrukturelektroden vorgestellt. Die Ergebnisse der Stofftransportuntersuchungen in Mikrostrukturen unter dem Megaschalleinfluss findet man im Kapitel 6. Die Einflüsse der Positionierung einer Probe, der lokalen Erwärmung, der eingetragenen Schallleistung und der Strukturgeometrie auf die Stofftransportrate sind darin geschildert.

Nach dem Experimententeil folgt eine umfassende Diskussion der gewonnenen Ergebnisse (Kapitel 7). Sie werden im Vergleich mit der Literatur diskutiert. Ein Model zum Wirkmechanismus des Megaschalls und dessen mögliche Übertragbarkeit auf Fertigungsprozesse werden erörtert. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einigen Empfehlungen zur praktischen Durchführung von megaschallunterstützten Prozessen.

Abschließend wird diese Arbeit zusammengefasst und darauf aufbauend ein Ausblick auf die weitere Entwicklung des Models zum megaschallunterstützten Stofftransport gegeben.

Für die Verständlichkeit und Nachvollziehbarkeit der Arbeit wurden oft in Publikationen verwendete Begriffe in Englisch (*kursiv in Klammern*) gegeben.



## 2 Stofftransport in Mikrostrukturen

Dieses Kapitel ist als eine Einführung in die Problemstellung der Dissertation gedacht. Zunächst (Abschnitt 2.1) werden die Stofftransportvorgänge in Mikrostrukturen allgemein behandelt. Es werden Fragen wie die Rolle des Stofftransportes in der gesamten Prozess- oder Reaktionsrate, die dimensionslose Darstellung des Stofftransportes und seine Besonderheiten für die Mikrostrukturen aufgezeigt. Im zweiten Unterkapitel werden die stofftransportabhängigen Fertigungsprozesse der LIGA-Technik dargestellt. Dabei wird die Motivation für diese Arbeit angesprochen und deren aktuellen Aufgaben werden gezeigt. Das letzte Unterkapitel widmet sich dem Megaschall und seiner Wirkungsweise, die diesen Einsatz für Verbesserung des Stofftransportes in den Mikrostrukturen berechtigt.

### 2.1 Grundlagen zu Stofftransportvorgängen in Mikrostrukturen

#### 2.1.1 Komponenten der Prozessrate

Als Ziel einer Untersuchung und Optimierung von Fertigungsprozessen in der Mikrostrukturtechnik wird eine Kompromiss zwischen kurzen Prozesszeiten und einer reproduzierbarer Strukturqualität gesehen. Wenn man einen chemischen Fertigungsprozess betrachtet, so hängt die Prozessrate mit der chemischen Reaktionsrate zusammen. Die chemische Reaktionsrate bedeutet, wie viel Stoff pro Zeiteinheit chemisch umgewandelt wird. Das Begriff „umgewandelt“ bedeutet für unterschiedliche Prozesse etwas anderes: Für die Galvanoformung, zum Beispiel, „abgeschieden“ und für den Entwicklungsprozess – „aufgelöst“. Diese Prozesse stellen aus chemischer Sicht heterogene Reaktionen dar, da die chemische Umwandlung (Auflösung oder Abscheidung) an der Phasengrenze geschieht. Heterogene Reaktionen zeichnen sich durch Komplexität und Mehrstufigkeit aus. Eine heterogene Reaktion besteht mindestens aus drei aufeinander folgenden Schritten:

1. Transport der reagierenden Stoffe zur Phasengrenze – Reaktionsfläche,
2. Chemische Umwandlung,
3. Abtransport der Reaktionsprodukte von der Reaktionsfläche.

Die gesamte Prozessrate wird durch den langsamsten Schritt definiert. In diesem Fall sagt man, dass dieser Schritt der Prozess kontrolliert. Verläuft die chemische Umwandlung am langsamsten, ist der Prozess kinetisch kontrolliert. Wenn die Transportprozesse am langsamsten ablaufen, ist der Prozess stofftransportkontrolliert, was auch diffusionskontrolliert genannt wird. Eine schnelle qualitative Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten kann die folgende Prüfung liefern: Hängt die Prozessgeschwindigkeit von der Konvektion ab, so spielen bei den gegebenen Bedingungen die Stofftransportprozesse eine entscheidende Rolle.

Der Transport von reagierenden Substanzen kann durch drei Mechanismen erfolgen: Diffusion, Migration und Konvektion. Diesen Vorgang für eine Substanz kann man mit der folgenden Gleichung erfassen:

$$N_i = A(-D \text{grad} C - nuFC \text{grad} \varphi + Cu_b), \quad (2.1)$$

wo  $N_i$ : Stoffstrom der  $i$ -ten Substanz durch die Fläche  $A$ ,  $D$ : Diffusionskoeffizient,  $C$ : Konzentration,  $u_b$ : Strömungsgeschwindigkeit der Lösung, für die Substanzen in Form eines

Ionen:  $n$ : Anzahl der übertragenen Ladungen,  $u$ : Ionenmobilität,  $F$ : Faradaykonstante,  $\text{grad } \varphi$ : elektrisches Feld.

Der Hauptmechanismus des Stofftransportes ist die Diffusion, das heißt die Bewegung der Stoffteilchen unter der Wirkung des Konzentrationsgradienten. Wenn an einer Oberfläche eine chemische Reaktion stattfindet, nimmt die Konzentration der Ausgangssubstanzen ab und der Reaktionsprodukten zu. Es entstehen Konzentrationsunterschiede, die zur Diffusion der reagierenden Stoffe aus der Lösung und den Reaktionsprodukten in die Lösung hinein führen.

Bei der elektrochemischen Abscheidung werden die abscheidende Ionen an der Phasengrenze verbraucht (Abb. 2-1, links): ihre Konzentration hat an der Reaktionsfläche ihr Minimum  $C_0$  und im Lösungsinernen ihr Maximum  $C_\infty = C_b$ . Die Konzentrationsänderung von  $C_0$  bis zu  $C_\infty$  stellt sich innerhalb der Diffusionsgrenzschicht ein.

Im Falle einer Auflösung diffundiert das Lösemittel in den aufzulösenden Stoff; löst ihn auf und die aufgelöste Spezies diffundieren ins Lösungsinerne (Abb. 2-1, rechts). Die Konzentration der aufgelösten Spezies in der Lösung hat an der Phasengrenze ihren maximalen Wert  $C_0$  und im Lösungsinernen ist die Konzentration dieses Stoffes  $C_\infty = 0$ .

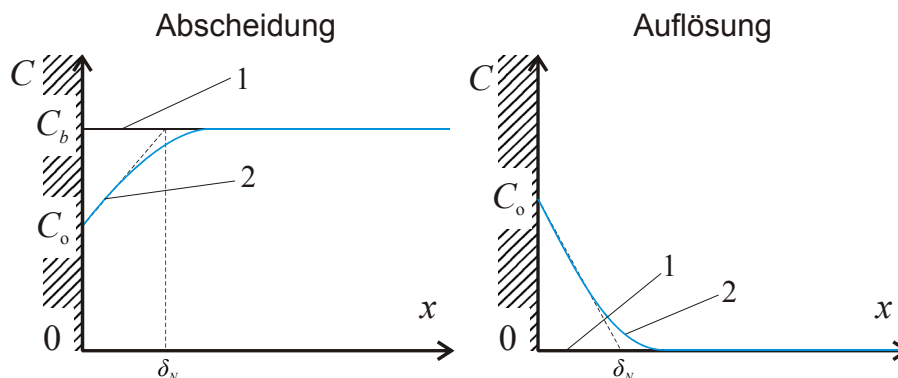


Abb. 2-1 Ausbildung der Konzentrationsprofile bei der Auflösungs- und der Abscheidereaktion. Bezeichnungen: 1 - Gerade  $C = C_\infty$ , 2 – Konzentrationsprofil  $C(x)$ . Die Änderung der Konzentration findet in einer der Phasengrenze anliegenden Schicht einer Dicke von der ca.  $\delta_N$  statt.  $\delta_N$  ist die Nernstsche Diffusionsschicht, die durch den Schnitt der Tangente im linearen Bereich an das Konzentrationsprofil mit der Geraden  $C = C_\infty$  definiert ist.

Der Stofffluss über die Diffusion  $N_{diff}$  durch eine Reaktionsfläche  $A$  ist durch das Ficksche Gesetz definiert:

$$N_{diff} = AD \frac{\partial C}{\partial x} \approx AD \frac{C_\infty - C_0}{\delta_N} \quad (2.2)$$

Da sich bei einer heterogenen Reaktion immer ein Konzentrationsgradient ausbildet, wird die Diffusion immer beobachtet, während andere Stofftransportmechanismen sich zum Diffusionsprozess addieren oder gar abwesend sein können. Deshalb wird oft für die Bezeichnung der stofftransportkontrollierten Prozesse das Begriff „diffusionskontrolliert“ verwendet.



Der zweite Stofftransportmechanismus ist Migration, welche man als Wanderung geladener Teilchen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes versteht. Dieser Stofftransportmechanismus ist bei elektrochemischen Prozessen zu berücksichtigen. In der ersten Annäherung (mit Ausschluss z.B. von der Mitbewegung der polaren Moleküle als Bestandteil der Solvathülle) werden neutrale Spezies durch diesen Mechanismus nicht beeinflusst. Bei dem Überschuss an Leitsalz, einem inerten Elektrolyten, der an der Oberflächenreaktion nicht teilnimmt, aber gut leitend ist, kann der Ohmsche Potentialabfall in der Lösung minimiert werden. Dadurch wird die Migration eliminiert.

Der dritte Stofftransportmechanismus ist Konvektion, der Transport mit dem Fluss bewegter Flüssigkeit. Man unterscheidet zwischen natürlicher und erzwungener Konvektion. Die natürliche Konvektion entsteht wegen der Dichteunterschiede, die sich als Folge der Konzentrationsänderung vor der Reaktionsfläche oder eines Temperaturgradienten ausbilden können. Erzwungene Konvektion wird durch eine künstliche Durchmischung der Lösung, beispielsweise Rühren, Bewegung des Substrates oder Ultraschalleintrag, hervorgerufen. Der Stofftransporttyp bei gleichzeitig vorhandenen Diffusion und Konvektion wird konvektive Diffusion genannt. Sie kann formell durch hydrodynamische Navier-Stockes-Gleichungen und Diffusionsgleichungen beschrieben werden.

Vereinfacht kann man den Einfluss der Konvektion auf den gesamten Stofftransportprozess wie folgt beschreiben: Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung nimmt während der Konvektion in Richtung der Reaktionsfläche bis auf Null ab. Die an die Phasengrenze anliegende Schicht  $\delta_{Pr}$ , in der die Strömungsgeschwindigkeit abnimmt, wird als hydrodynamische oder Prandtl'sche Grenzschicht bezeichnet. Die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke hängt mit der Dicke der hydrodynamischen (Prandtl'schen) Schicht zusammen [VIE53]:

$$\delta_N = \delta_{Pr} Sc^{-\frac{1}{3}} \quad (2.3)$$

mit  $Sc = v/D$ : Schmidt-Zahl (wird unten in (2.10) eingeführt),  $v$ : kinematische Viskosität. Für wässrige Lösungen, wie zum Beispiel Elektrolyte, gilt:

$$Sc = 1000 \text{ und damit } \delta_N = \frac{1}{10} \delta_{Pr} \quad (2.4)$$

Somit wird der Diffusionsprozess durch Konvektion deutlich beeinflusst, indem die Diffusionsgrenzschicht abnimmt.

### 2.1.2 Dimensionslose Darstellung des Stofftransportes

Bei der Beschreibung des Stofftransportes in Mikrostrukturen ist die komplexe geometrische Anordnung der zu untersuchenden Grenzflächen zu beachten. In diesen Fällen sind die Differentialgleichungen für konvektive Diffusion analytisch nicht lösbar. Für die Beschreibung der Stofftransportprozesse werden dimensionslose Gleichungen aus der Ähnlichkeitstheorie eingesetzt. Solche Gleichungen sind empirisch und entsprechen einer allgemeinen Lösung des Stofftransportproblems, die auch analytische Lösungen als Spezialfälle beinhaltet.

Ein Beispiel dafür ist das Nusseltsche Potenzgesetz, das für die Beschreibung des Stofftransportes benutzt wird [LEY95]:

$$Sh = a Sc^b Re^c, \quad (2.5)$$

die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  werden experimentell bestimmt.

Die Sherwood-Zahl  $Sh$  beschreibt das Verhältnis von effektivem Stofftransport zum Stofftransport durch Diffusion. Die allgemeine Definition der Sherwood-Zahl ist:

$$Sh = \frac{kL}{D} \quad (2.6)$$

mit  $L$  - charakteristische Länge,  $D$  – Diffusionskoeffizient und  $k$  – Stofftransportkoeffizient:

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (2.7)$$

$\delta$  entspricht hier der tatsächlichen Diffusionslänge. Somit kann man die Sherwoodzahl als ein Verhältnis der charakteristischen Länge zur tatsächlichen Diffusionslänge darstellen:

$$Sh = \frac{L}{\delta}. \quad (2.8)$$

Die Reynolds-Zahl  $Re$  definiert man über die charakteristische Strömungsgeschwindigkeit  $u$ , die charakteristische Länge  $L$  und die kinematische Viskosität  $\nu$ :

$$Re = \frac{uL}{\nu}. \quad (2.9)$$

Die Reynolds-Zahl charakterisiert ein Verhältnis von Trägheitskraft zu Reibungskraft. Ihr Betrag weist auf die Strömungsart konvektiv oder laminar hin.

Die Schmidt-Zahl ( $Sc$ ) zeigt das Verhältnis von Impulstransport zum Stofftransport durch Diffusion. Sie wird durch ein Verhältnis der Viskosität zum Diffusionskoeffizient definiert:

$$Sc = \frac{\nu}{D}. \quad (2.10)$$

Die Ergebnisse von Stofftransportuntersuchungen oder Simulationen werden oft in Form einer doppelt logarithmischen Auftragung von Sherwood-Zahl gegen Reynolds-Zahl [LEY95] oder Sherwood-Zahl gegen Peclet-Zahl [GRI02], [NIL03] dargestellt werden. Dadurch wird das Verhältnis (2.5) überprüft und die Parameter  $b$  und  $c$  bestimmt.

Peclet-Zahl ist ein Produkt der Reynolds- und der Schmidt-Zahl:

$$Pe = Re Sc \quad (2.11)$$

Peclet-Zahl  $Pe$  charakterisiert das Verhältnis zwischen konvektiven und diffusiven Komponenten des Stofftransportes. Diese Zahl ist durch Geschwindigkeit, charakteristische Länge und Diffusionskoeffizient definiert:

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (2.12)$$

Die Einzelfaktoren, wie Geschwindigkeit und charakteristische Länge sind für jedes System unterschiedlich. In der Literatur werden unterschiedliche Methoden zur Berechnung dieser Zahlen eingesetzt. Die praktischen Beispiele von diesen Systemen (Entwicklung der Mikrostrukturen oder elektrochemische Vorgänge an Mikroelektroden in ruhender Lösung oder mit der Rühren, oder Megaschallagitation) und zugehörige dimensionslosen Modelle werden im Kapitel 3 genauer betrachtet.

### 2.1.3 Stofftransportbedingungen in Mikrostrukturen

Für den Stofftransport im Mikrostrukturen während der nasschemischen Fertigungsprozesse sind sowohl die Geometrie einer Mikrostruktur als auch die Prozessbedingungen entscheidend. Unter Prozessbedingungen versteht man in diesem Fall:

- die Eigenschaften der eingesetzten Stoffe: Viskosität, Dichte, Diffusionskoeffizient usw.
- physikalische Parameter, wie beispielsweise Temperatur oder Druck,
- Anwesenheit und Art der Agitation: durch Rühren oder Ultraschall.

In diesem Kapitel werden hauptsächlich der Einflüsse der Geometrie und der Agitation betrachtet.

Den Kenngrößen einer Mikrostruktur in der zweidimensionalen Betrachtung sind die Strukturbreite  $w$  bzw.  $d$ , die Strukturhöhe  $h$  und ein Verhältnis dieser Parameter – das Aspektverhältnis  $h/d$  bzw.  $h/w$ .

Bei größeren Strukturbreiten kann eine Durchmischung innerhalb der Kavitäten durch die erzwungene Konvektion erfolgen. Der Einfluss von Konvektion auf den Stofftransport in Mikrostruktur einer bestimmten Geometrie hängt von der Dicke der hydrodynamischen Grenzschicht ab. Die Form der hydrodynamischen Grenzschicht für die Strömung entlang einer Wand kann man durch folgenden Proportionalitäten [SCH68] abschätzen

$$\delta_{Pr} \propto \sqrt{x} \text{ und } \delta_{Pr} \propto \frac{1}{\sqrt{Re}}, \quad (2.13)$$

mit  $x$ : Abstand zum vorderen Rand der Wand,  $Re$ : Reynoldszahl. Wenn man eine Vertiefung zweidimensional betrachtet, bedeutet dies, dass die Wandgrenzschichten ab einer bestimmten Tiefe  $x_{kr}$  ineinander hinein wachsen (siehe Abb. 2-2). Die äußere Strömung dringt nur bis zu dieser Tiefe ein. Sollte die Breite einer Vertiefung kleiner als  $2\delta_{Pr}(x_{kr})$  sein, so dringt die Strömung so gut wie nicht ein.

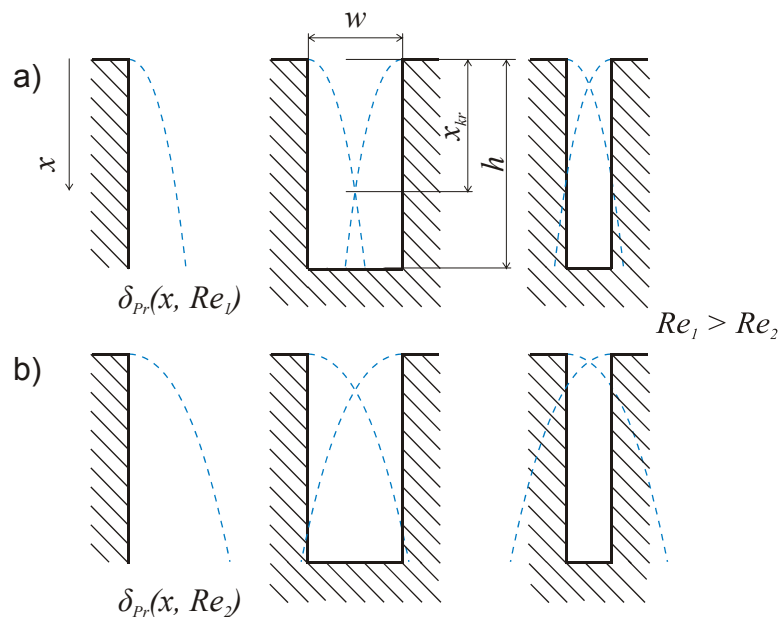


Abb. 2-2 Ausbildung der hydrodynamischen Grenzschicht für unterschiedliche Strukturen (von links nach rechts): an der Wand, bei breiteren und engeren Vertiefungen. Bilder a) und b) veranschaulichen den Einfluss von Reynoldszahl

Innerhalb der Vertiefung nach der  $x_{kr}$  bilden sich innere Wirbelströmungen aus, Abb. 2-3.

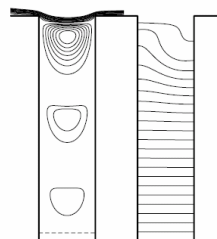


Abb. 2-3 Berechnete Strömungslinien und Konzentrationsisoplethen für die erzwungene Konvektion durch die seitliche Anströmung einer Vertiefung. Die gleichmäßigen Isoplethen zeigen rein diffusiven Transport an (Abbildung aus [GRI98]).

Wie schon gezeigt, wird der Beitrag der Konvektion mit der abnehmenden Strukturbreite immer geringer, da die Nernstsche Diffusionsschichtdicke durch die Zunahme der hydrodynamischen Grenzschicht (Gleichung (2.3)) wächst. Bei sehr kleinen Strukturbreiten dringt die Strömung nicht mehr in die Strukturen ein und der Stofftransport wird dann ausschließlich durch Diffusion bestimmt. In diesem Fall gilt

$$\delta_N \approx h. \quad (2.14)$$

Anderes ausgedrückt heißt es, durch das Anbringen von Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis auf einer Oberfläche erhält man eine zusätzliche Erhöhung der Diffusionsschichtdicke.

Für mehrere Mikrostrukturen auf einem Substrat, kann man diesen Zusammenhang schematisch, wie in Abb. 2-4 gezeigt, erfassen. Dieses Schema veranschaulicht, dass in den Mikrostrukturen lokal sehr unterschiedliche Strömungsbedingungen vorliegen können. Für

die nasschemischen Fertigungsprozesse bedeutet dies, dass sich lokal auch unterschiedliche Abtrags- beziehungsweise Abscheidungsraten einstellen. Dies ist eine der Ursachen für ungleichmäßige Qualität der Strukturen innerhalb eines Substrats (genauere Beschreibung für die Fertigungsprozesse siehe im Kapitel 2.2).

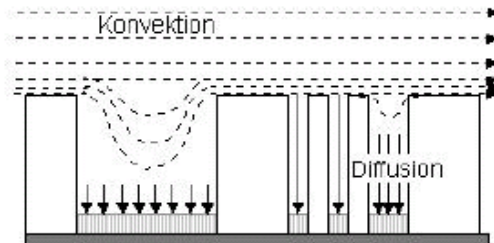


Abb. 2-4 Schematische Darstellung der Stofftransportbedingungen in Mikrostrukturen mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen [LEY95].

Bei dem megaschallunterstützten Stofftransport kann man theoretisch eine gleichmäßigere Verteilung der Transportrate an einem Substrat erreichen. Dabei werden die hydrodynamische wie auch Nernstsche Grenzschichtdicke durch die akustischen Strömungen drastisch reduziert, so dass sie um mehr als das zehnfache kleiner als die laterale Abmessungen einer Mikrostruktur werden können [NIL00]. Die Ausbildung von akustischen Strömungen innerhalb einer Mikrovertiefung kann man sich bei der Megaschallunterstützung folgendermaßen vorstellen: Die Strömung geht entlang der Strukturwand in die Vertiefung hinein und strömt in der Mitte der Kavität hinaus. Der Fluss in der Mitte ändert sich nicht mit dem Abstand zur Oberfläche und sieht wie im Abb. 2-5 aus.

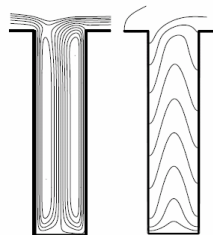


Abb. 2-5 Berechnete Strömungslinien und Konzentrationsisoplethen für die erzwungene Konvektion durch die Megaschallagitation. Isoplethen sind wegen des Abstroms entlang der Strukturwand nach unten gebogen. Die Isoplethen in der Nähe des Strukturbodens zeigen einen starken Einfluss des Diffusionsflusses im unteren Bereich an [NIL00].

Mit zunehmendem Aspektverhältnis bleibt die Strömung gleich, aber sie wird entlang des mittleren Bereichs gestreckt. Die Wendungsbereich am Boden bleibt unbeeinflusst [NIL00]. Wie gezeigt bildet sich die Strömung in diesem Fall unabhängig von der Aspektverhältnis aus: die Transportrate wird also nicht nur vergrößert, sondern wird auch über die Substratfläche gleichmäßig verteilt.

## 2.2 Stofftransportabhängige Prozesse in der LIGA-Technologie

### 2.2.1 Einführung in LIGA-Technologie

Die LIGA-Technik ist im Kernforschungszentrum (heutiges Forschungszentrum) Karlsruhe entwickelt worden [BEC86]. Diese Technik wird weltweit für Forschungs- und Industierzwecke angewandt [WAL06]. LIGA-Bauteile können aus unterschiedlichen Materialien, wie Polymeren, Metall und Keramik, angefertigt werden. Die LIGA-Technologie ermöglicht die Herstellung von Mikrostrukturen mit nahezu beliebiger lateraler Geometrie, strukturellen Details im Mikrometerbereich und Strukturhöhen bis zu mehreren Hundert Mikrometer.

Die LIGA-Technologie besteht aus drei wesentlichen Prozessschritten, die dieser Technologie ihren Namen geben. Das sind **L**ithographie, **G**alvanoformung von Metallen und **A**bformung der Teile in Kunststoff. Der Prozess ist auf der Abb. 2-6 schematisch dargestellt [MEN97].

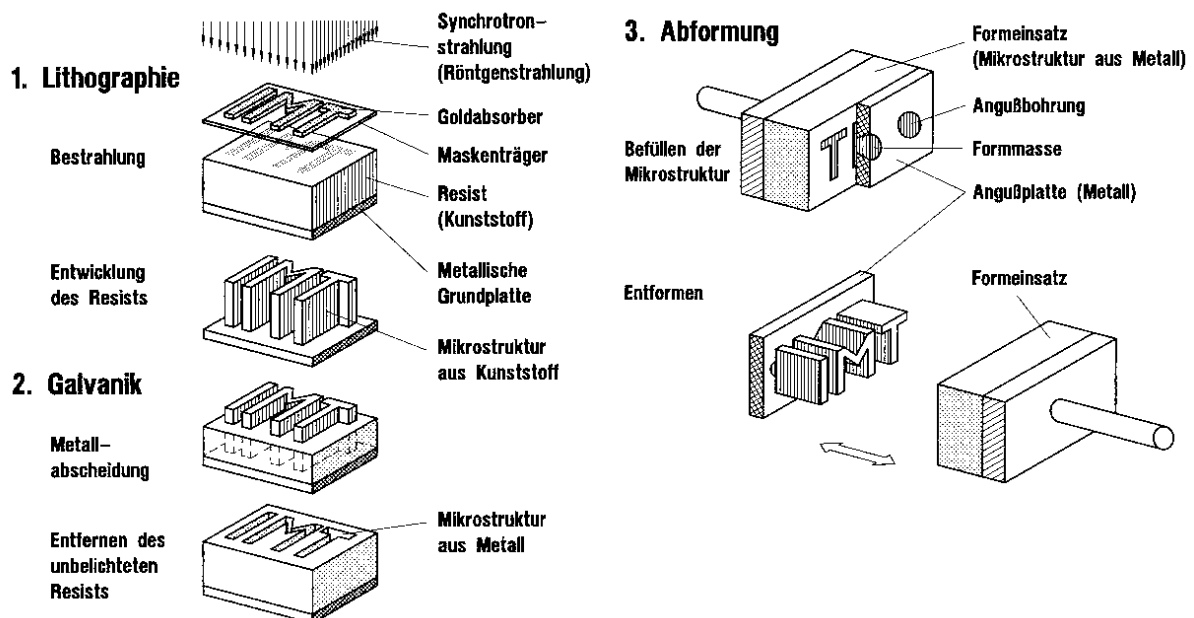


Abb. 2-6: Die wesentliche Prozessschritte des LIGA Verfahrens [MEN97]

Ursprünglich wurde der Lithographieprozess in der LIGA-Technologie mittels einer hochenergetischen und hochkollimierten Röntgenstrahlung am Synchrotron durchgeführt. Diese Strahlungsart durchdringt fast ohne Streuung Polymerschichten von mehreren Hunderten Mikrometern und dadurch wird die Herstellung von Mikrokomponenten mit scharfen Kanten und glatten vertikalen Seitenwänden möglich. Dank der hohen Auflösung der Röntgenlithographie durch die kurze Wellenlänge der Röntgenstrahlung sind Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis herstellbar. Mit der Entwicklung des SU-8 Resists mit spezifischen optischen Eigenschaften wurde die Erweiterung der LIGA-Technik auf die UV-Lithographie möglich (UV-LIGA).

Eine Variante der LIGA-Technik ist „Direkt-LIGA“. Bei der „Direkt-LIGA“ [MEY05] findet keine Abformung statt, sondern es werden die galvanisch geformten Metallteile direkt genutzt. Somit ist diese Technik zur direkten Herstellung von Metallteilen anwendbar.

Im Lithographieschritt (Abb. 2-6) wird die auf einer Maske abgebildete Struktur während der Bestrahlung in strahlungsempfindliches Polymer (Resist), das auf einem leitenden Substrat aufgebracht ist, übertragen. Das bestrahlte Bereich des Resists wird strahlenchemisch verändert. Beim Positivresist wird das bestrahlte Bereich in einem speziellen Entwickler löslich. Negativresist wird im bestrahlten Bereich unlöslich. Zur Herstellung von Strukturen mit hohem Aspektverhältnis wird der positive Resist PMMA eingesetzt. Die Bestrahlung erfolgt am Synchrotron. Die Bestrahlung bewirkt im PMMA Polymerkettenbrüche. Das Molekulargewicht des Resists hängt von der abgelagerten Dosis  $D$  ab:

$$\frac{1}{M_{N,D}} - \frac{1}{M_{N,0}} = \frac{G(s)D}{100 N_A} \quad (2.15)$$

mit  $M_{N,0}$ : zahlenmittleres Molekulargewicht (g/mol) des unbestrahlten Polymers,  $M_{N,D}$ : mittleres Molekulargewicht (g/mol) des mit der Dosis  $D$  (eV/g) bestrahlten Polymers,  $G(s)$ : Anzahl der Hauptkettenbrüche pro 100 eV absorbierter Strahlungsgenergie,  $N_A$ : Avogadro-Zahl. Die bestrahlten, niedermolekularen Regionen werden im organischen Entwickler selektiv löslich. Der Standardentwickler für PMMA in der Röntgentiefenlithographie ist der nach seinen Entdeckern Glashauser und Ghica genannte GG-Entwickler[GHI82]. Dieser Entwickler setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Der GG-Entwickler zeichnet sich durch hohe Selektivität aus und ermöglicht wegen des hohen Kontrastes die Herstellung von hochqualitativen Mikrostrukturen.

Nach der selektiven Herauslösung der bestrahlten Regionen, in der Mikrotechnik als Entwicklung bezeichnet, entstehen im PMMA Vertiefungen, in die anschließend Metalle (Kupfer, Gold, Nickel und Legierungen) elektrochemisch abgeschieden werden können. Die galvanisch angefertigten metallischen Strukturen können direkt genutzt werden oder als Formeinsätze für kostengünstige Massenproduktion der Polymerteile dienen. Dabei ist es möglich, unterschiedlichste Polymere, wie zum Beispiel PMMA (Polymethylmethacrylat), POM (Polyoxymethylen), PEEK (Polyetheretherketon), PVDF (Polyvinylidenfluorid), PSU (Polysulfon), PC (Polycarbonat), einzusetzen. Entformte Mikrostrukturen kann man als fertiges Produkt betrachten, aber auch als eine Form für weitere Metallabscheidung oder für die Fertigung von keramischen Bauteilen.

Nasschemische Fertigungsprozesse, wie Entwicklung des bestrahlten Resists und Galvanoformung, erfordern bei der Herstellung von hohen Strukturen mit großen Aspektverhältnis einen erheblichen Zeitaufwand. Eine der Optimierungsaufgaben ist die Dauer zeitaufwändiger Fertigungsprozesse zu reduzieren und die Qualität der Strukturen dabei zu erhalten.

Im Entwicklungsprozess erreicht man das durch Megaschallunterstützung [ELK94], [ZAN98a]. Dabei werden die Stofftransportprozesse gefördert. Dank des optimierten Stofftransports wurde nicht nur die Entwicklungszeit positiv beeinflusst, sondern auch die Strukturqualität (wegen der vollständigen Entfernung von Resistresten). Der Einsatz von Megaschall könnte für die Metallabscheidung auch diese Vorteile bringen.

Die Kenntnisse über den Ablauf von nasschemischen Prozessschritten helfen, ein Verständnis darüber zu entwickeln, an welchen Stellen der Einfluss des Megaschalls eine

Verbesserung bringen kann. Deshalb wird zunächst der Ablauf von nasschemischen Prozessen betrachtet.

### 2.2.2 Entwicklung des bestrahlten Resistes

Während der Entwicklung werden selektiv die bestrahlten, niedermolekularen Polymerketten gelöst und es findet ein Materialabtrag statt. Die hochmolekularen Bereiche werden von dem GG-Entwickler nicht angegriffen, weil er in diese Bereiche sehr schlecht eindringen kann [ZAN98a]. Der Abtrag in nicht bestrahlten Bereichen (auch Dunkelabtrag genannt) ist vernachlässigbar klein.

Einige physikalische Effekte, wie Strahldivergenz, Strahlbeugung an der Absorberkante, Bildung der Fotoelektronen im Resist und an der Substratoberfläche, Fluoreszenzstrahlung aus der Maskenmembran, können aber dazu führen, dass auch abgeschattete Bereiche durch Strahlung beschädigt werden. Die Folge dieser Effekte ist ein unerwünschter Abtrag, der zum Qualitätsverlust der Mikrostrukturen führt. Darunter versteht man die Verrundung der Oberkanten, verschlechterte Haftung des Resists, Abweichung der Seitenwände von der Senkrechten [MEN97].

Bei einer optimalen Entwicklungszeit ist der Dunkelabtrag vernachlässigbar klein und gute Stukturqualität ist gewährleistet. Sollte die Entwicklung zu lange dauern, werden die beschädigten Bereiche jedoch angegriffen. Wenn für die Entwicklung nicht ausreichend Zeit genommen wird, werden die Strukturen unterentwickelt. Praktisch heißt es, die leitfähige Substratoberfläche wird nicht frei beziehungsweise nicht vollständig frei liegen und die Galvanoformung kann nicht richtig gestartet werden.

Bei der LIGA-Technologie müssen oft komplexe Strukturen hergestellt werden, so dass sich auf einem Substrat einzelne Strukturelemente von unterschiedlicher lateraler Geometrie und Aspektverhältnis befinden. Sie lassen sich unterschiedlich schnell entwickeln: Bei derselben Entwicklungszeit können Strukturelemente mit kleinem Aspektverhältnis vollständig entwickelt sein, während die mit großem Aspektverhältnis noch nicht durchentwickelt sind. In der Zeit, die für die vollständige Entwicklung der Strukturelemente mit großem Aspektverhältnis notwendig ist, kann bei den übrigen Strukturelementen Dunkelabtrag stattfinden. Die Ziele der Entwicklungsoptimierung sind daher die Verkürzung der gesamten Entwicklungsdauer und die Minderung des Unterschieds zwischen Entwicklungszeiten für Strukturelemente mit großem und kleinem Aspektverhältnis. Somit kann die Qualität der Strukturen wesentlich verbessert werden.

Der Abtragvorgang während der Entwicklung stellt eine Polymerauflösung in einem Lösungsmittel dar. Dies ist ein komplexer Prozess, der in der Literatur [UEB62], [ZAN98a], detailliert beschrieben ist. Nachdem das Polymer im Entwickler eingetaucht wird, bleiben beide anfangs unvermischt. Mit der Zeit diffundieren die Entwicklermoleküle in das Polymer und solvatisieren die Polymermoleküle: es bildet sich eine Gelschicht aus. Es können also drei Bereiche räumlich unterschieden werden, die sich durch sprunghafte Änderung der Polymerkonzentration an der Phasengrenze eindeutig trennen lassen: das reine Polymer, in das noch keine Entwicklermoleküle eingedrungen haben, die Gelschicht und die Entwicklerlösung.



An der Phasengrenze „Gelschicht/Entwickler“ gehen die solvatisierten Polymermoleküle in die Lösung über. Hier findet der eigentliche Materialabtrag statt. Durch den Materialabtrag verschiebt sich mit der Zeit diese die Phasengrenze in Richtung des Polymers. Diesem Prozess entspricht die Abtragsrate  $R$ . Die zweite Phasengrenze „Polymer/Gelschicht“ verschiebt sich gleichzeitig ins Polymerinnere mit der Rate  $R^*$ . Sind beide Raten gleich, so hat die Gelschicht während des Entwicklungsprozess eine konstante Dicke.

Die gesamte Prozessrate bei der Entwicklung ist über zwei Komponenten definiert: die Lösungsrate (entspricht der Solvatisierung und dem Übergang der Polymermoleküle) und die Stofftransportrate (entspricht der Diffusion im Entwickler). Ist die theoretisch mögliche Lösungsrate größer als die diffusive Transportrate im Entwickler, so limitiert die Diffusion den Abtrag: das Prozess ist diffusionskontrolliert. Sind die Verhältnisse umgekehrt, so liegt ein lösungskontrollierter Prozess zugrunde. Um die Verhältnisse in der Praxis festzustellen, reicht ein einfaches Experiment aus: wird ein Prozess bei einer konstanten Temperatur durch Rühren (Anströmung) beschleunigt, so hat der Transport einen entscheidenden Einfluss. In der Arbeit von Zanghellini [ZAN98a] wurde es bestätigt, dass die Auflösung des bestrahlten PMMA im GG-Entwickler bei einer konstanten Temperatur ein diffusionskontrollierter Prozess ist.

Wie in [ZAN98a] gezeigt, ist eine analytische Beschreibung dieses Prozesses wegen der in derselben Arbeit diskutierten Schwierigkeiten nicht sinnvoll. Daher wird er normalerweise auf empirische Weise erfasst. Eine umfangreiche Übersicht dazu ist in [MEY02] dargestellt.

In derselben Arbeit [MEY02] findet man ein empirisches Modell zur Abschätzung der Abtragsrate und der notwendigen Entwicklungszeit in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis. Die Abtragsrate  $R(D)$  als seine Funktion der abgelagerten Dosis kann durch die Formel (2.16) approximiert werden

$$R(D) = KD^\beta \quad (2.16)$$

$K$  und  $\beta$  sind für ein bestimmtes Resist-Entwickler-System konstant und werden experimentell bestimmt.

Die Abschätzung der Abtragsrate erfolgt über die empirische Gleichung (2.17):

$$h_i = \int_0^{t_i} R(D_{h(t)}) dt \quad \text{und} \quad D_{h(t)} \approx D_s e^{-\alpha h} \quad (2.17)$$

mit  $D_s$ : absorbierte Dosis auf der Resistoberfläche,  $h$ : Abstand von der Oberfläche,  $h(t)$  Abstand von der Oberfläche am Zeitpunkt  $t$ ,  $\alpha$ : mittlerer linearer Absorptionskoeffizient des Resists.

Aus den Formeln (2.16) und (2.17), bekommt man:

$$h = \frac{1}{\alpha\beta} \ln(1 + KD_s^\beta \alpha\beta t) = a \ln(1 + bt), \quad \text{mit } a = (\alpha\beta)^{-1} \text{ und } b = KD_s^\beta \alpha\beta \quad (2.18)$$

und schließlich:

$$R(t) = \frac{dh}{dt} = \frac{ab}{1 + bt} \quad (2.19)$$

Die Entwicklungsrate kann mit der Vergrößerung der Transportrate zunehmen. Das erreicht man beispielsweise durch die Rühren oder Megaschallunterstützung. Die Megaschallunterstützung wurde für die Entwicklung der LIGA-Mikrostrukturen im

Forschungszentrum Karlsruhe vorgeschlagen und untersucht [ELK94], [ZAN97], [ZAN98], [ZAN98a], [MEY02]. Es wurden folgende Effekte gezeigt:

- Erhöhung der Entwicklungsrate um ein Mehrfaches durch die Megaschallunterstützung in Abhängigkeit der akustischen Intensität (Beispiel [ZAN98a]: Bei der Temperatur  $T = 21\text{ °C}$  und für die Resishöhe  $h = 400\text{ }\mu\text{m}$  ergaben sich in Abhängigkeit von der Schallintensität folgende Entwicklungszeiten  $t_E(0\text{ W/cm}^2, \text{ ohne Rühren}) = 240\text{ min}$ ,  $t_E(10\text{ W/cm}^2) = 60\text{ min}$ ,  $t_E(2\text{ W/cm}^2) = 180\text{ min}$ )
- Komplexe Abhängigkeit des Abtrages von der abgelagerten Dosis und der lateralen Geometrie/Größe der Strukturen; in einem bestimmten Parameterfenster ist die Entwicklungszeit von der Strukturgeometrie unabhängig
- Minderung der für eine vollständige Entwicklung notwendigen Bestrahlungsdosis.

Ungeklärt blieb jedoch, welche Mechanismen für die Abhängigkeit von der lateralen Geometrie verantwortlich sind, wie empfindlich die Effekte gegen die Position der Probe bezüglich der Schallquelle sind, warum die Strukturen gleicher Art auf dem selbem Substrat bemerkbare Unterschiede in der Entwicklungstiefe zeigen u. s. w. Die Antwort auf diese Fragen können nur weitere Untersuchungen zum Wirkmechanismus von Megaschall geben.

### 2.2.3 Elektrochemische Metallabscheidung (Galvanoformung)

Bei der Galvanoformung wird ein Metall in die Zwischenräume der entwickelten Polymermikrostrukturen elektrochemisch abgeschieden. Das Substrat mit vorher erzeugten Polymermikrostrukturen wird in eine Elektrolytlösung (wässrige Metallsalzlösung) eingetaucht. Die Metallabscheidung findet an der durch die Entwicklung freigelegten leitenden Fläche statt. Diese Fläche dient dabei als eine Elektrode.

Beim Eintauchen einer Metallelektrode in einen Elektrolyten treten die Metallatome als Ione in die Lösung und die Ionen aus der Lösung scheiden sich auf dem Metall ab. Diese Vorgänge kann man mit der Gleichung (2.20) erfassen:



mit  $Me$ : Metall,  $Me^{n+}$ : Metalion,  $e^{-}$ : Elektron,  $n$ : Anzahl der übertragenen Ladungen.

Wegen der Übergänge von Ionen in und aus dem Elektrolyten entsteht eine gegenseitige elektrische Aufladung an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt. An dieser Phasengrenze bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, die Helmholtzsche Doppelschicht. Vereinfacht kann man sich die Doppelschicht als einen Kondensator vorstellen, dessen Plattenabstand in der Größenordnung eines Moleküldurchmessers von etwa 1 nm liegt. Die Doppelschicht setzt sich in verdünnten Elektrolyten nach der Elektrolytseite in einem diffusen Anteil fort (Diffuse Doppelschicht), so dass sich eine Gesamtdicke von ca. 1 nm bis 10 nm ergibt. Es bildet sich zwischen dem Metall und dem Elektrolyt eine Potenzialdifferenz  $\varphi_0$  aus. Diese Potenzialdifferenz wird in der Elektrochemie als Elektrodenpotential bezeichnet.

Das Elektrodenpotential ist von der Gleichgewichtslage der chemischen und elektrischen Kräfte abhängig [HAM85]. Das elektrochemische Gleichgewicht ist dynamischer Natur. Im Gleichgewichtszustand hört die Wechselwirkung zwischen Metall und Elektrolyt nicht auf,

sondern es gehen im Fall des Eintauchens eines Metalls in eine Lösung seiner Ionen gleich viele Ionen aus dem Metall in die Lösung, wie sich Metall aus der Lösung abscheidet. Die Nernstsche Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential und der Aktivität der an der Elektrodenreaktion beteiligten Ionenart  $a_{ion}$  an:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ion}}{a_{Me}}, \quad (2.21)$$

mit  $\varphi_0$ : Gleichgewichtspotenzial,  $\varphi_{00}$ : Normalpotential,  $R$ : universale Gaskonstante,  $F$ : Faradaysche Konstante,  $T$ : absolute Temperatur,  $a_{Me}$ : Aktivität des Metalls  $a_{Me} = 1$ ,  $n$ : Zahl der in der Reaktion (2.20) übertragenen Ladungen. Das Normalpotential entspricht dem Fall mit  $a_{ion} = 1$ .

Der Absolutwert des Elektrodenpotentials ist nicht messbar. In der Praxis wird deshalb eine zweite Elektrode, eine Bezugs elektrode (*reference electrode*) genommen und die Potentialdifferenz zwischen ihr und der zu untersuchenden Elektrode gemessen [HAM85]. Die Potentiale von Bezugs elektroden beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode, deren Potential man willkürlich gleich Null gesetzt hat.

Wenn an der Phasengrenze in einer elektrochemischen Zelle eine Potentialdifferenz, z.B. von einer externen Spannungsquelle, aufgezwungen wird, läuft der Übergang (2.20) in einer Richtung bevorzugt ab. Ein negatives Potential der Elektrode hat zur Folge, dass Metallionen aus der Lösung durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt treten und dort zum Metall reduziert werden.

Um den eigentlichen Abscheidungsmechanismus zu beschreiben, verfolgen wir den Weg eines Metallions vom Elektrolytinneren bis zum Einbau in das Kristallgitter. Dieser Weg erfolgt in mehreren Schritten. Dieser schematische Ablauf ist in Abb. 2-6 nach Gerischer [GER57] dargestellt.

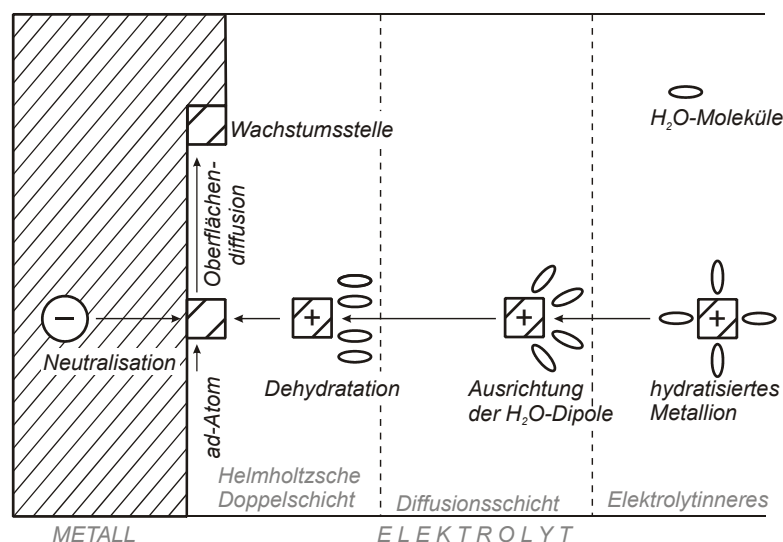


Abb. 2-7 Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung nach Gerischer, [GER57]

Auf dem Weg des Metallions treten einige Hemmungen auf. Um den Abscheidungsprozess zu ermöglichen muss man zu ihrer Überwindung zusätzliche Arbeit aufbringen, das heißt die äußere Spannung erhöhen. Der Wert, um den die Spannung erhöht wird, wird in der

Elektrochemie als Überspannung bezeichnet. Jeder Art der Hemmung entspricht eine bestimmte Überspannung.

Die Metallionen in wässrigen Lösungen existieren in Form von hydratisierten Kationen, die Wassermoleküle bilden um das Ion eine Hydrathülle aus. Durch den Stofftransport, unter dem Einfluss des elektrischen Feldes, durch Diffusion und Konvektion, gelangt das hydratisierte Ion vom Elektrolytinneren zur Kathode. An der Kathode tritt es in die Diffusionsschicht ein. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird nunmehr nur durch das Konzentrationsgefälle bestimmt. Um diese Strecke zu überwinden wird die Energie in Form der Diffusionsüberspannung benötigt. Während der Wanderung durch die Diffusionsschicht richten sich die Hydratmoleküle des Ions im elektrischen Feld aus. Aufgrund der relativ geringen Feldstärke werden die Ionen noch nicht dehydratisiert.

So durchquert das Metallion den diffusen Teil der elektrischen Doppelschicht und lagert sich in Randbereich der starren Doppelschicht an. Bei den hier herrschenden Feldstärken von bis zu  $10^7$  V/cm [HAM85] löst es sich von der Hydrathülle durch Dehydratation ab. Danach tritt das Metallion unmittelbar durch die Doppelschicht. Es bekommt an der Kathodeoberfläche fehlende Elektronen, wird neutralisiert und zunächst adsorbiert. Diesem Prozess entspricht die Durchtrittsüberspannung.

Das adsorbierte Atom wandert nun auf der Kathodeoberfläche zu einer Wachstumsstelle und tritt dort in das Kristallgitter der Kathode ein. An dieser Stelle wird die Energie in Form der Kristallisationsüberspannung verbraucht. Die Höhe der Kristallisationsüberspannung bestimmt die „Struktur“ des abgeschiedenen Metalls. Mit hoher Kristallisationsüberspannung werden feinkristalline Metallschichten abgeschieden, mit geringer Kristallisationsüberspannung grobkristalline Metallschichten.

Die Summe aller Überspannungen ergibt die Gesamtüberspannung. Die Gesamtüberspannung ist eine Funktion der Stromdichte, des Elektrodenwerkstoffes, der Elektrodenoberfläche, der Zusammensetzung des Elektrolyten, der Temperatur des Elektrolyten und des Stofftransportes.

Nachdem die äußere Spannung an die elektrochemische Zelle angelegt wurde und einer der Übergänge aus (2.20) in einer Richtung bevorzugt abläuft, wird auch die elektrische Ladung in eine Richtung bevorzugt übertragen, es fließt ein Strom. Je höher die angelegte Spannung, desto höher wird der Strom. Der Strom kann wegen der physikalischen Begrenzungen der oben geschilderten Prozesse nicht unendlich groß werden. Der maximal erreichbare Strom bei gegebenen Bedingungen bezeichnet man als Grenzstrom.

Die Schichtdicke des abgeschiedenen Metalls  $h_{Me}$  ist nach dem Faradayschen Gesetz dem in der Zeit  $t$  durch die Elektrodefläche  $A$  durchgeflossenen elektrischen Strom  $I$  proportional:

$$h_{Me} = \frac{It n F}{A \rho M} = \frac{j t n F}{\rho M}, \quad (2.22)$$

mit  $n$ : Anzahl der übertragenen Ladungen,  $F$ : Faradaykonstante,  $\rho$ : Dichte des abgeschiedenen Metalls,  $M$ : molare Masse,  $j=I/A$ : Stromdichte. Um die Galvanoformung

schneller durchführen zu können, würde sich die Abscheidung mit maximalen Strom anbieten. Doch eine Abscheidung mit dem Strom

$$I > \frac{I_{\text{lim}}}{2}, \quad (2.23)$$

mit  $I_{\text{lim}}$ : Grenzstrom, führt zur Ausbildung einer porösen bis pulverigen Metallschicht [WIN91]. Deshalb ist es wichtig, durch die Optimierung der Prozessbedingungen den Grenzstrom so groß wie möglich zu bekommen. Dafür gibt es zwei Wege: die Erhöhung der Temperatur und die Verbesserung des Stofftransportes.

Bei der Temperaturerhöhung muss man mit der Ausbildung von Spannungen an den Grenzen Resist/Substrat und Metall/Substrat wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Komponenten rechnen. Wird die Metallschicht bei einer höheren Temperatur abgeschieden, so kann sich das Metall/Substrat-System beim Abkühlen auf Raumtemperatur verbiegen. Dies hat einen negativen Einfluss auf die Qualität der Mikrostrukturen. Durch die Verbesserung des Stofftransportes kann man den Grenzstrom im gewünschten Bereich halten und die Strukturqualität bleibt dabei erhalten.

## 2.3 Grundlagen zum Megaschalleinsatz für die Verbesserung von Stofftransport in Mikrostrukturen

### 2.3.1 Einige Grundbegriffe der Ultraschalltechnik

#### 2.3.1.1 Einleitung

In Abhängigkeit von Ihrer Frequenz werden die Schallschwingungen unterschiedlich bezeichnet. Die Schwingungen mit der Frequenz unter 20 Hz nennt man Infraschall. Der Hörschall wird durch die Schwingungen im Frequenzbereich von 20 Hz bis 20 kHz erzeugt. Die Frequenz von Ultraschallschwingungen liegt im Bereich von 20 kHz bis 100 MHz und bei den Frequenzen über 100 MHz spricht man von Hyperschall. Die im Ultraschallbereich liegenden Schwingungen mit der Frequenz von ca. 1 MHz werden als Megaschall bezeichnet.

Die physikalische Natur des Schalls ist für alle Frequenzbereiche gleich. Doch in einem Medium, wo sich die Ultraschallschwingungen ausbreiten, werden abhängig von der Frequenz, Intensität und anderen Faktoren spezifische Effekte beobachtet. Diese Effekte werden in der Verfahrenstechnik zur Intensivierung von Technologieprozessen angewandt. Allgemein ist der Ultraschall in der Technik für die Verbesserung des Stofftransportes bekannt. Die Ultraschallunterstützung bei solchen Verfahren, wie Reinigung, Trocknen, Kristallisation (Abscheidung) und Auflösung, Sorption und Extraktion hat sich in Industrie bewährt [NOV83], [BER54].

Um den spezifischen Anforderungen der Mikrotechnik gerecht zu werden, wird Megaschall eingesetzt. Durch seine besonderen Eigenschaften, wie kleinere als bei konventionellen Ultraschallfrequenzen Wellenlänge und Abwesenheit instationärer Kavitation, leistet der Megaschall eine effektive und gleichzeitig schonende Behandlung der Mikrostrukturen. Die erste Anwendung von Megaschall in der Mikroelektronik für die Reinigung (*megasonic cleaning*) von Substraten liegt Jahrzehnte zurück [MAY79]. Seit 1993 wird der Megaschall in der Mikrostrukturtechnik für die Entwicklung von LIGA-Mikrostrukturen insbesondere mit hohem Aspektverhältnis angewandt [ELK93]. Heutzutage wird megaschallunterstützte Entwicklung in unterschiedliche Lithographie-Prozesse integriert: [WIL04], [KHA00].

Um die unter dem Einfluss von Megaschall ablaufenden Prozesse zu verstehen, werden in diesem Kapitel einige physikalischen Grundbegriffe der Ultraschalltechnik kurz erläutert und die weiterführende Literaturhinweise gegeben. Die Kenngrößen, die für eine Beschreibung von Ultraschall- bzw. Megaschallanlagen wichtig sind, werden hier dargestellt.

#### 2.3.1.2 Schallfeldgrößen

Unter Schallwellen versteht man mechanische, Schwingungen, die sich in einem ausgedehnten Medium ausbreiten. Am Anfang wird, zum Beispiel, ein Teilchen nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten aus dessen Ruhelage ausgelenkt und führt Schwingungen um diese Ruhelage aus. Die Teilchen sind im Medium miteinander verbunden, sodass die

benachbarten Teilchen auch aus der Ruhelage ausgelenkt werden. Diese werden mit ihren Schwingungen immer weitere Teilchen aus der Ruhelage auslenken, so pflanzt sich die Schwingung weiter fort. Es sollten dabei zwei Arten von Bewegung unterschieden werden: Bewegung der materiellen Teilchen in der Welle und die Ausbreitung der eigentlichen Schwingung in einem Medium. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Schwingung ausbreitet, bezeichnet man als Schallgeschwindigkeit. Die Schallgeschwindigkeit ist in einem Medium bei einer bestimmten Temperatur konstant.

Zur Kennzeichnung einer Schallwelle gibt es eine Reihe der physikalischen Parameter, die von einer Schallwelle verändert werden. Sie werden in der Akustik als „Schallfeldgrößen“ bezeichnet. Das sind folgende Parameter:

- die Auslenkung der Teilchen aus ihrer jeweiligen Ruhelage  $\zeta(x, y, z, t)$ ,
- die Geschwindigkeit, mit der diese Auslenkung geschieht, die „Schallschnelle“<sup>1</sup>  $v(x, y, z, t)$ ,
- die momentane Dichte,  $\rho(x, y, z, t)$

$$\rho = \rho_g(x, y, z, t) - \rho_0, \quad (2.24)$$

mit  $\rho_0$ : Dichte in Ruhezustand,  $\rho_g(x, y, z, t)$ : momentane lokale Gesamtdichte

- der momentane Druck, genannt auch Schallwechseldruck,  $p(x, y, z, t)$ :

$$p = p_g(x, y, z, t) - p_0 \quad (2.25)$$

mit  $p_0$ : Ruhedruck und  $p_g(x, y, z, t)$ : momentaner lokaler Gesamtdruck.

Unter der Annahme, dass die Druck- und Dichteänderungen viel kleiner als der Ruhedruck und die Ruhedichte sind, lässt sich aus den physikalischen Grundgesetze (Erhaltung des Impulses und Erhaltung der Masse) und der Zustandsgleichung die Wellengleichung ableiten (genauer siehe [KUT88]):

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} p = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}. \quad (2.26)$$

Diese Gleichung gilt in der gleichen Form auch für alle anderen Schallfeldgrößen. Sie beschreibt im Prinzip alle akustischen Erscheinungen; allerdings werden dabei die in der Wirklichkeit unvermeidlichen Verluste nicht berücksichtigt.

Für die ebene Welle, die sich entlang der X-Achse ausbreitet, nimmt diese Gleichung folgende Form an:

---

<sup>1</sup> Man unterscheide die Schallschnelle  $v$  von der Schallgeschwindigkeit  $c$ , mit der sich die Schwingung im Medium ausbreitet

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}. \quad (2.27)$$

Allgemeine Lösung für diese Gleichung ist

$$p(x,t) = F(x-ct) + G(x+ct), \quad (2.28)$$

wobei  $F$  und  $G$  zweimal differenzierbare, sonst aber beliebige Funktionen sind. Die Funktionen  $F$  und  $G$  beschreiben die Fortpflanzung einer Druckstörung in jeweils positive und negative X-Richtung.

Ein Spezialfall dieser Lösung stellen harmonische Wellen dar. Dieser Spezialfall ergibt sich bei ebenen fortschreitenden Wellen dadurch, dass für die Funktion  $F$  eine Kosinusfunktion gewählt und  $G = 0$  gesetzt wird:

$$p(x,t) = p_A \cos(k(x-ct)) = p_A \cos(\omega t - kx) \quad (2.29)$$

mit  $p_A$ : Amplitude des sinusförmig schwankenden Schallwechseldrucks,  $k$ : Kreiswellenzahl und  $\omega$ : Kreisfrequenz der Schwingung. Die Kreisfrequenz kann man auch durch die Schallgeschwindigkeit  $c$  oder durch die Frequenz  $f$  ausdrücken:

$$\omega = kc = 2\pi f. \quad (2.30)$$

Den Weg, den die Welle während einer Schwingungsperiode  $T$  durchläuft, wird als Wellenlänge  $\lambda$  bezeichnet:

$$\lambda = cT = \frac{c}{f} \quad (2.31)$$

Dies entspricht einem Abstand, nach dem sich die gleichen Schalldruckwerte wiederholen.

Werden in die (2.29) die beiden Funktionen  $F$  und  $G$  als Kosinusfunktion angesetzt, erhält man zwei Wellen entgegengesetzter Richtung:

$$\begin{aligned} p(x,t) &= p_A (\cos(\omega t - kx) + \cos(\omega t + kx)) = 2p_A \cos(kx) \cos(\omega t) = \\ &= 2p_A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{T}t\right). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Dieser Ausdruck zeigt an, dass die Gesamtschwingung sich nicht ausbreitet. Dieser Fall entspricht einer stehenden Welle. An den Stellen mit

$$x = \frac{2n\lambda}{4}, \quad (2.33)$$

wobei  $n$  eine ganze Zahl ist, erreicht die Druckamplitude ihren Maximalwert. Diese Stellen nennt man „Bäuche“. Die Stellen mit

$$x = \frac{(2n-1)\lambda}{4}, \quad (2.34)$$

an denen die Druckamplitude verschwindend klein wird, werden als „Knoten“ bezeichnet.

Eine stehende Welle kann sich zum Beispiel durch die Überlagerung einer fortschreitenden Welle mit einer von einer Wand zurückreflektierten Welle ausbilden.



### 2.3.1.3 Einfluss der Stoffe

Bestimmte Eigenschaften eines Mediums, wie die Schallgeschwindigkeit, Dichte, Viskosität bzw. Elastizitätsmodul, Wärmeleitfähigkeit usw., beeinflussen die Ausbreitung der Schallwelle und die Effekte, die dabei zustande kommen.

Die Schallgeschwindigkeit in einem Stoff bei einer festen Frequenz bestimmt die Wellenlänge (2.31) und somit die Ausprägung der Beugungs- und Interferenzbilder, sowie den Transmissionsgrad durch ein Hindernis im Schallfeld.

Eine weitere wichtige Kenngröße eines Mediums ist ein Produkt der Stoffdichte und der Schallgeschwindigkeit. Dieser Wert entspricht für die ebene fortschreitende Welle einem Verhältnis des Schalldruckes zur Schallschnelle und wird „Wellenwiderstand“ oder „Schallkennimpedanz“ genannt:

$$Z_0 = \frac{p}{v} = \rho_0 c. \quad (2.35)$$

Dieser Wert wird zum Berechnen der Reflexions- und Transmissionsfaktoren beim Durchgang von Phasengrenzen eingesetzt [MAT62], [AGR74]. Sind die Schallkennimpedanzen zweier Stoffe gleich, geht die Welle durch die Phasengrenze durch ohne eine reflektierte Welle zu bilden. Sind sie unterschiedlich geht nur ein Teil der Welle durch die Phasengrenze durch, der andere Teil wird von der Phasengrenze zurückreflektiert. Der Transmissionsfaktor beträgt für den Durchgang durch eine Phasengrenze:

$$\tau_{1//2} = \frac{4Z_{01}Z_{02}}{(Z_{01} + Z_{02})^2}, \quad (2.36)$$

wobei die Indizes 1 und 2 den zwei Stoffen entsprechen. Für die Praxis bedeutet dies zum Beispiel, dass die Schallwellen meist die Phasengrenze Gas-Flüssigkeit nicht durchdringen können, da sie zurückreflektiert wird. Wird also in einem Gefäß mit Flüssigkeit eine Schallwelle erzeugt, so muss die ganze dadurch eingebrachte Energie im Gefäßvolumen absorbiert werden.

Für den Durchgang durch eine Platte gilt:

$$\tau_{1//2//1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left( \frac{Z_{02} - Z_{01}}{Z_{01} + Z_{02}} \right)^2 \sin^2 \frac{2\pi d}{\lambda_2}}, \quad (2.37)$$

mit  $d$ : Plattendicke,  $\lambda_2$ : Wellenlänge in der Plattenstoff. In der Praxis heißt es, dass durch die Einstellung der Plattendicke man entweder eine vollständige Abschattung bei

$$d = (2n - 1) \frac{\lambda}{4} \quad (2.38)$$

oder eine vollständige Transmission bei

$$d = n \frac{\lambda}{2} \quad (2.39)$$

erzielen kann, wobei  $n$  eine ganze Zahl ist. Den stärksten Einfluss hat die Plattendicke bei kleinen Wellenlängen bzw. hohen Frequenzen.

Mittels der Gleichung (2.37) kann man einen Einfluss von zum Beispiel einer Trennwand auf das Schallfeld im Prozessbecken abschätzen. Diese Abschätzung gilt allerdings nur für die ungestörte Schallausbreitung im homogenen Medium. In einer Flüssigkeit befindenden sich typischerweise Inhomogenitäten, wie Gasblasen oder Kavitationsbereiche, die sich oft vor der Trennwand anhäufen.

Um die Schallabsorption in einem Stoff zu veranschaulichen, benutzt man die komplexe Darstellung einer harmonischen Schwingung. Ohne Absorption gilt es:

$$p(x, t) = p_A e^{i(\omega t - kx)}. \quad (2.40)$$

Durch die Ergänzung dieser Form mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  werden die Verluste berücksichtigt:

$$p(x, t) = p_A e^{-\alpha x} e^{i(\omega t - kx)} \quad (2.41)$$

Der Absorptionskoeffizient hängt von der Frequenz und von den thermischen und mechanischen Stoffeigenschaften ab. Da die Absorptionsmechanismen in unterschiedlichen Stoffen unterschiedlich sind [KUT88], [MAT62], kann im Rahmen dieser Kurzübersicht keine allgemeine Abhängigkeit gegeben werden. Generell nimmt der Absorptionskoeffizient mit der Erhöhung der Frequenz zu.

#### 2.3.1.4 Schallenergiegrößen

Bei der Beschallung eines Systems wird diesem Energie zugeführt. Um diesen Vorgang zu charakterisieren, können unterschiedliche Parameter, wie Energiedichte, Intensität, Leistung, angewandt werden. In diesem Abschnitt werden die Zusammenhänge zwischen diesen Parametern und den Schallfeldparametern hergestellt.

Die momentane Leistung  $P_m$ , die von einer Kraft  $\vec{F}$  in das System eingeführt wird, wird in der Mechanik durch die Gleichung gegeben

$$P_m = \vec{F} \vec{v}, \quad (2.42)$$

mit  $\vec{v}$ : die im Angriffspunkt der Kraft herrschende Geschwindigkeit, hier die Schallschnelle. Die in das System hinein fließende Leistung hat ein positives Vorzeichen. Im Fall einer stationären Schwingung spricht man oft von einer „Wirkleistung“, was der zeitliche Mittelwert der momentanen Leistung ist.

In Schallfeldern ist es sinnvoll, die transportierte Wirkleistung auf eine Flächeneinheit zu beziehen, dabei wird die Kraft durch den Druck in Gleichung (2.42) ersetzt. Diese Größe zeigt, wie viel Energie in einer Sekunde durch eine Flächeneinheit transportiert wird, und wird als „Schallintensität“  $\vec{I}$  bezeichnet:

$$\vec{I} = \langle p \vec{v} \rangle, \quad (2.43)$$

darin stehen die Klammern  $\langle \rangle$  für die zeitliche Mittelung. Für die ebene, fortschreitende Welle gilt:

$$I = Z_0 \langle v^2 \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{Z_0}, \quad (2.44)$$

der Energietransport erfolgt dabei in Richtung der Wellenausbreitung.

Die gesamte von der Schallquelle in einer Zeiteinheit abgegebene Energie ist die Schalleistung  $P$ . Man erhält sie, indem die Intensität über eine die Schallquelle umgebende geschlossene Fläche  $A$  integriert wird:

$$P = \oint I_n dA \quad (2.45)$$

darin ist  $I_n$  die Normalkomponente der Intensität bezüglich der Integrationsfläche.

Die von der Schallquelle abgestrahlte Schalleistung ist mit der angelegten elektrischen Leistung  $P_{el}$  durch den Wirkungsgrad  $\eta$  verbunden:

$$P_a = \eta P_{el}. \quad (2.46)$$

Der Wirkungsgrad hängt von mehreren Parametern, wie die Eigenschaften des Schallerzeugers und des Mediums, Schallfrequenz und –Intensität, ab.

## 2.3.2 Wirkungsweise des Ultraschalls

Es sind mehrere Effekte durch Ultraschall bekannt. Grundsätzlich gibt es zwei Mechanismen, die zu unterschiedlichen Effekten durch Ultraschall führen. Das sind die Erwärmung des Systems infolge der Absorption der Ultraschallwellen und der Schallwechseldruck. Erwärmung führt zur Änderung der physikalischen Eigenschaften des Mediums (Viskosität, Dichte, Diffusionskoeffizient usw.) und beeinflusst die Reaktionskinetik, falls im betrachteten System chemische Prozesse ablaufen. Schallwechseldruck führt zu Kavitation, der Ausbildung von akustischen Strömungen und zur Entstehung von mechanischen Kräften. In diesem Kapitel werden diese Mechanismen und Effekte dargelegt, ihre Ausprägung im Megaschallbereich analysiert und ihre Rolle in der Mikrotechnik beleuchtet.

### 2.3.2.1 Kavitation

Unter Kavitation versteht man die Ausbildung und das zeitabhängige Verhalten der Kavitationsblasen in Flüssigkeiten. Sie kann in diversen Flüssigkeiten vorkommen: im Wasser, in organischen Lösungsmitteln, biologischen Flüssigkeiten, flüssigen Gasen und Metallschmelzen. Die entstehenden Blasen können entweder Gas oder Dampf enthalten. Die Kavitation kann unterschiedlicher Natur sein, hydrodynamisch, thermisch oder akustisch. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf der akustischen Kavitation.

Die akustische Kavitation ist auch ein wichtiger Ultraschalleffekt, der bei unterschiedlichen Technologieprozessen eine große Rolle spielt. Das Wort kommt vom lateinischen Verb

„cavocavare“ (hohl machen) und bezeichnet ein Phänomen der Ausbildung der Hohlräume (genannt auch Kavitäten oder Kavitationsblasen) infolge des Unterdruckes. Bei der akustischen Kavitation entsteht der nötige Unterdruck durch den akustischen Druck (Schallwechseldruck), der durch die Schwingungen der Schallquelle im Flüssigkeitsvolumen zustande kommt.

Für die Ausbildung einer Blase ist ein lokal negativer Schallwechseldruck (Zugspannung), wie in Gleichung (2.25) definiert, notwendig, damit die Flüssigkeit zerrissen werden kann und eine Kavität entstehen kann.

Der akustische Druck (Schalldruckamplitude), ab welchem Kavitation möglich ist, nennt man Kavitationsschwelle. Um Kavitation zu ermöglichen, muss der akustische Druck theoretischen Abschätzungen [MAS02] zufolge ca. 1500 atm betragen. In der Praxis verläuft die Kavitation bei wesentlich kleinerem akustischen Druck (<20 atm). Der Grund dafür sind die Inhomogenitäten in realen Flüssigkeiten, in denen die Zerreißfestigkeit der Flüssigkeit niedriger als im homogenen Medium ist und die Kavitäten leichter entstehen. Solche Stellen sind in der Literatur als Keime oder Nuklei (*nuclei*) bezeichnet. Das können zum Beispiel mikroskopische Dampf- und Gasblasen oder hydrophobe feste Partikel sein.

Nach der Ausbildung einer Blase schwingt sie im Schallfeld. Je nach der Art ihrer Schwingungen kann man zwei Typen der Kavitation unterscheiden: stationäre Kavitation (*stable cavitation*) und instationäre Kavitation (*transient cavitation*). Bei der stationären Kavitation schwingen die Blasen um ihre Gleichgewichtslage (durch den Gleichgewichtsradius bestimmt). Die Blasen schwingen dabei mit einer relativ kleinen Amplitude, die den Blasenradius nicht überschreitet. Bei der instationären Kavitation wachsen die Kavitationsblasen in der Unterdrucksphase schnell, so dass Blasenradius um das Mehrfache zunimmt. In der Überdrucksphase fallen sie rasch in sich zusammen. Dabei entstehen Stoßwellen, bei der lokale Überdrücke die Schallwechseldruckamplitude um mehrere Größenordnungen überschreiten. In den Mikrovolumina werden hohe Energiedichten konzentriert und kräftige Strömungen hervorgerufen. Deshalb gilt die instationäre Kavitation als sehr wirksam bei technologischen Prozessen. Für die mikrotechnischen Anwendungen aber vermeidet man sie, da bei dem Blasenkollaps sehr starke Mikroflüsse (*micro jets*) entstehen, die die Mikrostrukturen beschädigen können. Diese Klassifikation der Kavitation ist allerdings nicht streng, da die stationäre Kavitation in eine instationäre übergehen kann und beim Implodieren einer Blase bei instationärer Kavitation bilden sich kleinere Blasen aus, die stationär schwingen.

Im „Leben“ der Blasen kann man drei Phasen unterteilen: Ausbildung einer Blase (*nucleation*), ihr Wachstum und Implosion (*collaps*). Diverse Faktoren, wie Frequenz und Intensität der Schallquelle, Flüssigkeitseigenschaften, Temperatur, äußerer Druck, wirken bei diesen Phasen unterschiedlich. Dadurch werden der Typ der Kavitation und die Ausprägung ihrer Effekte bestimmt. In der Tab. 2-1 sind diese Faktoren und ihre Wirkung aus der Literatur [SUS88], [MAS02] kurz zusammengefasst.

Tab. 2-1: Die Kavitation beeinflussende Faktoren

Faktoren	Kavitationsphase					
	Blasenbildung		Wachstum der Blasen		Implosion	
Eigenschaften der Schallquelle						
Zunahme der Frequenz	-	Steigerung der Kavitationsschwelle	-	Minderung der Unterdruckphase, nicht genügend Zeit fürs Wachstum	-	Minderung der Überdruckphase, nicht genügend Zeit für die Implosion
Zunahme der Intensität, bzw. Schalldruckamplitude	+	Stärkere Ausbildung der Blasen	+	Schnelleres Wachstum der Blasen	+	Steigerung der Implosionsintensität, höhere lokale Temperaturerhöhungen und Überdrücke *
Flüssigkeitseigenschaften						
Zunahme der Viskosität oder Oberflächenspannung	-	Steigerung der Kavitationsschwelle	-		+	
Zunahme der Temperatur oder Sättigungsdampfdruck	+	Senkung der Kavitationsschwelle			-	Minderung der Implosionsintensität, kleinere Effekte
Präsenz der hydrophoben Ionen oder Tenside	+	Senkung der Kavitationsschwelle, Stabilisierung der Keime				
Zunahme des Gehaltes von gelöstem Gas	+	Senkung der Kavitationsschwelle, leichtere Ausbildung der Keime	+	Schnelleres Wachstum durch beschleunigte ( <i>rectified</i> ) Diffusion	-	Minderung der Implosionsintensität, kleinere Effekte
Gute Wärmeleitfähigkeit des gelösten Gases					+	Steigerung der Implosionsintensität, höhere lokale Temperaturerhöhungen und Überdrücke
Gehalt des monomolekularen gelösten Gases			+	Schnelleres Wachstum durch beschleunigte ( <i>rectified</i> ) Diffusion		
Zunahme der Löslichkeit des Gases			+	Schnelleres Wachstum durch beschleunigte ( <i>rectified</i> ) Diffusion	-	Minderung der Implosionsintensität, kleinere Effekte
Externer Überdruck	-	Steigerung der Kavitationsschwelle			+	Steigerung der Implosionsintensität, höhere lokale Temperaturerhöhungen und Überdrücke
* Ab einem bestimmten Grenzwert ist das Wachstum in der Unterdruckphase so schnell, dass es keine Implosion mehr möglich ist						

Die Rolle der Kavitation im Megaherzbereich ist heutzutage umstritten. Es hängt von mehreren Parametern sowohl der Schallquelle (Frequenz, Leistung), als auch der des Bades (Lösungsgehalt, Geometrie des Bades, Temperatur u. s. w.) ab, ob und wo sie bezüglich der Probe stattfindet. Für jede neue Anlage muss man sie nachweisen. Theoretisch kann die

Kavitationsschwelle (der Druck bei dem die Kavitationsblasen entstehen können) berechnet werden [NEP80], [STR93]. Die Ergebnisse dieser Berechnung können aber durch Ungenauigkeit der Eingangsdaten verfälscht werden. Beispielweise führt die ungenaue Angabe der Schalleistung (in [MAR03] werden die Fehlerquellen dargestellt) zu falschen Aussagen über die Anwesenheit und den Typ von Kavitation.

Eine rechnerische Abschätzung der Kavitationsschwelle im Megaherzbereich in Abhängigkeit von der Frequenz und der Intensität des Ultraschalls wurde von R. Stransky im Forschungszentrum Karlsruhe 1993 [STR93] durchgeführt: Es wurde für das Reinigungsbad mit der Frequenz 850kHz gezeigt, dass im untersuchten Intensitätsbereich von 1,2 W/cm<sup>2</sup> bis 2,4 W/cm<sup>2</sup> und in einer Versuchsanordnung ohne Abschirmung die instationäre Kavitation möglich ist. Wenn man aber eine Probe nicht direkt im Reinigungsbad platziert, sondern in ein Becherglas eintaucht und dieses ins Reinigungsbad stellt, muss man die abschirmende Wirkung berücksichtigen. Beim Durchgang durch das Becherglas und durch die vor diesem befindende Wasserschicht mit dem Blasengehalt von ca. 1% nimmt die ursprüngliche Schallintensität mehr als um die Hälfte ab. Bei diesen Bedingungen können die Kavitationsblasen nie instationär werden.

Im experimentellen Bereich gilt es, dass die Kavitationsschwelle den Druck bedeutet, bei dem die Kavitation nachgewiesen werden kann. In einer Studie von G. Gale und A. Busnaina [GAL99] wurde gezeigt, dass Kavitation in vielen Fällen in einem Maßstab existieren kann, in dem sie mit den herkömmlichen Methoden nicht nachweisbar ist. Mit Hilfe der neuen Sonolumineszenz-Methode haben sie gezeigt, dass es bei Megaschall stationäre Kavitation gibt. Nach Meinung dieser Autoren trägt die Kavitation zur Ablösung der Schmutzpartikel bei der megaschallunterstützten Reinigung am meisten bei und die akustischen Strömungen dienen dazu, sie von der Substratoberfläche weg zu transportieren. Bei einem Überschuss der Kavitationsblasenaktivität sinkt aber die Effektivität der Megaschallreinigung, weil die Schallenergieübertragung durch das Kavitationsbereich schlechter wird.

### 2.3.2.2 Akustische Strömungen

Unter akustischen Strömungen versteht man durch Schalleintrag entstehende Strömungen. Meistens haben sie Wirbelcharakter und es werden nach ihrer Größe drei Arten der akustischen Strömungen unterschieden.[AGR74]

Die erste Art von akustischen Strömungen bilden sich in der viskosen Grenzschicht in der Nähe von Phasengrenzen und dem Schallfeld ausgesetzten Hindernissen aus. Diese Strömungen wurden zum ersten Mal von Schlichting [SCH68] beschrieben und nach ihm benannt. Er zeigte, dass unter der Wirkung des Ultraschalls in der Grenzschicht entstehende Flüsse stationär sind und Wirbelcharakter haben. Die Größe der einzelnen Wirbel ist viel kleiner als die Wellenlänge.

Ein Spezialfall dieser Strömungen, genannt „Mikroströmung“ [AGR74], [DEY00], kommt an der Oberfläche der schwingenden Kavitationsblasen auf, wenn ein fester Körper in die kavitierende Flüssigkeit eingetaucht ist. Diese Strömungen haben größere Geschwindigkeiten und Turbulenzen als die stationäre Schlichtingsche Strömung.

Die zweite Art der akustischen Strömungen sind die Strömungen außerhalb der Grenzschicht. Die Größe der Wirbel ist ungefähr gleich dieser der Wellenlänge. Ein Spezialfall dieser Strömungen wurde von Rayleigh erörtert und seitdem werden alle diese Strömungen als Rayleighströmungen bezeichnet.

Die Strömung dritter Art breitet sich im ganzen Volumen aus. Ihre Größe wird durch geometrische Verhältnisse beeinflusst und ist deutlich größer als die Schallwellenlänge. Diese Strömung wurde nach Eckart genannt. Die Eckartströmung tritt als gut gebündelter Schallstrahl auf.

In der Mikrotechnik spielen die akustischen Strömungen je nach ihrer Größe unterschiedliche Rollen: Die Strömungen von kleiner Größenordnung an der Grenzfläche Flüssigkeit – fester Körper (bei den Reinigung und Galvanoformung) oder Flüssigkeit – Gellösung (bei der Entwicklung) fördern die Stofftransportprozesse, deren Geschwindigkeit durch die Grenzschichtdicke limitiert ist. Die Mikroströmungen spielen dabei die wichtigste Rolle, da sie in den Mikrokavitäten eine Durchmischung ermöglichen, die mit anderen Mitteln nicht erreichbar ist. Die Strömungen mittlerer und großer Größenordnung transportieren die abgelösten Partikel und die Reaktionsprodukte ins Lösungsinere ab und liefern frische Lösung zur Substratoberfläche.

### 2.3.2.3 Mechanische Effekte

Eine Probe in Ultraschallfeld wird auch mechanisch beansprucht. Die mechanischen Effekte entstehen entweder durch den Schallwechseldruck direkt oder indirekt wegen der Kavitationsaktivität. Unterschiedliche mechanische Belastungen können eine positive (Entfernung der Partikel oder Resistreste, Aktivierung der Reaktionsfläche) oder eine negative (Zerstörung der fragilen Mikrostrukturen) Wirkung haben.

Durch die mechanische Belastung durch den Schallwechseldruck kommen zwei Reinigungseffekte zustande: Der erste ist die Bildung eines Kräftepaars, das den zu entfernenden Partikel in einer Dreh- und Rollbewegung vom Substrat ablöst [BUS00]. Der zweite Effekt ist die Ermüdung des haftenden Materials durch die periodische Wirkung des Druckgradienten, die zum Durchbruch sowohl der Schmutzteile als auch der Strukturen führen kann. Dieser Effekt könnte eventuell auch bei der Entwicklung eine negative Rolle spielen, doch wurde es theoretisch bewiesen, dass er nicht bedeutend ist [DEY00].

Blasenimplosionen während der Kavitation rufen hohe Druckstöße (in der Größenordnung von einiger 1000 bar) und hoch beschleunigte Flüssigkeitsstrahlen hervor. Diese Effekte führen zur Materialzerstörung (Erosion, „Kavitationsfraß“) und zum Bruch feiner Mikrostrukturen. Bei niedrigeren Frequenzen (mehrere 10kHz) ist dieser Effekt häufig, da sich in diesem Frequenzbereich instationäre Kavitation stark ausbildet [STR93]. Im Megahertzbereich wurden die Beschädigungen fragiler Mikrostrukturen nicht beobachtet.

### 2.3.2.4 Erwärmung

Neben dem oben Geschilderten muss man auch die thermische Wirkung des Megaschalls in Betracht ziehen. Bei der Ausbreitung der Schallwellen wird die Schallenergie in der Flüssigkeit und im Substrat absorbiert und in Wärme umgewandelt. Durch diesen Effekt entsteht die Erwärmung nicht nur der Flüssigkeit im ganzen Volumen, sondern auch die lokale Erwärmung des strukturierten Resists, da die Polymere wesentlich mehr Schallenergie absorbieren als sie umgebende Lösung. Mikroerwärmungen beim Blasenkollaps (dabei können die Temperaturen bis zu 5000 K ansteigen [BAN04]), können wahrscheinlich lokal auch eine Rolle spielen. Das Ausmaß und die Natur der Erwärmung hängt von der Frequenz des Ultraschalls ab: mit der wachsenden Frequenz nimmt der Absorptionskoeffizient quadratisch zu, aber die Wahrscheinlichkeit des Blasenkollapses sinkt.

Die Erwärmung durch die Absorption im ganzen Volumen kann zu unerwünscht hohen Temperaturen führen, deshalb werden Megaschallanlagen an eine Kühlung angeschlossen. Dadurch werden aber nicht alle thermische Effekte ausgeschlossen: Aufgrund der schlechteren Wärmeleitung der Polymeren ist es nicht möglich, die lokale Erwärmung des Resists durch das Temperieren vollständig zu eliminieren. Lokale Temperaturerhöhungen in der Resistschicht und Temperaturgradienten zwischen der Substratoberfläche und dem Lösungsinnen können immer noch zur Beschleunigung der physikalisch-chemischen Prozesse führen. Bei der Erhöhung der Temperatur wird die chemische Reaktion an der Substratoberfläche beschleunigt, die Stofftransportprozesse werden gefördert, indem der Diffusionskoeffizient zunimmt und die Viskosität gleichzeitig abnimmt. Die Temperaturgradienten können zur Ausbildung von konvektiven Strömungen beitragen.

Der Temperatureffekt des Megaschalls in der Mikrotechnik, nämlich der Einfluss auf die Entwicklungsdauer von Mikrostrukturen, wurde in der Arbeit von C. Khan Malek und S. Yajamanyam [KHA00] untersucht. Es wurde darin gezeigt, dass die Entwicklungsdauer mit Hilfe von der Megaschallunterstützung in derselben Größenordnung liegt wie bei einer erhöhten Temperatur des Entwicklers oder der Substrates. Die Entwicklung beim künstlich eingestellten Temperaturgradienten mit der Substrattemperatur von 60 °C und Entwicklertemperatur von 21 °C verläuft am schnellsten. Die Strukturqualität kann derselben Arbeit zufolge durch lokale Erwärmung verbessert werden: Je kürzer die Entwicklungsdauer und je kleiner die Entwicklertemperatur ist, desto geringer wird die Rauigkeit der Resistoberfläche. Bei ungefähr gleichen Entwicklungszeiten erhält man mit der Megaschallunterstützung eine geringere Rauigkeit als ohne Megaschall.

Einen ähnlichen Zusammenhang beobachtete auch Zanghellini [ZAN98a]: Die Entwicklungszeiten bei der Beschallung und der Erwärmung lagen im gleichen Bereich. Für die Resisthöhe von  $h = 400 \mu\text{m}$ , betragen die Entwicklungszeiten bei 21 °C ohne Megaschall  $t_E(0) = 240 \text{ min}$ , mit Megaschall,  $t_E(2 \text{ W/cm}^2) = 180 \text{ min}$  und  $t_E(10 \text{ W/cm}^2) = 60 \text{ min}$ . In Entwickler mit  $T = 37 \text{ °C}$  war die Entwicklungszeit für dieselbe Strukturen ohne Megaschall  $t_E = 180 \text{ min}$ ).

Auf den thermischen Effekt des Hochfrequenzultraschalls (500kHz) weisen auch elektrochemische Stofftransportuntersuchungen [CAM99] hin. Insbesondere macht sich dieser Effekt bei der Nutzung von unterschiedlich adsorbierenden Materialien für die



Elektrodenisolierung bemerkbar. Zum Beispiel bei der Verwendung von glasisolierten Elektroden mit geringer Schallabsorption wurde der Haupteffekt (Erhöhung des Diffusionsgrenzstroms) hauptsächlich im ringförmigen Kavitationsbereich gemessen, die mit der Sonolumineszenz-Methode ermittelt wurde. Bei der Verwendung einer teflonisolierten Elektrode hingegen wurde die Stromerhöhung im Bereich der maximalen Intensität, im Zentrum der Zelle, beobachtet. Bei der Messung mit der teflonisolierten Elektrode wurde die Änderung des Gleichgewichtspotentials festgestellt, was deutlich auf die lokale Temperaturerhöhung hinweist. Beide Elektrodentypen wurden in einer temperierten Messzelle ( $T_L=20\pm 2\text{ °C}$ ) eingesetzt, jedoch reichte die allgemeine Temperierung nicht, um die lokale Temperaturerhöhung an der Elektrodenoberfläche ( $T_E=70\text{ °C}$ ) auszugleichen. Nach Meinung der Autoren führt die lokale Temperaturerhöhung zu einem veränderten Stofftransportmechanismus, indem die Viskosität abnimmt und die Kavitationsaktivität zunimmt.



### 3 Messung und Simulation des Stofftransportes in Mikrostrukturen

In diesem Kapitel wird eine kurze Übersicht über mehrere mögliche Methoden zur Untersuchung des Stofftransportes vorgestellt. Die Grenzstrommethode und die rechnerische Untersuchung, die sich für die Stofftransportuntersuchung sowohl in Mikrostrukturen als auch unter Megaschallbedingungen besonders gut eignen, werden anschließend näher betrachtet. Die mit diesen Methoden bisher erzielten Ergebnisse und die daraus entwickelten Modelle werden dargelegt.

#### 3.1 Übersicht einiger Methoden für Stofftransportuntersuchung

Die in diesem Abschnittes vorgestellten Methoden (Tab. 3-1) bestimmen generell die Prozessrate (Reaktionsrate). Für die Auflösung oder Abscheidung sind es entsprechend die Abtrags- oder Zuwachsrate. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, hat die Prozessrate zwei Komponenten: eine kinetische und eine Stofftransportkomponente. Die langsamste Komponente bestimmt die gesamte Prozessrate. Verläuft die chemische Umwandlung am langsamsten, ist der Prozess kinetisch kontrolliert. Bei umgekehrtem Verhältnis ist der Prozess diffusionskontrolliert. Es gibt auch gemischt kontrollierte Prozesse, in denen beide Stofftransport und chemische Umwandlung ungefähr gleich schnell ablaufen. Wenn bekannt ist, dass ein Prozess im Wesentlichen diffusionskontrolliert ist, das heißt die Prozessrate hängt stark von der Konvektion durch Rühren ab, repräsentiert die mit diesen Methoden gemessene Reaktionsrate die Stofftransportrate.

Tab. 3-1: Übersicht der Methoden für die Stofftransportuntersuchung

Methoden	Prinzip	Vorteile	Begrenzungen
Gravimetrisch	Bestimmung der Masse der Probe in bestimmten Zeitintervallen	geringer technischer Aufwand	Zeitaufwändig, Vorgang muss unterbrochen werden
Optisch, visuell	Beobachtung des Vorganges in geeigneten Strukturen im Mikroskop [NAZ03], Abtasten mit Hochfrequenzultraschall	Vorgang wird nicht unterbrochen, in situ Messung möglich	Komplexe Versuchsaufbau, nur in homogenen „durchsichtigen“ Lösung
Optisch, visuell	Beobachtung der entwickelten Mikrostrukturen im Elektronenmikroskop [TSE02]	Die Qualität der Strukturen wird in demselben Messverfahren ermittelt	Zeitaufwändig, Vorgang muss abgebrochen werden

Methoden	Prinzip	Vorteile	Begrenzungen
Taktile Abtragsmessung/ Zuwachsmessung	Bestimmung der Höhe der Probe in bestimmten Zeitintervallen [ZAN97] unmittelbar im Entwickler	geringer technischer Aufwand	Vorgang muss kurz unterbrochen werden, Prozessrate kann durch Abtasten beeinflusst werden
	Bestimmung des Profils der Probe in bestimmten Zeitintervallen nach dem Spülen und Trocknen [KHA00]	geringer technischer Aufwand	Vorgang muss völlig unterbrochen werden
Lösungsmonitoring: photometrisch, konduktometrisch, chromatographisch, titrimetrisch usw.	Analyse der Lösungsgehalt in bestimmten Zeitintervallen	mäßiger technischer Aufwand, Vorgang wird nicht unterbrochen	Zeitaufwand, Lösungssystem muss geschlossen sein
Elektrochemisch: Grenzstrommethode	Messung des elektrischen Stromes im untersuchten System	Vorgang wird nicht unterbrochen, in situ Messung, Modellieren von nicht elektrochemischen Systemen mit unterschiedlichen Bedingungen möglich	Ein Modell muss definiert werden, dabei können nicht alle reale Effekte berücksichtigt werden, nur für elektrisch leitende Flüssigkeiten und Substrate
Rechnerisch, Simulation	Vorgabe der Bedingungen und Simulation der Vorgänge	Wenig technischen Aufwand, Modellieren von Systemen mit beliebigen Bedingungen möglich	Ein Modell muss definiert werden, dabei können nicht alle reale Effekte, wie z.B. Kavitation, berücksichtigt werden

Die Wahl einer geeigneten Untersuchungsmethode erfolgt nach mehreren Kriterien. Dabei werden folgende Anforderungen berücksichtigt:

**Flexibilität in der Anwendung:** Die Methode muss die Messung der Prozessrate in allen interessanten Anwendungen (hier den Systemen für die Entwicklung und Metallabscheidung unter dem Eintrag von Megaschall) erlauben.

**Übertragbarkeit der Ergebnisse:** Falls man mit einem Modellsystem arbeitet, müssen die Ergebnisse auch auf den realen Prozess übertragen werden können.

**In situ Messung:** Der zu untersuchende Prozess sollte möglichst ohne Unterbrechung (z.B. durch Spülen und Trocknen) verlaufen und durch die eigentliche Messung nicht beeinflusst werden.

**Wirtschaftlichkeit:** Da Stofftransportuntersuchungen in zahlreichen Strukturen und in unterschiedlichen Systemen (Modellieren von unterschiedlichen Bedingungen für Mikrogalvanoformung und Entwicklungsprozess) von Interesse sind, muss der Zeitaufwand für die Messungen minimal sein. Bei der Herstellung der zu untersuchenden Mikrostrukturen sind der hohe finanzielle Aufwand und die begrenzten Kapazitäten für die Maskenherstellung und Bestrahlung zu berücksichtigen.

Für diese Arbeit wurde die elektrochemische Grenzstrommethode ausgewählt. Diese Methode entspricht den Anforderungen. Die Messungen können zwar nicht in die Fertigungsprozesse eingebaut werden, aber Anpassung des Meßsystems an vorgegebene Prozessbedingungen macht die Ergebnisse übertragbar. Hauptvorteile der Methode sind in situ Messung und Schnelligkeit der Messung. Die Übertragbarkeit der nach dieser Methode erzielten Ergebnisse auf den Auflösungsvorgang bei der Entwicklung ist begrenzt: Diffusion eines Entwicklers innerhalb des Polymers kann nicht berücksichtigt werden. Die Herstellung der Messelektroden ist zwar zeitaufwändig, sie können aber für unterschiedliche experimentelle Aufgaben benutzt werden.

Um die vorherige Erfahrung zur Stofftransportuntersuchung in beschallten mikro- und makroskopischen Systemen zu analysieren und aus dieser Erfahrung zu lernen, wurde eine umfassende Literaturstudie durchgeführt. Die wesentliche Ergebnisse dieser Studie: häufig gebrauchte Methoden und deren Ergebnisse werden in weiteren Unterkapiteln dargestellt.

## 3.2 Stofftransportuntersuchung mit Hilfe der elektrochemischen Grenzstrommethode

### 3.2.1 Grundlagen der Grenzstrommethode

In dieser Arbeit wird die elektrochemische Grenzstrommethode angewendet. Diese Methode basiert auf der Proportionalität des elektrischen Stromes  $I$  zum Stoffstrom  $N$ :

$$I = nFN \quad (3.1)$$

mit  $n$ : Anzahl der übertragenen Ladungen,  $F$ : Faradaykonstante.

Der Stoffstrom  $N$  durch die Elektrodenfläche  $A$  setzt sich aus drei Komponenten zusammen - Diffusion, Migration und Konvektion (siehe Gleichung (2.1)). Wegen der elektrischen Neutralität des gesamten Elektrolyten trägt die Konvektionskomponente zum elektrischen Strom nicht direkt bei. Die Konvektion beeinflusst ihn aber indirekt, durch die Änderung des Konzentrationsgradienten über die Verringerung der hydrodynamischen Grenzschichtdicke.

Bei der praktischen Anwendung der Grenzstrommethode wird einem elektrochemischen System ein Überschuss an Leitsalz zugegeben. Leitsalz besteht aus einem inerten Elektrolyten, der an der Elektrodenreaktion nicht teilnimmt und dient zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Lösung. Dies führt zur Unterdrückung des elektrischen Feldes und dadurch zur Minderung der Migrationskomponente zum Strom. Somit bekommt man ein elektrochemisches System, in dem der Strom also ausschließlich durch Diffusion bestimmt wird. Den diffusionskontrollierten elektrischen Strom kann man mit der Formel darstellen:

$$I = nFN_{diff} = FADgradC, \quad (3.2)$$

mit  $n = 1$ , für das in dieser Arbeit eingesetzte System (Hexacyanoferratelektrolyt).

Die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten wird in Abb. 3-1 veranschaulicht.

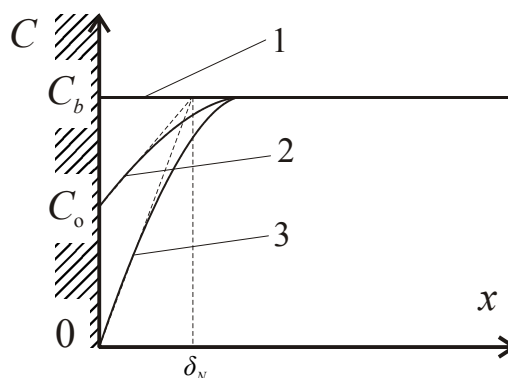


Abb. 3-1: Konzentrationsprofil in der Nähe der Elektrodenfläche: Gerade 1 ohne Stromfluß; Kurve 2 nach Einschalten eines Stromes; Kurve 3 nach Einschalten des Grenzstromes.

Bei  $x = 0$  befindet sich die Grenzfläche zwischen der Elektrode und der Lösung.  $x$  ist der Abstand in Richtung des Lösungsinnenen,  $C$  ist die Konzentration. Die Linien zeigen die Konzentrationsprofile. Wenn sich das System im Gleichgewicht befindet und damit kein Strom fließt, ist die Konzentration überall gleich und beträgt  $C_b$  (Gerade 1).

Beim Anlegen einer äußeren Spannung werden die an der Reaktion teilnehmenden Ionen an der Elektrodenoberfläche verbraucht. Die Konzentration der verbrauchten Ionen fällt an der Elektrodenfläche auf den Wert  $C_0$  (Kurve 2) ab. Die Änderung der Konzentration findet in einer Schicht  $\delta_N$  statt. Der elektrische Strom kann für den eindimensionalen Fall (ebene Elektrodenfläche) wie folgt beschrieben werden:

$$I = FAD \text{grad}C \approx FAD \frac{C_b - C_0}{\delta_N}. \quad (3.3)$$

Mit einer Erhöhung der Spannung steigt die Zahl der entladenen Ionen und damit der elektrische Strom. Ab einer bestimmten Spannung werden alle Ionen in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche verbraucht:  $C_0 = 0$  (Kurve 3). Dann ist der Strom unter gegebenen Transportbedingungen maximal. Dieser Strom wird Diffusionsgrenzstrom (*diffusion limiting current*) genannt. Im Weiteren wird er für die Kürze als „Grenzstrom“ bezeichnet, ist aber von dem gesamten Grenzstrom aus Gleichung (2.23) zu unterscheiden. Er wird beschrieben durch:

$$I_{\text{lim}} = zFAD \frac{C_b}{\delta_N}. \quad (3.4)$$

Eine weitere Spannungssteigerung bewirkt keine Zunahme des Stromes, solange bis neue Reaktionen im System stattfinden können.

Im stillen Elektrolyten (bei der Abwesenheit jeglicher Konvektion) breitet sich die Verarmungszone an Ionen mit der Zeit in Richtung des Elektrolytinneren aus (Abb. 3-2).

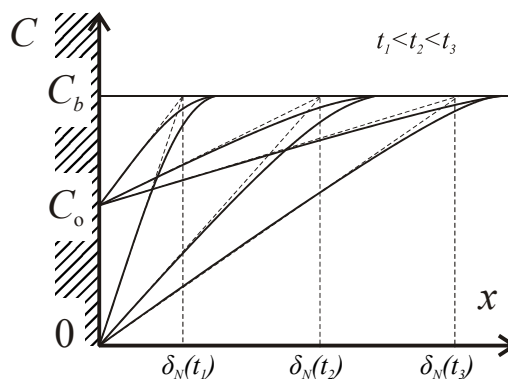


Abb. 3-2: Zeitliche Änderung der Diffusionsschicht

Die Diffusionsschicht wächst zuerst kontinuierlich. Mit der Zeit führt der entstehende Konzentrationsunterschied im Makrovolumen zu natürlicher Konvektion. Durch diese wird die Diffusionsschicht abgerissen und erneutes Wachstum beginnt. So wiederholt sich der Zyklus wieder und wieder. Diese Bedingungen sind instationär. In diesem Fall kann kein eindeutiger Grenzstrom ermittelt werden.

Bei Stofftransportuntersuchungen werden häufig rotierende Scheibenelektroden (*rotating disk electrode*, RDE) verwendet, da an diesen Elektroden die Stofftransportbedingungen

stationär und über die Elektrodenfläche gleichförmig sind. Die Diffusionsschichtdicke ist der Quadratwurzel aus der Kreisfrequenz umgekehrt proportional [BAR80]:

$$\delta_N = \frac{1,61 \nu^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{\omega}} \quad (3.5)$$

und die Grenzstromdichte  $i_{lim}$  ist

$$i_{lim} = 0,62 n F D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} C_b \sqrt{\omega} \quad (3.6)$$

mit  $\omega$ : Kreisfrequenz und  $\nu$ : kinematische Viskosität des Elektrolyten.

Einige Anwendungen der Grenzstrommethode sind zum Beispiel:

- Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (mit Hilfe von RDE),  $D$
- Abschätzung der Nernstschen Diffusionsschichtdicke,  $\delta_N$
- Ermittlung der Sherwoodzahl,  $Sh$ .

Mit dieser Methode wurden verschiedenste Anordnungen untersucht. Für diese Arbeit sind die vorherige Erfahrungen für die Ultraschall- und Mikrosystemen relevant: sie werden in den nächsten zwei Unterkapiteln detaillierter aufgeführt. An dieser Stelle sollte hervorgehoben werden, dass in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal eine Kombination dieser Anordnungen (Megaschall + Mikrovertiefungen) untersucht wurde.

### 3.2.2 Ergebnisse der Stofftransportuntersuchung in beschallten Systemen

Mithilfe der rotierenden Scheibenelektrode wurde der Effekt von Ultraschall auf die Stofftransportvorgänge in elektrochemischen Systemen von mehreren Forschungsgruppen untersucht. Unter dem Einfluss von Ultraschall wurden allgemein folgende Effekte beobachtet: Vergrößerung des Grenzstromes (Stofftransportrate) um ein Mehrfaches, starke zeitliche Schwankungen des Grenzstromes, Änderung des Gleichgewichtspotentials der untersuchten elektrochemischen Systeme. Als mögliche Wirkungsweisen des Ultraschalls wurden akustische Strömungen, Kavitation, lokale Erwärmung und Reinigung (Aktivierung) der Elektrodenfläche genannt.

Die Ausprägung der Ultraschalleffekte und Einteilung der einzelnen Wirkungsmechanismen des Ultraschalls hängt von zwei Gruppen von Parametern ab:

- Ultraschallparameter, wie beispielsweise, Frequenz, Intensität, Schallfeldgeometrie etc. und
- Parameter des elektrochemischen Systems, wie Elektrolyteigenschaften, Elektrodeneigenschaften, Position der Elektrode relativ zur Schallquelle).



Aussagen bezüglich des Einflusses von einzelnen Faktoren sind in folgenden Abschnitten zusammengefasst.

### 3.2.2.1 Einfluss der räumlichen Schallfeldgeometrie und der Position der Elektrode

Eine räumliche Verteilung der Stofftransportrate in einem Hochfrequenzultraschallreaktor (560 kHz) wurde mittels einer Platinscheibenelektrode in einer Arbeit von F.Trabelsi et al. [TRA96] ermittelt. Diese Studie zeigte, dass diese Verteilung inhomogen ist. Diese Verteilung korrespondiert aber nicht mit der Verteilung der Schalleistung, sondern mit der Kavitationsaktivität.

In einer Studie von F. Javier Del Campo et al. [CAM99] wurden die räumlichen Verteilungen der Stofftransportrate mittels Gold- und Platinscheibenelektroden in Teflon- und Glasisolierung ebenso in einem Hochfrequenzultraschallreaktor (500 kHz) aufgenommen. Die räumlichen Verteilungen für unterschiedliche Elektroden unterschieden sich dramatisch. Die Erklärung von Unterschieden in diesen Verteilungen durch eine starke lokale Erwärmung der teflonisierten Elektrode wegen der Ultraschallabsorption wurde vorgeschlagen und experimentell bestätigt.

Mehrere Abhängigkeiten des Grenzstroms von dem Abstand zwischen der Arbeitselektrode und der Schallquelle wurden in der Literatur berichtet. In der Mehrheit der Fälle [MAR96], [BIR96], [COM97], [BAN04], [HEN05] nimmt der Strom stetig mit der Zunahme des Abstands ab. Bei F.Trabelsi et al. [TRA96] und F. J. Del Campo [CAM99] wurden komplexere Abhängigkeiten mit allerdings zunehmendem Strom gezeigt.

### 3.2.2.2 Einflüsse der Schalleistung und der Frequenz

Diverse Abhängigkeiten des Grenzstromes von der akustischen Intensität findet man in der Literatur. In [LOR96] wurde eine direkte Proportionalität des Grenzstromes zur Intensität gezeigt. In [BAN04] hingegen wurde eine Proportionalität zur Quadratwurzel aus der Intensität ermittelt.

Der Einfluss der Frequenz wurde in [LOR96] untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass sowohl das Einbringen von Ultraschall wie auch die Rotation einer Scheibenelektrode die Diffusionsschichtdicke vor der Elektrode reduzieren. Dies führt zu einer Erhöhung des Grenzstromes bzw. Stofftransportrate. Es ist möglich dem durch Ultraschall hervorgerufenen Effekt einem Effekt, der durch die Rotation der Elektrode hervorgerufen wird, gegenüberstellen. Eine Beschallung mit bestimmter Leistung und Frequenz des Ultraschalls führt zu der gleichen Erhöhung des Grenzstromes, wie das bei einer bestimmten Umdrehungsgeschwindigkeit beobachtet wird.

### 3.2.3 Stofftransportuntersuchung in Mikrostrukturen

Die experimentelle Untersuchung des Stofftransportes in Mikrostrukturen wurde am IMT von K. Leyendecker durchgeführt [LEY95]. Die Stofftransportuntersuchung in dieser Arbeit wurde

mit Hilfe der Grenzstrommethode an rotierenden Mikrostrukturelektroden (RME, Abb. 2-6) gemacht. Der Einfluss der durch Rotation erzwungenen Konvektion (ohne Eintrag von Schall) wurde untersucht. Für die Experimente wurden die Elektroden mit Aspektverhältnissen von 0 bis 20 eingesetzt. Der Durchmesser der einzelnen Mikroelektroden betrug 50 µm, 100 µm und 200 µm.

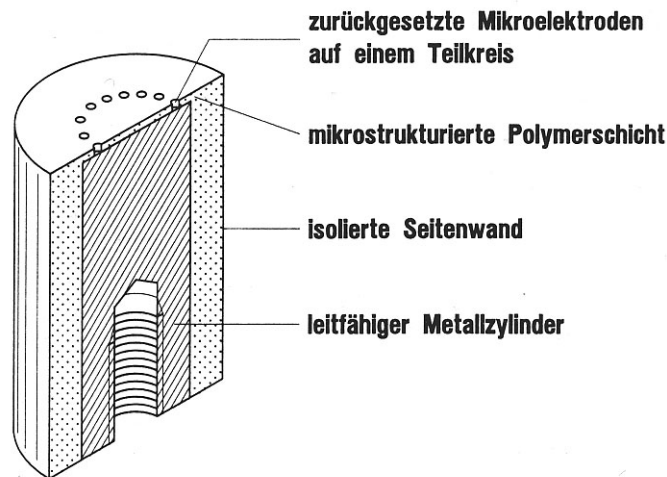


Abb. 3-3 Skizze einer Rotierenden Mikrostrukturelektrode (RME), [LEY95]

Die Parameter für die Ähnlichkeitszahlen wurden von diesem Autor folgendermaßen definiert:

$$Re = \frac{dr\omega}{\nu} \quad (3.7)$$

mit  $d$ : Durchmesser der einzelnen Mikroelektrode als charakteristische Länge,  $r$ : Teilkreisradius der RME und  $\omega$ : Kreisfrequenz. Das Produkt dieser Größen ergibt die Strömungsgeschwindigkeit.

Die Schmidt-Zahl bleibt während der elektrochemischen Untersuchungen konstant und beträgt für wässrige Lösungen ca. 1000.

Die tatsächliche Diffusionslänge zur Berechnung der Sherwood-Zahl nach Gleichung (2.8) ist im elektrochemischen Experiment mit der Nernstschen Diffusionsschichtdicke identisch und kann durch die Diffusionsgrenzstromdichte berechnet werden:

$$\delta_N = \frac{nFDC_\infty}{j_{lim}} \quad (3.8)$$

und die Sherwood-Zahl ist dann nach [LAN81]:

$$Sh = \frac{L}{nFC_\infty D} j_{lim} \quad (3.9)$$

mit  $n$ : Anzahl der in der Reaktion teilnehmenden Ionen,  $F$ : Faradaysche Konstante,  $C_\infty$ : Konzentration im Elektrolytinneren,  $j_{lim} = I_{lim}/A$ : Grenzstromdichte,  $A$ : Gesamtfläche einer RME,  $L$ : charakteristische Länge.

Für die charakteristische Länge zur Berechnung der Sherwood-Zahl können zwei Definitionen benutzt werden. Für den Fall ohne äußere Konvektion [BON88] setzt sie sich aus einem linearen Diffusionsfeld innerhalb einer zurückgesetzten Mikroelektrode und aus einem nichtlinearen, außen liegenden Diffusionsfeld zusammen.

$$L_1 = h + \frac{\pi}{8} d \quad (3.10)$$

mit  $h$ : Strukturhöhe,  $d$ : Durchmesser der einzelnen Mikroelektrode. Bei gut ausgebildeter Konvektion ist die charakteristische Länge ausschließlich durch das innere Diffusionsfeld bestimmt. Dann gilt

$$L_2 = h . \quad (3.11)$$

Somit wurde die Sherwood-Zahl in zwei Definitionen (mit  $L_1$  und  $L_2$ ) aus experimentellen Daten berechnet. Die Ergebnisse wurden in dimensionsloser Form als Abhängigkeit der Sherwood-Zahl gegen die Reynolds-Zahl logarithmisch aufgetragen. Die wesentlichen Zusammenhänge stimmten für beide Definitionen der Sherwood-Zahl. Es konnte gezeigt werden, dass der Stofftransport in drei Regime hinsichtlich der Reynoldszahl eingeteilt werden kann: rein diffusiv (für  $-1,5 \leq \lg Re \leq -0,5$ ), laminar konvektiv-diffusiv (für  $-0,5 \leq \lg Re \leq 0,5$ ) und die laminar-turbulente Konvektion (für  $\lg Re > 0,5$ ). Die konvektiven Komponenten verlieren mit der Zunahme des Aspektverhältnisses an Bedeutung, so dass der Stofftransport bei einem Aspektverhältnis 20 ausschließlich durch die Diffusion bestimmt wird.

### 3.3 Simulation des Stofftransportes in Mikrostrukturen im beschallten System

Mit der Simulation des Stofftransportes in den Mikrostrukturen unter dem Einfluss von Megaschall beschäftigten sich die amerikanischen Wissenschaftler S. K. Griffith und R. H. Nilson [NIL00], [GRI02], [NIL02], [NIL03].

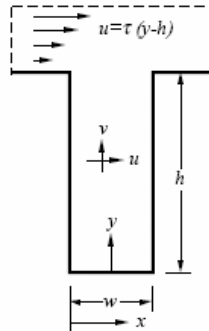


Abb. 3-4 Skizze einer Grabenstruktur, [NIL00]

Alle Rechnungen wurden für einen Graben Abb. 3-4 mit der Höhe  $h$  und Breite  $w$  (Aspektverhältnis  $A = h/w$ ) ausgeführt. Um die Verbesserung des Stofftransportes durch den Megaschalleintrag numerisch abzuschätzen, wurden allgemein zuerst analytische Lösungen für die Beschreibung einer periodischen Strömung genutzt, um zeitliche Mittelwerte für Reynoldsspannungen auszurechnen. Die Reynoldsspannungen bilden sich wegen der periodischen Bewegung aus und wirken als Triebkraft für die stationären akustischen Strömungen. Die daraus resultierenden stationären Fluss- und Transportraten innerhalb der Vertiefungen wurden durch die numerische Lösung der Navier-Stokes Gleichung und der Stofftransportgleichung berechnet.

Die Parameter für die Ähnlichkeitszahlen wurden von diesen Autoren wie folgt definiert:

$$Pe_w = \frac{u_{s0} w}{D}, \quad (3.12)$$

$u_{s0}$  ist die nominelle Geschwindigkeit der akustischen Strömung entlang der Strukturwand.

$$u_{s0} \equiv \frac{u_{a0}^2}{c} = \frac{I}{\rho c^2}, \quad (3.13)$$

$u_{a0}$  ist hier die nominelle akustische Geschwindigkeit (3.3), die der mittleren Schallschnelle an der Strukturöffnung bei der Schallintensität  $I$  entspricht:

$$u_{a0} = \sqrt{\frac{I}{\rho c}}. \quad (3.14)$$

Nachdem die Gleichungen (3.13) und (3.14) in die Gleichung (3.12) eingesetzt werden, bekommt man:

$$Pe_w = \frac{I w}{\rho c^2 D}. \quad (3.15)$$

Für das analytische Modell [NIL03] wurde eine modifizierte, auf die mittlere Geschwindigkeit der Abwärtsströmung,  $\bar{V}$ , bezogene Peclet-Zahl eingeführt und für weitere Berechnungen benutzt:

$$Pe_a = \frac{\bar{V}w}{D} = Pe_w \frac{\bar{V}}{u_{s0}} \approx 0,1Pe_w = \frac{Iw}{10\rho c^2 D}. \quad (3.16)$$

Die Sherwood-Zahl zeigt in dieser Fragestellung das Verhältnis von berechnetem Stofftransport in senkrechter Richtung zum Stofftransport, der nur durch Diffusion ablaufen würde und wurde nach folgender Formel numerisch berechnet:

$$Sh = \left( \frac{h}{D\Delta C} \right) \frac{1}{w} \int_0^w D \frac{\partial C}{\partial y} dx = A \int_0^1 \frac{\partial C^*}{\partial y^*} dx^* \quad (3.17)$$

wobei die mit \* markierten Werte auf die Breite  $w$  normiert sind.

Für die Entwicklung bei einer Frequenz von 1 MHz und einer Leistung von 6 W/cm<sup>2</sup> wurden aus der Simulation folgende Aussagen [NIL00] gewonnen:

- In der Vertiefung entwickelt sich eine toroidale Strömung, die den Wänden entlang mit einer maximalen Geschwindigkeit von 1 mm/min einströmt. Das Ausströmen erfolgt in der Mitte der Vertiefung.
- Die Form des Strömungsprofils hängt von dem Verhältnis der Strukturbreite zur Dicke der viskosen Grenzschicht ab.
- Die berechnete Zunahme des Stofftransports im Vergleich zu reiner Diffusion beträgt das 4-6 fache für Aspektverhältnisse von 3 bis 10 bei einer Strukturbreite größer als 10 µm. In kleineren Kavitäten kann die Strömungsgeschwindigkeit durch die Überlagerung der viskosen Grenzschichten unterdrückt werden. Eine Erhöhung der Frequenz würde zwar zur Verringerung der Grenzschicht führen, aber es entstehen dabei uneffektive, multizellenartige Strömungen. Das gilt besonders für den Fall, wenn die Wellenlänge größer ist als die Strukturhöhe.
- Der Stofftransport bei der Galvanoformung wird wenig von Megaschall beeinflusst, da der Diffusionskoeffizient eines Metallions im Elektrolyten um mehrere Größenordnungen kleiner als der eines Polymerfragmentes im Entwickler ist.

Das numerische Modell für die Bestimmung der Sherwoodzahl siehe Formel (3.13) wurde in einer weiteren Arbeit mit einem analytischen Modell [NIL03] ergänzt und die Ergebnisse der Rechnung nach beiden Modellen wurden miteinander und mit den experimentell gewonnenen Daten von Zanghellini [ZAN98] verglichen. Die rechnerischen Ergebnisse korrelieren mit den experimentell gewonnenen Werten. Das Model kann erklären, dass die drei- bis vierfache Reduzierung der Entwicklungszeiten für Strukturen mit einer Breite von mehreren Mikrometer auf akustische Strömungen zurückzuführen ist. Für Submikrometerstrukturen wäre eine Erhöhung um das zehnfache der Schalleistung und der Frequenz notwendig.

In einer weiteren Arbeit von Griffiths und Nilson [NIL02] wurden beide früher erwähnten Modelle zur Simulation der Entwicklungszeiten von PMMA in GG-Entwickler angewandt. Die

Entwicklungszeit setzt sich aus einer kinetischen Komponente und einer Stofftransportkomponente zusammen:

$$t_{dev} = t_{kin} + t_{transp} \quad (3.18)$$

Die kinetische Komponente nehmen die Autoren als Funktion der Resisthöhe, der Entwicklertemperatur und des Dosisprofils [TAN98]. Die Transportkomponente bestimmen sie durch die Sherwood-Zahl. Die Entwicklungszeit wurde schließlich nach dem Ausdruck (3.19) berechnet:

$$t_{dev} = \frac{h}{R(1-C^*)}, \quad C^* = \frac{hR}{hR + DSh}, \quad (3.19)$$

mit  $R$ : kinetische Rate,  $D$ : Diffusionskoeffizient.

Die Sherwood-Zahl wurde mit Hilfe der analytischen und numerischen Modelle in Abhängigkeit von dem Aspektverhältnis und den Strömungsbedingungen (Peclet-Zahl) berechnet. Um die Zuverlässigkeit der Modelle zu prüfen, wurden die gerechneten Sherwood-Zahlen mit den experimentell bestimmten von Leyendecker [LEY95] verglichen (Abb. 3-5).

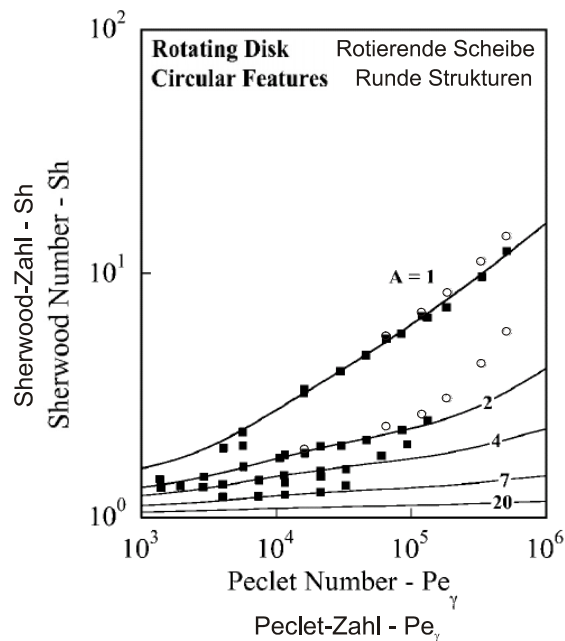


Abb. 3-5 Vergleich des analytischen Modell (Linie) mit den an RME gemessenen Werten (Punkte). Helle Punkte entsprechen Aspektverhältnissen A=0,5 und 1,7, [GRI02]

Die Abhängigkeit der mittleren Sherwood-Zahl vom Aspektverhältnis bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen, wie die erzwungene Konvektion durch Rotation und Konvektion durch Schalleintrag wurden ermittelt und grafisch dargestellt (Abb. 3-6). Es wurde festgestellt, dass eine merkliche Verbesserung des Stofftransportes mittels der erzwungenen Konvektion nur für Strukturen mit dem Aspektverhältnis kleiner 5 möglich ist. Mit Megaschallagitation ist sie auch für größere Aspektverhältnisse möglich.

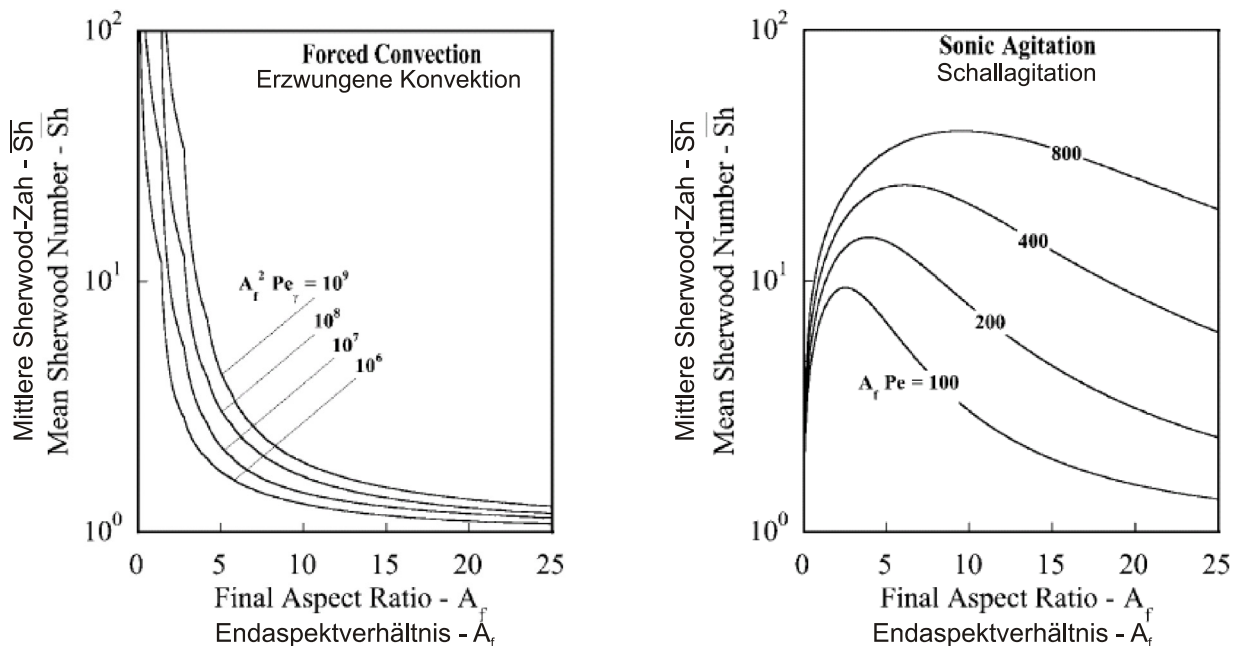


Abb. 3-6 Mittlere Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von Aspektverhältnis bei der Konvektion (links) und beim Schalleintrag (rechts), [GR102]

Für die Entwicklungszeiten wurden die Abhängigkeiten der Sherwoodzahl von der Resisthöhe  $h$  und der charakteristischen Breite der Struktur  $w$  simuliert. Die Ergebnisse wurden als dimensionslose Abhängigkeit der Sherwood-Zahl von Pecletzahl präsentiert.

Diese Abhängigkeit hat zwei Asymptoten:  $Sh_0$  für kleine Pecletzahlen  $Pe < 100$  und  $Sh_\infty$  für große Pecletzahlen  $Pe \gg 100$ :

$$Sh_0 = 1 + 0,022 Pe_a^2 \quad (3.20)$$

$$Sh_\infty = 1 + 2,4 \frac{h}{d} Pe_a^{\frac{1}{3}} \quad (3.21)$$

Für die ganze Bereich der Pecletzahlen wurde eine analytische Approximation vorgeschlagen:

$$Sh = 1 + \frac{Sh_0 Sh_\infty}{Sh_0 + Sh_\infty} \quad (3.22)$$

Die Gleichungen (3.20), (3.21) und (3.22) charakterisieren die Abhängigkeit der Stofftransportrate von der Schallintensität (siehe (3.15)).

Nach der Berechnung der Entwicklungszeiten aus diesen Werten (3.19) konnte gezeigt werden, dass die Entwicklungszeiten für die Strukturen mit der Breite  $w > 20 \mu\text{m}$  und mit allen Aspektverhältnissen durch den Eintrag von Megaschall reduziert werden können.

Ein weiterer Schritt, die Ermittlung der Entwicklungstiefen nach einer bestimmten Entwicklungsdauer für unterschiedliche Schalleistungen und Strukturgrößen, wurde in der nächsten Arbeit [NIL03] beschrieben. Die simulierten Werte wurden mit den experimentellen Daten von J. Zanghellini [ZAN98] verglichen und sind mit diesen in guter Übereinstimmung.

### 3.4 Motivation und Vorgehensweise für zukünftige Experimente

Die Stofftransportrate kann durch mehrere Effekte, für die Ultraschall verantwortlich ist, zunehmen. Hierzu gehören akustische Strömungen, Kavitation und Erwärmung. Die Effekte hängen von den Eigenschaften des Systems ab und sind unterschiedlich stark ausgeprägt. Zu den Systemeigenschaften zählen

- Eigenschaften der Lösung wie Dichte, Viskosität, Diffusionskoeffizient, Schallabsorptionskoeffizient, Gasgehalt und Gehalt der Stoffe, die Wände der Kavitationsblasen stabilisieren
- Eigenschaften der Schallquelle wie Frequenz, Leistung, Geometrie, Intensitätsverteilung und räumliche Verteilung der Kavitationsaktivität
- Eigenschaften der Probe. Hierzu zählen die Größe und Geometrie der Probe (Einfluss auf die Diffusionsgrenzschicht für Mikro- und Makrostrukturen) und deren physikalische und chemische Eigenschaften.

Deshalb ist die Untersuchung der Stofftransportprozesse im Ultraschallfeld keine triviale Aufgabe. Eine klare Rollenverteilung dieser Effekte für ein neues System kann erst nach aufwändigen theoretischen und experimentellen Studien vorgeschlagen werden, da sich die Effekte von Ultraschall oft überlappen und einander gegenseitig beeinflussen. Zum Beispiel, führt die Erwärmung des Mediums wegen der Schallabsorption zur Minderung der Viskosität. Dies führt zur besseren Ausbildung von Strömungen, der Abnahme der hydrodynamischen Grenzschicht und der Diffusionsschicht. Die Erwärmung bewirkt auch eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten und die Absenkung der Kavitationsschwelle. Es entstehen vermehrt Blasen. Diese Änderungen zusammen führen zum verbesserten Stofftransport und sind kaum voneinander trennbar.

Viele Arbeiten beschreiben die Untersuchungen von Stofftransportvorgänge in unterschiedlichen beschallten Systemen. Daraus ist es bekannt, dass die Stofftransportrate von mehreren Parametern, wie Frequenz, Leistung und Intensitätsverteilung der Schallquelle, Position der Probe im Schallfeld, laterale Abmessungen und Aspektverhältnis für Mikrostrukturen, abhängt. Jedoch wird in meisten dieser Studien kein Zusammenhang zwischen diesen Parametern und deren Rolle für die Effekte des Ultraschalls dargestellt. Um diesen Zusammenhang herzustellen, ist eine systematische Vorgehensweise, unter Berücksichtigung aller Systemeigenschaften, von entscheidender Bedeutung. In dieser Arbeit wurden zunächst die möglichen Effekte, die Megaschall hervorrufen kann, analysiert. Wichtig war hierbei, auch die Einflüsse des experimentellen Aufbaus selbst zu berücksichtigen. Nach der Analyse wurden einige Effekte experimentell untersucht. In Tab. 3-2 sind in der linken Spalte die Schritte aufgeführt, in denen das System analysiert wurde, in der rechten Spalte stehen die experimentellen Aufgaben.

Die Punkte 1 und 2 wurden in dieser Arbeit experimentell umgesetzt, Punkt 3 blieb auf Literaturstudien beschränkt. Den experimentellen Arbeiten folgten ein Vergleich und die Analyse der beobachteten Effekte. Aussagen über die Beiträge einzelnen Effekte konnten getroffen werden.



Tab. 3-2 Aufgaben zur umfassenden der Untersuchung des Stofftransports in einem unbekanntem Ultraschallsystem

Nr	Schritt	Aufgaben
1.	Analyse des konkreten Versuchsaufbaus unter bestimmten Versuchsbedingungen (fixierte Zellengeometrie, Probenmaterial, Temperatur, Druck, Gasgehalt der Lösung)	Aufnahme des Schalldruckverteilung (qualitativ)
		Prüfung der Korrelation der Stofftransportrate mit der Schalldruckverteilung
		Festlegung eines Ortes der Probe relativ zur Schallquelle zur Gewährleistung, der zum Kalibrieren des Systems dient, um reproduzierbare Versuchsbedingungen zu gewährleisten
2.	Untersuchung der einzelnen Parameter	Abhängigkeit von der „Schalleistung“ <sup>1</sup>
		Abhängigkeit vom Abstand zwischen Probe und Schallquelle
		Abhängigkeit von der Probengeometrie
3.	Trennen der Ultraschalleffekte	Künstliche Temperaturerhöhung/ Temperaturgradient in Abwesenheit von Megaschall
		Trennung der Effekte der akustischen Strömungen, durch Probeneinbau mit unterschiedlichen Winkeln
		Visualisierung der Strömungen
		Ermittlung der Kavitationszone

In dieser Arbeit wurde angestrebt, den Einfluss der Systemeigenschaften in deren einzelne Faktoren zu unterteilen. Es wurde überprüft, inwieweit die einzelnen Faktoren auf andere Systeme mit gleichen Eigenschaften übertragen werden können. Mittels der hier angewandten Grenzstrommethode, die sich für die Untersuchung von elektrochemischen Systemen bewährt hat, können andere nicht elektrochemische Systeme mit ähnlichen Eigenschaften modelliert werden. Dies ermöglicht die Verifikation von existierenden rechnerischen Modellen, wie zum Beispiel des Modells aus der Arbeitsgruppe von S. K. Griffith und R. H. Nilson.

<sup>1</sup> In dieser Arbeit: an den Tauchschwinger angelegte elektrische Leistung

## 4 Experimenteller Ansatz

### 4.1 Anforderungen an den Messaufbau

Das Messsystem muss den Aufgaben entsprechend aufgebaut werden. Die wesentlichen Anforderungen an den Messaufbau entspringen dem Ziel eines Experimentes, einen Effekt ohne Störung zu beobachten, zu registrieren und unter gegebenen Bedingungen zu reproduzieren. Als solcher zu untersuchender Effekt gilt in dieser Arbeit eine Änderung der Stofftransportrate unter Megashalleinfluss. Die Messungen sollten daher in einem Gehäuse mit einer eingebauten Schallquelle und angeschlossenen Meßsystem erfolgen.

Zur genauen Fixierung des Messaufbaus hätte sich ein eckiges kunststoffbeschichtetes Metallgehäuse angeboten. Dies hätte eine visuelle Kontrolle des Versuchsaufbaus ausgeschlossen. Deshalb wurde die Experimentiereinheit in einem durchsichtigen Glasgefäß aufgebaut, um eine visuelle Kontrolle während des Experiments zu ermöglichen. Dies erlaubt die Detektion und Korrektur von Störeinflüssen. Zum Beispiel kann beim Eintauchen einer Messelektrode eine Blase auf deren Arbeitfläche adsorbieren. Durch visuelle Prüfung wird die Blase erkannt und entfernt. In einem Glasgefäß können prinzipiell auch die großräumigen Strömungen visualisiert werden und die Kavitationszonen mittels Sonolumineszenz-Methode detektiert werden.

Für die Untersuchung des Schallfeldes in der Megashallzelle wurde die Schalldruckamplitude mittels eines Hydrophons gemessen. Das Messsignal wurde über einen Potentiostaten registriert.

Die Untersuchung des Megashalleinflusses auf die Stofftransportrate wurde mit Hilfe der elektrochemischen Grenzstrommethode durchgeführt. Dafür wurde der Grenzstrom an einer Elektrode im Redoxelektrolyten aufgenommen. Die Aufnahme des Grenzstroms erfolgt ebenso über einen Potentiostaten. Mögliche elektrische Störungen müssen bei diesen beiden Arten von Messungen ausgefiltert werden. Dies geschieht über einen in den Potentiostaten integrierten Filter.

Tab. 4-1. Übersicht über Systemeigenschaften

Nr	Systemeigenschaften	Parameter
1.	Eigenschaften der Lösung	Temperatur, Druck, Zusammensetzung, Gasgehalt, Dichte, Diffusionskoeffizient, Viskosität, Absorptionskoeffizient
2.	Eigenschaften der Schallquelle	Frequenz, regelbare Leistung, Intensitätsverteilung, stabiles Schwingungsverhalten, „homogenes Schallfeld“
3.	Eigenschaften der Probe	Größe und Geometrie der Probe, physikalische und chemische Eigenschaften, Positionierung im Schallfeld

Um die Reproduzierbarkeit der Experimente zu gewährleisten, müssen die Systemeigenschaften (Tab. 4-1) während jedes einzelnen Versuches zeitlich stabil gehalten werden. Beispielweise sollte das System temperiert sein, die zu untersuchende Proben sollten genau positioniert werden.

## 4.2 Messaufbau

Die elektrochemischen Experimente wurden in einer elektrochemischen Zelle mit integrierter Megaschallquelle Abb. 4-1 durchgeführt. Diese Art der elektrochemischen Zelle wird im Weiteren als Megaschallzelle (*megasonic cell*) oder sonovoltammetrische Zelle (*sonovoltammetric cell*) bezeichnet.

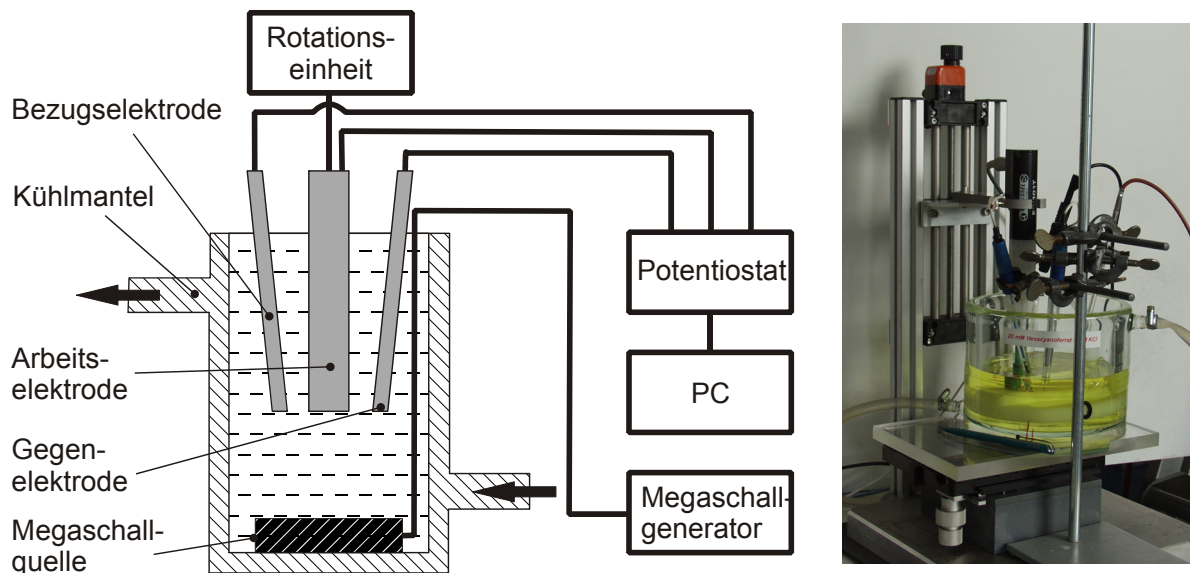


Abb. 4-1 Prinzipskizze einer Megaschallzelle und Photo der benutzten Megaschallzelle

Eine elektrochemische Zelle besteht aus einem Gefäß mit Elektrolyten und drei Elektroden, einer Arbeitselektrode (*working electrode*), einer Bezugselektrode (*reference electrode*) und einer Gegenelektrode (*counter electrode*). An der **Arbeitselektrode** (auch Messelektrode genannt) laufen die zu untersuchenden Prozesse ab. Um Nebenreaktionen an der Arbeitselektrode zu eliminieren, besteht diese aus einem inerten, leitenden Material. Der Strom fließt zwischen der Arbeitselektrode und der **Gegenelektrode**, die ebenso aus einem inerten leitenden Material hergestellt wird. Das Potential an der Arbeitselektrode wird in einer stromdurchflossenen Zelle gegen eine **Bezugselektrode**, auch Referenz- oder Vergleichselektrode genannt, als Spannung zwischen diesen Elektroden gemessen. Als Bezugselektrode wählt man eine Elektrode „zweiter Art“, an der sich das Gleichgewichtspotential schnell und reproduzierbar einstellt. Die Spannungsmessung erfolgt hochohmig, damit das Potential der Bezugselektrode durch den Strom nicht beeinflusst wird und über die Zeit konstant bleibt.

Als Arbeitselektroden dienten in dieser Arbeit goldene rotierende Scheibenelektroden mit einem Durchmesser von 2 mm (RDE, RADIOMETER ANALYTICAL) und mit dem LIGA-Verfahren hergestellte goldene rotierende Mikrostrukturelektroden (RMEs). Die Konstruktion und die Herstellungstechnik von RMEs wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Diesem Thema ist das nächste Kapitel gewidmet.

Als Bezugselektrode wurde eine  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode (XR 200, RADIOMETER ANALYTICAL) mit dem elektrochemischen Potential von 652 mV gegen eine

Standardwasserstoffelektrode eingesetzt. Alle in dieser Arbeit erwähnten Spannungen sind bezüglich dieser Elektrode angegeben. Eine Platindrahtelektrode (XM 110, RADIOMETER ANALYTICAL) diene als Gegenelektrode.

Die Steuerung des Strom- oder Spannungsverlaufs, sowie die Aufnahme der  $I(U)$ -Kurven erfolgte mit Hilfe eines Potentiostaten „EG & G Princeton Applied Research 273A“. Ein Prinzipschaltbild einer potentiostatischen Schaltung nach [HAM85] ist in Abb. 4-2 dargestellt. Mit „M“, „B“ und „G“ sind Mess-, Bezugs- und Gegenelektrode bezeichnet.

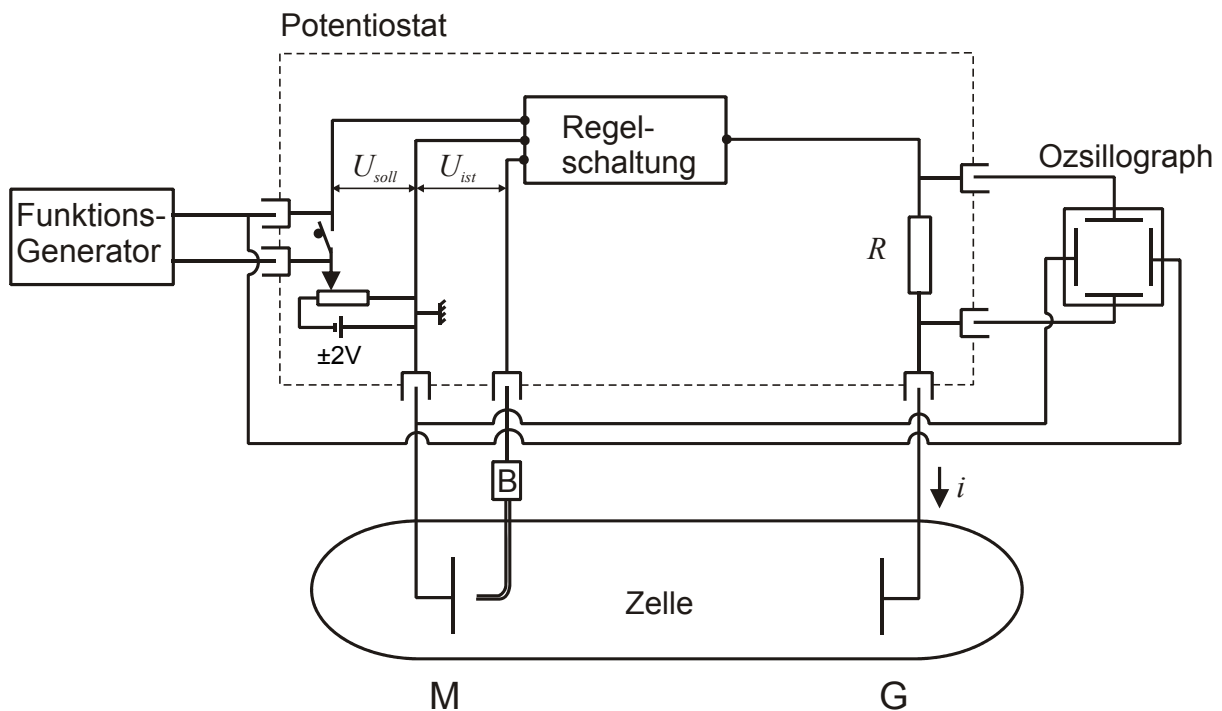


Abb. 4-2 Prinzipschaltbild eines Potentiostaten, nach [HAM85]

„Die Einstellung eines gewünschten Potentials  $\varphi_M(i)$  erfordert den ständigen Vergleich mit einem Bezugspotential, im allgemeinen mit dem Potential der Bezugslektrode B. Hierzu wird das Potential der Messelektrode mit einer Potentialsonde (Luggin-Kapillare) möglichst dicht vor der Elektrode abgetastet und einer elektronischen Regelschaltung, einem sog. Potentiostaten, zugeführt, Abb. 4-2

Am Eingang der Regelschaltung wird die zwischen der Messelektrode M und der Bezugslektrode B bestehende Potenzialdifferenz (Istspannung  $U_{ist}$ ) mit einer Sollspannung  $U_{soll}$  verglichen.

$U_{soll}$  kann dabei ein zeitlich konstanter Wert sein – erzeugt über den 2-V-Gleichspannungskreis – oder eine zeitlich variable Spannung, eingespeist durch einen Funktionsgenerator. Besteht ein Unterschied zwischen Ist- und Sollspannung, so gleicht die Regelschaltung mit Einstellzeiten von weniger als  $10^{-5}$  s die Istspannung der vorgegebenen Sollspannung an, indem ein passender Strom durch die Zelle geschickt wird.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die Regelschaltung besteht im wesentlichen aus einem Differenzbildner mit nachgeschaltetem (gegengekoppelten) Leistungsverstärker.

Das auf die Vergleichselektrode B bezogene Messpotential  $\varphi_M(i)$  entspricht damit stets dem vorgegebenen Sollspannungswert, der Strom  $i$  wird am Widerstand  $R$  abgegriffen. Gibt man eine zeitlich veränderliche, z. B. linear ansteigende Spannung vor, so kann mit dem Oszillographen (rechter Bildteil) direkt die Strom-Potential-Kurve aufgenommen werden.<sup>1</sup>

(wörtliches Zitat aus „Elektrochemie II“ von C. H. Hamann, W. Vielstich [HAM85], s. 128-130)

Der in der experimentalen Anordnung eingesetzte Potentiostat „EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH 273A“ ist PC-gesteuert. Durch eine spezielle Software (Power Suite, PRINCETON APPLIED RESEARCH) wird die gesamte Schaltung inklusive Oszillographen und Funktionsgenerator simuliert und verwaltet.

Tab. 4-2 Eigenschaften des benutzten Redox-Elektrolyten bei 20 °C

Eigenschaft	Bezeichnung	Messeinheit	Betrag
Dichte	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	1,0525
Kinematische Viskosität	$\nu$	mm <sup>2</sup> /s	0,8701
Diffusionskoeffizient	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	$D$	5.43 · 10 <sup>-6</sup>
	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	$D$	6.17 · 10 <sup>-6</sup>
Konzentration	KCl	$C$	1
	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$C$	20
	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$C$	20

Die Experimente wurden in einem Redox-Elektrolyten durchgeführt. Der Elektrolyt ist eine wässrige Lösung von 20 / 20 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] / K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] in 1 M KCl. Das Wasser für die Lösung wurde entgast, um den Einfluss des Sauerstoffes auf das Grenzstromplateau und die Entwicklung von Blasen unter der Beschallung zu minimieren. Die Eigenschaften des Elektrolyts sind in der Tab. 4-2 aufgeführt.

Der Elektrolyt befand sich in einem Glasgefäß (Ø150 mm) versehen mit einem Kühlmantel. Die Temperatur im Gefäß wurde mittels eines Kälte-Umwälzthermostaten (FP35-HC, JULABO LABORTECHNIK GmbH) bei  $T = 20 \pm 2$  °C konstant gehalten. Der Temperaturfühler für die externe Temperaturregelung wurde in der Nähe der Arbeitselektrode platziert. Für alle Untersuchungen wurde ein konstantes Volumen des Elektrolyts von 750 ml genommen.

Als Megaschallquelle wurde ein Tauchschwinger (SONOSYS GmbH) mit einer Frequenz von 1 MHz und mit einer maximalen elektrischen Leistung von 250 W eingesetzt. Die Einstellung der Leistung erfolgte in 10 %-Schritten von 30 bis 100 %. Die Abmaße des Tauchschwingers betragen 140 mm x 42 mm x 23 mm. Die mittlere Intensität der Schwingungen betrug nach

<sup>1</sup> Es handelt sich um eine quasistationäre Kurve. Bei extrem hoher Potentialanstieggeschwindigkeit – plötzliches Einschalten einer vorgewählten Sollspannung – registriert man den Strom-Zeit-Verlauf

Angaben des Herstellers  $7 \text{ W/cm}^2$  bei 100 % elektrischer Leistung. Die Änderung der Leistung ist linear, so dass 50 % der elektrischen Leistung einer Schallintensität von  $3,5 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Die Beschallung erfolgte kontinuierlich während jeder einzelnen Messung (einige Minuten). Zwischen den Messungen wurde die Schallquelle abgeschaltet, um eine Überhitzung der Messelektrode zu vermeiden.

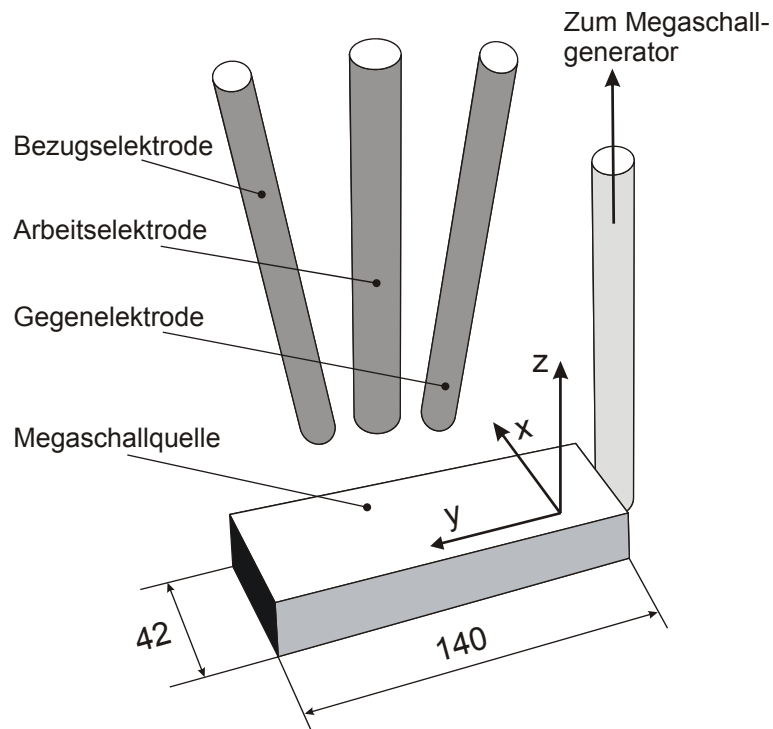


Abb. 4-3 Koordinatensystem in der Megaschallzelle

Die Schallquelle wurde mittels einer speziellen Halterung fest in das Gefäß eingebaut. Damit wurde eine reproduzierbare Position der Schallquelle bezüglich des Messaufbaus sichergestellt. Um die Abhängigkeit des Grenzstromes und der Schalldruckamplitude von der Position der Probe zu untersuchen, wurde ein Koordinatensystem (Abb. 4-3) in die Megaschallzelle eingeführt: Die X-Achse wurde längs der kurzen Seite des Tauchschwingers und die Y-Achse – längs der langen Seite definiert. Die Z-Achse wurde senkrecht dazu vom Schallgeber ausgehend nach oben definiert.

Für die präzise Positionierung der Probe in der X-Y-Ebene wurde das Gefäß an einem X-Y-Tisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mm befestigt und gegen die Probe positioniert. Die Z-Positionierung wurde während der Arbeit kontinuierlich verbessert. Am Ende der Arbeit wurde ein Stativ mit Verfahrslitten eingesetzt. Die Aufnahme des Messinstruments konnte je nach Einsatzgebiet für die Arbeitselektrode oder das Hydrophon ausgetauscht werden. Die Positioniergenauigkeit dieses Stativs betrug 0,05 mm.

Für Vorversuche (Schallfelduntersuchung entlang der Z-Achse) erfolgte die Z-Positionierung durch die Befestigung der Hydrophonaufnahme an einer Stativstange mit Mikrometergewinde ( $500 \mu\text{m}$  pro Gang): Die Aufnahme wurde zwischen zwei Mikrometernuttern geklemmt. Die Genauigkeit dieser Positionierungseinheit war wegen der zu geringen Steifigkeit des Systems für weitere Messungen nicht ausreichend. Deshalb

wurde ein massiveres Stativ mit Verfahrsschlitten für die Hauptversuche konstruiert und eingesetzt.

Die Effekte des Megaschalls sind extrem von der Z-Position abhängig, da die Schallfeldgrößen (Schalldruck, Schallauslenkung, Schallschnelle) sich innerhalb der Hälfte der Wellenlänge ändern. Im Wasser beträgt  $\lambda/2 = 0,75$  mm für die Frequenz 1 MHz. Deshalb ist die genaue Positionierung des Messinstruments bezüglich der Z-Achse wesentlich.

### **4.3 Durchführung der Untersuchungen in der Megaschallzelle**

Zunächst wurde die Verteilung der Schalldruckamplitude in der Megaschallzelle mit einem Hydrophon bestimmt. Anschließend wurde der Einfluss von Inhomogenitäten des Megaschallfeldes auf die Stofftransportrate untersucht. Dies geschah mittels RDE. Die Stofftransportuntersuchungen in Mikrostrukturen wurden mittels rotierenden Mikroelektroden (RME) durchgeführt.

#### **4.3.1 Charakterisierung des Megaschallfeldes mittels Hydrophon**

Um das Megaschallfeld in der Megaschallzelle zu charakterisieren, wurde die Verteilung der Schalldruckamplitude aufgenommen. Diese Messung liefert Informationen über die zeitliche und räumliche Stabilität der Megaschallquelle. Die Zonen, in denen die Schalldruckamplitude Maxima hat, gelten als potentielle „aktive Zonen“, in denen die Stofftransportrate ihren Maximalwert erreicht. In aktiven Zonen können die Megaschalleffekte am deutlichsten beobachtet werden. Neben dem Interesse an der Verteilung des Schallfeldes war ein Ziel dieser Messung, einen Bereich zu finden, in dem die Schalldruckamplitude weitgehend konstant ist. In diesem Bereich führen geringe Abweichungen in der Position des Messsystems zu einer vernachlässigbaren Abweichung im Messergebnis. Es empfiehlt sich, das Messsystem in so einem Bereich zu positionieren. Dies erleichtert die Handhabung des Messaufbaus erheblich.

Für die Schallfelduntersuchung wurde ein Hydrophon mit einer Messspitze mit Durchmesser von 1 mm (PRECISION ACOUSTICS LTD.) verwendet.

Die Spannungsamplitude am Hydrophon wurde für jeden Messpunkt über 200 s aufgenommen. Es wurde der Mittelwert des Messsignals berechnet und gegen eine Koordinate des Messpunktes aufgetragen. Für die X- und die Y-Richtung wurde die Verteilung mit einer Schrittweite von 1 mm aufgenommen. Für die Z-Koordinate wurde die Verteilung mit einer Schrittweite von 5 mm, 0,5 mm und 0,1 mm gemessen.

#### **4.3.2 Ermittlung des Grenzstromes an RDE**

Der nächste Schritt war die Aufnahme der Grenzstromverteilung mit RDE, was eine Aussage über die Verteilung der Stofftransportrate ermöglicht. Die resultierende Verteilung liefert die Information, welche Abhängigkeit der Stofftransportrate vom Schalldruck besteht. Experimentell wurde die RDE an dieselben Positionen gefahren, an denen das Schallfeld zuvor mittels Hydrophon aufgenommen worden war. Die Ergebnisse wurden normiert und miteinander verglichen.

Damit konnte eine geeignete Position der Arbeitselektrode für die Experimente mit RMEs festgelegt werden, sodass immer gleiche Bedingungen für alle weiteren Versuche herrschten. Die Experimente mit RME zielen darauf ab, die Abhängigkeit der Stofftransportrate von der angelegten elektrischen Leistung, der Position bezüglich der Schallquelle und von der Geometrie von RMEs zu ermitteln.

Die Ermittlung des Grenzstromes wurde mittels zweier Techniken durchgeführt. Für RDE wurde ein Dreieckspannungsdiagramm (*cyclic voltammetry*) aufgenommen und für RME wurde ein Potentialsprungverfahren (*potential step*) verwendet.

Ein so genanntes Dreieckspannungsdiagramm (*cyclic voltammogram*, CV) wird aufgenommen, indem ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode vorgegeben und der durch diese Elektrode fließende Strom registriert wird. Daraus erkennt man auch die Lage des Grenzstromplateaus und entnimmt Informationen über Elektrodendeckschichten und Elektrodenprozesse. Dies erlaubt eine Aussage über die Anwendbarkeit bzw. Qualität der Elektrode (ausführlicher siehe 5.3).

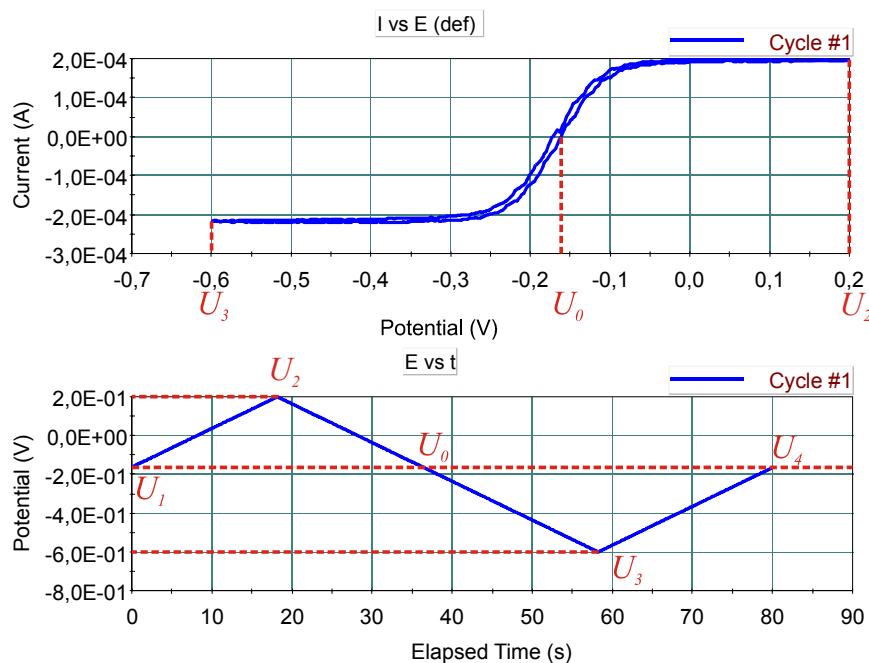


Abb. 4-4 Beispiel eines Dreieckspannungsdiagramms für ein Redoxsystem

Ein typisches Beispiel dieser Messung ist in Abb. 4-4 dargestellt. Für die Einstellung des Spannungsverlaufs werden vier Punkte:  $U_1 = U_4 = U_0$ , mit  $U_0$ : Ruhepotential (Leerlaufspannung)  $U_2$ ,  $U_3$  und die Rampe (*scan rate*),  $\dot{U}$ , die Geschwindigkeit mit der die Spannung von einem Punkt zum nächsten Punkt geändert wird, vorgegeben.

Die Messungen im Redoxelektrolyten (Hexacyanoferrat-Lösung) wurden nach folgender Vorgabe durchgeführt: Das dem System entsprechende Ruhepotential wurde  $U_0 = -164 \pm 2 \text{ mV}$  eingestellt.  $U_2 = 0,2 \text{ V}$  und  $U_3 = -0,6 \text{ V}$  wurden so ausgewählt, dass die Grenzstromplateaus deutlich ausgeprägt waren. Die Rampe betrug  $\dot{U} = 20 \text{ mV/s}$ . Die Grenzstrommessungen unter Megaschallbedingungen entlang der X- und Y-Achsen wurden bei konstanter Temperatur ( $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und konstanter Rotationsgeschwindigkeit



( $W = 500 \text{ UpM}$ ) durchgeführt. Die Schrittweite betrug 1 mm für die X-Achse und 5 mm für die Y-Achse.

### 4.3.3 Ermittlung des Grenzstromes an RMEs

Aus einem Dreieckspannungsdiagramm können zahlreiche Informationen entnommen werden, allerdings hat diese Technik im Bezug zur Grenzstrommethode einige Nachteile. Um einen stationären Prozess an einer RME zu gewährleisten, sollten die Messungen an den RMEs mit der Rampe von  $\dot{U} \leq 5 \text{ mV/s}$  durchgeführt werden. Somit vergrößert sich die Zeit für die einzelne Messung um den Faktor vier im Vergleich zu Messungen mit RDE. Sie beträgt für diesen Messaufbau von 7 min bis 15 min.

Die Messzeit für die Ermittlung des Grenzstromes sollte so klein wie möglich gehalten werden, weil während der Beschallung eine beachtliche lokale Erwärmung der Arbeitselektrode entsteht, die für RMEs schädlich ist (detaillierter siehe p. 6.2). Die Messzeit kann verkürzt werden, indem man einen Potenzi sprung vom Ruhepotential in den Grenzstrombereich ( $U < -0,35 \text{ V}$  oder  $U > 0 \text{ V}$ ) vorgibt und den resultierenden Strom aufnimmt. Unmittelbar nach dem Potenzi sprung wächst der Strom schnell, danach nimmt er langsam ab. Wird die Messung in einem stationären System ( $C_0 = \text{const}$ ,  $\delta_N = \text{const}$  etc.) durchgeführt, so geht der Strom nach dem Ablauf der Übergangsprozesse in einen konstanten, dem Grenzstrom entsprechenden Wert über. Je höher die Resistschicht und je größer das Aspektverhältnis ist (sie bestimmen die Höhe der künstlichen Diffusionsschicht), desto länger dauert es, bis der Strom den Grenzwert erreicht. Aus diesem Grund wurde die Messdauer 30 s für RMEs mit  $h/d \leq 5$  und eine Messzeit von 100 s für RMEs mit  $h/d > 5$  gewählt.

Zum Vergleich der Grenzströme, die an den Arbeitselektroden unterschiedlicher Geometrie gemessen wurden, bezieht man diese normalerweise auf deren aktive Elektrodenfläche:

$$i_{\text{lim},j} = \frac{I_{\text{lim},j}}{A_j} \quad (4.1)$$

mit  $i_{\text{lim},j}$ : Grenzstromdichte für j-Elektrode,  $I_{\text{lim},j}$ : an der j-Elektrode gemessener Grenzstrom,  $A_j$ : aktive Elektrodenfläche der j-Elektrode. Die Stromdichten für unterschiedliche Elektroden und unterschiedliche Bedingungen werden schließlich verglichen.

In dieser Arbeit erfolgte der Vergleich nach einem anderen Prinzip, da die aktive Elektrodenfläche für die selbst hergestellten RMEs von der Elektrodenfläche im Layout abweichen kann. Gründe für die Abweichung können eine unvollständige Entwicklung des Resists oder mangelnde Benetzung der Löcher mit Elektrolyten sein. Somit haben gleichartige RMEs ungleiche Elektrodenflächen. Um diese Toleranzen zu eliminieren, wurde in dieser Arbeit ein normierter Grenzstrom eingeführt: Die gemessenen Grenzstromwerte werden auf den Grenzstrom ohne Megaschall normiert, Gleichung (4.2).

$$I_{norm} = \frac{I_{lim}}{I_{lim0}} \quad (4.2)$$

mit  $I_{norm}$ : normierter Grenzstrom,  $I_{lim}$ : Grenzstrom bei zu untersuchenden Bedingungen ( $W = 500$  UpM,  $T = 20$  °C, Megaschall),  $I_{lim0}$ : Grenzstrom an der Arbeitselektrode bei Standardbedingungen ( $W = 500$  UpM,  $T = 20$  °C, kein Megaschall). Die Standardbedingungen wurden so gewählt, dass der Grenzstrom ohne Megaschall eindeutig gemessen wird. Dafür muss die Messung bei der konstanten Diffusionsschichtdicke über die ganze Elektrodenfläche ( $\delta(x, y, t) = const$ ) durchgeführt werden. Diese Bedingungen erreicht man durch die Rotation der Arbeitselektroden.

Für jede RME wurde der Grenzstrom in Abhängigkeit von zwei Parametern aufgenommen:

- a) Grenzstrom in Abhängigkeit vom Abstand der Elektrode zur Schallquelle. Der Abstand wurde mit einer Schrittweite von 0,1 mm gewählt.
- b) Grenzstrom in Abhängigkeit von der an die Schallquelle angelegte elektrische Leistung. Die Leistung wurde mit einer Schrittweite von 10 % relativ zur Maximalleistung gewählt.

Aus der Analyse der Ergebnisse für mehrere RMEs erhält man die Abhängigkeit des Grenzstroms von der Strukturgeometrie.

## 5 Experimente I: Herstellung und Test von rotierenden Mikrostrukturelektroden

### 5.1 Konstruktion der rotierenden Mikrostrukturelektroden

Um die Stofftransportvorgänge in Mikrostrukturen elektrochemisch zu untersuchen, braucht man mikrostrukturierte Elektroden als Arbeitselektroden. Eine mikrostrukturierte Elektrode ist schematisch in Abb. 5-1 dargestellt.

In eine Resistschicht aus Polymer, die auf einem leitenden Substrat aufgebracht ist, wird ein Lochmuster eingebracht. Die leitende Fläche ist damit auf die Fläche der Löcher begrenzt. Als Elektrodenfläche, an der elektrochemische Reaktion abläuft, dient der Boden dieser Lochstrukturen. Dieser Elektrodentyp wird in der Literatur als **zurückgesetzte Mikroelektrode** bezeichnet.

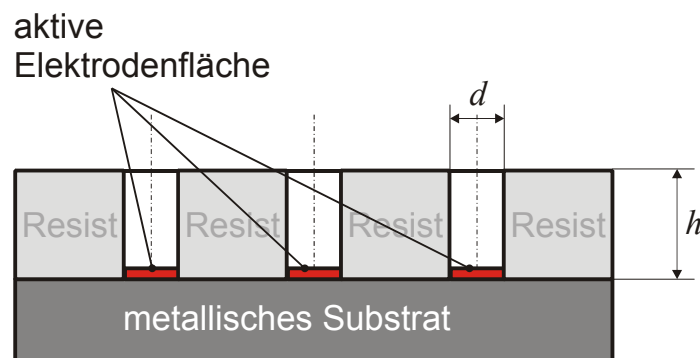


Abb. 5-1 Zurückgesetzte Mikroelektrode im Querschnitt

An der Arbeitselektrode wird der Grenzstrom ermittelt. Die gemessenen Grenzstromwerte sind in dieser Arbeit auf den Grenzstrom ohne Megaschall normiert. Um den Grenzstrom ohne Megaschall eindeutig zu messen muss die Messung an einer rotierenden Elektrode durchgeführt werden. Deshalb wurden in dieser Arbeit **rotierende Mikrostrukturelektroden (RMEs)** eingesetzt.

Eine erste Geometrie und Herstellungstechnik für RMEs wurde von K. Leyendecker [LEY95] vorgeschlagen. Diese Geometrie dieser RMEs wurde im Abb. 3-3 dieser Arbeit gezeigt (Seite 40). Ein kritischer Punkt dieser Elektroden war die kleine Elektrodenfläche. Dies hatte Grenzströme im Bereich von  $10^{-6}$  A bis  $10^{-5}$  A zur Folge. Zur Messung solch kleiner Ströme muss der Messaufbau in einen Faradayschen Käfig aufgebaut werden, um Störeinflüsse, die sonst in der Größenordnung des Messsignals auftreten, zu eliminieren. Der Aufbau in einem Faradayschen Käfig macht die Handhabung des Versuchsaufbaus kompliziert. Die Prozesse können nicht mehr visuell kontrolliert werden. Für einfachere und von Störsignalen unabhängige Messungen ist es sinnvoll, die gesamte Elektrodenfläche so groß zu halten, dass die resultierenden Ströme in der Größenordnung von mindestens  $10^{-4}$  A liegen.

Die Herstellungstechnik für die Elektroden von K. Leyendecker basierte auf dem Einbetten eines Titanzylinders in Epoxydharz, Bohren der Löcher in die Isolierungsschicht und der elektrochemischen Abscheidung von Gold in die Löcher. Diese Herstellungstechnik ist zwar kostengünstig, aber auf Lochstrukturen mit einem Durchmesser von minimal 50  $\mu\text{m}$  beschränkt. Wegen der Nachteile eines kleinen Grenzstroms und relativ großer Lochstrukturen waren diese RMEs für die Ziele dieser Arbeit nicht geeignet. Deshalb wurde hier eine neue Konstruktion der RMEs verfolgt.

An die Konstruktion der RMEs werden spezielle technische Anforderungen gestellt. Das sind:

- Ein Strom in der Größenordnung von 100  $\mu\text{A}$ , damit Störströme nicht die Messung verfälschen.
- Eine chemisch inerte Elektrodenfläche, damit sich die aktive Elektrodenfläche zeitlich nicht ändert.
- Eine Geometrie mit dem gewünschten Design und Aspektverhältnis, damit der Einfluss des Megaschall in Mikrostrukturen gezielt untersucht werden kann.
- Kompatibilität mit der verfügbaren Rotationseinheit für RDE.

Für die Messung eines eindeutigen Diffusionsgrenzstroms benutzt man passivschichtfreie Edelmetallelektroden, die zeitlich stabil sind und an denen eindeutige Elektrodenreaktionen ablaufen. Da der gemessene Strom der Elektrodenfläche proportional ist, muss diese während der Versuchsreihe unverändert bleiben. In der Praxis bedeutet es, dass sich keine schlecht leitenden Stoffe oder Blasen an der Elektrodenfläche an- oder ablagern dürfen. Die mikrostrukturierte Isolierungsschicht muss auf dem Substrat immer haften bleiben. Die Elektrodenfläche bestimmt den Absolutwert des Stromes. Um einen gut messbaren Strom zu bekommen, muss sie entsprechend groß sein. Für das Elektrodendesign heißt es, dass die mikrostrukturierte Isolationsschicht so viele Löcher haben soll, dass ihre Gesamtfläche in der Größenordnung von mehreren Quadratmillimetern liegt. Die Form der Löcher muss je nach Forschungsaufgabe gewählt werden. In dieser Arbeit wurden runde Löcher mit dem Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$ , sowie Gräben von 100  $\mu\text{m}$  x 5000  $\mu\text{m}$  untersucht.

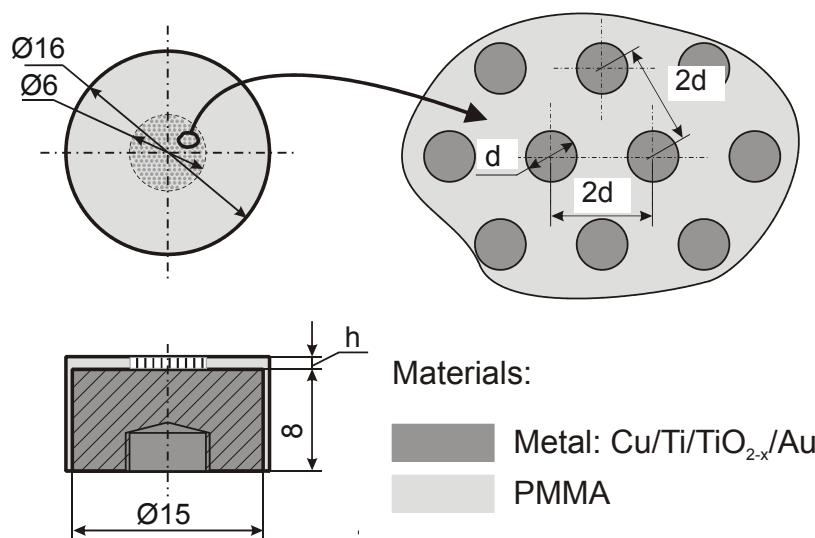


Abb. 5-2 Rotierende Mikrostrukturelektrode mit Lochstrukturen (RME)

Die gesamte Arbeitsoberfläche einer RME mit Lochstrukturen (Abb. 5-2) umfasst ein mikrostrukturiertes Feld von 6 mm Durchmesser mit ca. 20000 zurückgesetzten Kreisen (Löcher im Resist) mit einem Durchmesser  $d$  jeweils von 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  oder 100  $\mu\text{m}$ . Die gesamte aktive Elektrodenfläche entspricht der Summe der Fläche aller Löcher und beträgt ca. 5  $\text{mm}^2$ . Die Resistschichtdicke  $h$  wurde zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$  variiert. Die Löcher hatten somit die Aspektverhältnisse ( $h/d$ ) von 1 bis 15.

Als Substrate wurden aus einer Formeinsatzgrundplatte<sup>1</sup> erodierten Ronden mit einem Durchmesser von 15 mm eingesetzt. Zur Verbesserung der Haftung des Resists wurde die Titanschicht der Elektrodenoberfläche oxidiert. Um eine chemisch inerte Elektrodenfläche zu bekommen, sollte im mikrostrukturierten Bereich eine Goldschicht aufgebracht werden. Der Aufbau des Substrats ist in der Abb. 5-2 als Cu/Ti/TiO<sub>2-x</sub>/Au bezeichnet. Von der Rückseite der Ronden wurde ein Gewindeloch mit 6 mm-Gewinde für die Verbindung mit dem Drehmechanismus der Rotationseinheit gefertigt.

## 5.2 Herstellung von rotierenden Mikroelektroden

Zur Herstellung von rotierenden Mikrostrukturelektroden bietet sich die LIGA-Technik an, mit der die Realisierung von beliebigen 2D-Strukturen mit der Größe ab 1  $\mu\text{m}$  und hohem Aspektverhältnis möglich ist. Der Standardfertigungsprozess des IMT wurde in dieser Arbeit an die speziellen Anforderungen der Mikroelektroden angepasst und getestet.

Es wurden zwei unterschiedliche Fertigungsverfahren verfolgt (Abb. 5-3). Beide Verfahren hatten die Fertigungsschritte Substratvorbereitung, Aufbringen der Resistschicht, Röntgenbestrahlung, Entwicklung und Aufbringen einer Goldschicht. Die Verfahren unterschieden sich darin, wann die Goldschicht aufgebracht wurde.

Im Verfahren I wurde die Goldschicht als letzter Schritt durch galvanische Abscheidung aufgebracht. Der Vorteil des Verfahrens ist, dass der Resist auf eine TiO<sub>x</sub>-Schicht aufgebracht wird. Die Haftung des Resists auf solchen Schichten ist gut. Nachteilig ist das Aufbringen der Goldschicht als letzter Fertigungsschritt. Im IMT besteht Erfahrung mit der galvanischen Abscheidung von Goldschichten mit kleinem Aspektverhältnissen. Die Abscheidung für große Aspektverhältnisse, wie dies bei Mikroelektroden der Fall ist, konnte bislang nicht qualifiziert werden.

Im Verfahren II wurde die Goldschicht vor dem Resist durch Aufdampfen aufgebracht. Der Vorteil des Verfahrens ist, dass am Ende des Herstellungsprozesses jede aktive Fläche vollständig aus Edelmetall besteht und diese glatt ist. Nachteilig ist, dass der Resist auf eine Goldfläche verklebt werden muss. Hier waren Haftungsprobleme zu erwarten.

---

<sup>1</sup> Unter Formeinsatzgrundplatte versteht man eine Kupferplatte 84 mm x 54 mm x 8 mm mit Titanbeschichtung von 2-3  $\mu\text{m}$  auf der Arbeitsseite

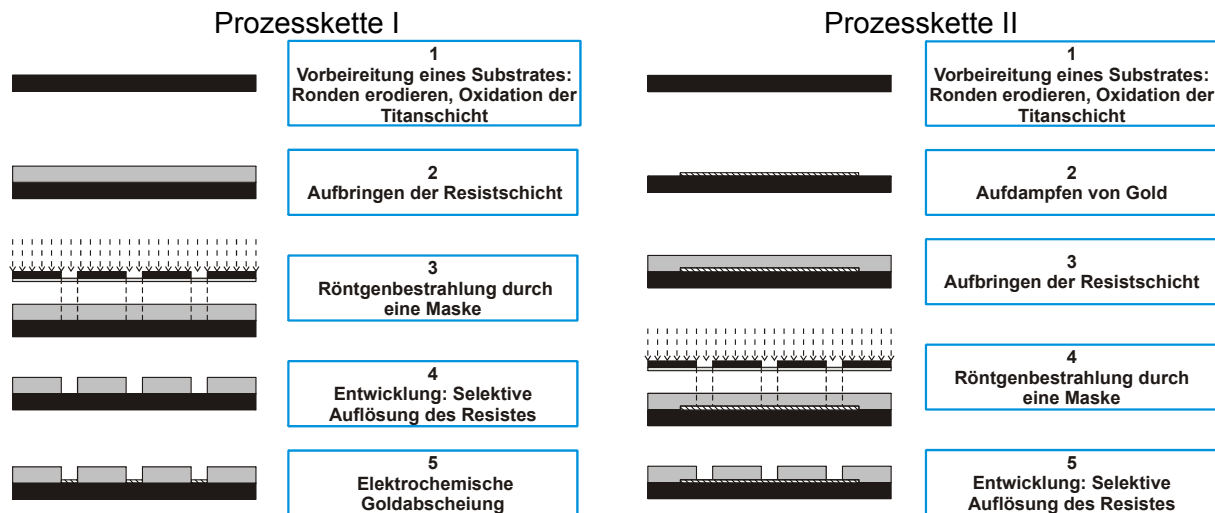


Abb. 5-3 Prozessketten zur Herstellung von RMEs

Anhand der detaillierten Beschreibung der angewandten Herstellungsprozesse wird im nächsten Abschnitt gezeigt, an welchen Prozessschritten eine Optimierung und prinzipielle Änderungen notwendig waren.

### 5.2.1 Substratvorbereitung

Zur Substratvorbereitung wurden Ronden mit 15 mm Durchmesser aus einer Titan beschichteten Formeinsetzgrundplatte erodiert. Auf der Rückseite der Ronden wurden 6 mm Gewindelöcher zum Fixieren auf der Rotationseinheit für rotierende Scheibenelektroden angebracht. Danach wurden die Ronden gereinigt und nasschemisch oxidiert (IMT Standardprozess). Die Oxidationslösung wurde folgendermaßen angesetzt: 20 g NaOH-Plätzchen wurden in 1 l DI-Wasser gelöst. Dann wurden 20 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 50-55 °C zugegeben und auf 65 ± 2 °C aufgeheizt. Die Ronden wurden vier Minuten in die Oxidationslösung getaucht und dann in 50-55 °C warmem DI-Wasser gespült.

### 5.2.2 Beschichtung PMMA Resist

Die Beschichtung des Substrates Polymethylmethacrylat (PMMA) kann auf zwei Wegen geschehen. Der erste Weg ist das Gießen eines Gießharzes auf die Substratfläche und dessen anschließende Polymerisation. Dies wird im IMT für Schichten bis 50 µm Dicke angewandt. Für dickere Schichten gab es erste Erfolg versprechende Tests [HAH05]. Der zweite Weg ist das Aufkleben einer PMMA-Folie, was am IMT für Schichtdicken ab 200 µm gebräuchlich ist. In dieser Arbeit wurden Schichtdicken mit 100 µm benötigt. Deshalb wurden sowohl das Gießen wie auch das Kleben auf Eignung zur Prozessierung der Mikroelektroden getestet. Die Kriterien für eine erfolgreiche Beschichtung waren die Ausbildung einer gleichmäßigen, rissfreien Resistschicht, gute Haftung dieser Schicht vor und nach der Röntgenlithographie und vollständige Entwicklung der bestrahlten Regionen ohne Rissbildung im unbestrahlten Resist.

### 5.2.2.1 Beschichtung mit gegossenem PMMA Resist

Das Gießen eines Gießharzes auf die Substratfläche und dessen anschließende Polymerisation ist für die Maskentechnik des IMT bekannt. In der Maskentechnik werden gelöstem Plexidon (15 % Plexidon M727, 15 % MMA) die Komponenten Benzoyperoxid (BPO, 15 %<sup>1</sup>), N,N-Dimethylalanin (DMA, 1 %<sup>1</sup>) und Trimethylmethacrylat (MEMO, 1 %<sup>1</sup>) zugegeben. Das Gemisch wird auf das Substrat aufgetragen, gedeckelt und verpresst. Die gewünschte Schichtdicke wird über Abstandshalter, die auf dem Substrat aufgebracht sind, eingestellt.

Bei den Ronden funktionierte die Einstellung der Schichtdicke über Abstandshalter nicht. Entweder waren die Ronden nicht vollständig benetzt, die Schichtdicke nicht homogen oder es lief Gießharz auf die Seitenflächen der Ronden, was diese für den weiteren Prozess unbrauchbar machte. Es bliebe die Möglichkeit, das Gießharz ohne anschließende Deckelung aufzubringen. Dann verdampft zu viel MMA aus dem Gießharz. Am Ende der Polymerisation ist der Resist mit Rissen übersät und für den weiteren Prozess unbrauchbar. Weitere Experimente wurden in einem Drucktopf durchgeführt, in dem das Verdampfen des MMA verhindert werden sollte. Die Dosierung des Gießharzes erfolgte unter der Argonatmosphäre mit einem programmierbaren Kleberoboter (JANOME 2220).

Eine Polymerisation einer gegossenen Resistschicht wurde unter Schutzgasatmosphäre in einem Drucktopf durchgeführt. Um optimale Bedingungen für die Polymerisation zu bestimmen, wurden folgende Parameter variiert:

- Art des Schutzgases
- Partialdruck von gasförmigem MMA während der Polymerisation
- Druck des Schutzgases während der Polymerisation (Konstanter Wert oder eine Funktion der Zeit)
- Verweildauer der Probe im Drucktopf

Zum Aushärten im Drucktopf wurden Experimente mit den Ronden und mit Titanoxid beschichteten Wafern (da es von der Handhabung her schneller ist) durchgeführt. Die Ergebnisse der Testreihe entsprachen nicht den Erwartungen, dass mittels dieser Methode gute Resistschichten hergestellt werden könnten. Es wurden aber folgende Zusammenhänge festgestellt:

- Wird die Polymerisation bei einem Überdruck  $0 \text{ bar} < p < 1 \text{ bar}$  durchgeführt, lässt sich der Resist nach der Bestrahlung gut entwickeln. Nach der Entwicklung ist die Haftung des unbestrahlten Resist auf dem Substrat schlecht und er ist mit Rissen übersät. Dieses Ergebnis ist unabhängig davon, ob Argon oder Stickstoff als Schutzgas eingesetzt wurde.
- Wird die Polymerisation bei einem Überdruck  $2 \text{ bar} < p < 5 \text{ bar}$  durchgeführt, lässt sich der Resist nach der Bestrahlung bis auf eine Schicht von ca.  $5 \mu\text{m}$  gut entwickeln. Diese ca.  $5 \mu\text{m}$  dicke Schicht ist nicht entwickelbar. Sie sieht nach der Entwicklung aus wie eine weißliche Folie und haftet schlecht auf dem Substrat. Nach der Entwicklung ist die Haftung des unbestrahlten Resist auf dem Substrat gut und es gibt kaum Risse. Dieser Effekt wird mit zunehmendem Druck und zunehmender

---

<sup>1</sup> Gewichtsprozent

Polymerisationszeit unter Druck stärker ausgeprägt. Dieses Ergebnis ist unabhängig davon, ob Argon oder Stickstoff als Schutzgas eingesetzt wurde.

- Zusätzliches MMA im Drucktopf führt nach dem Entwickeln zu einer Verschlechterung der Resisthaftung und einer verstärkten Rissbildung im unbestrahlten Bereich.

Es wurde erwartet, dass im Bereich zwischen 1 bar und 2 bar Überdruck Resistschichten mit guter Qualität hergestellt werden können. Dies konnte experimentell nicht bestätigt werden. Gezielte Experimente in dieser Richtung waren nicht möglich, da in der Literatur kein Hinweis gefunden wurde, der den großen Einfluss solch geringer Druckunterschiede während der Polymerisation auf das Polymerisat beschrieben hätte.

### 5.2.2.2 Aufkleben von PMMA-Folien

Die Komponenten des am IMT eingesetzten Klebstoffs für PMMA sind dieselben, wie sie für das Gießen verwendet werden. Die Anteile der Komponenten sind unterschiedlich. Der Anteil an Trimethylmethacrylat (MEMO) ist höher, um die Haftung gegenüber dem Substrat zu verbessern. Dieser Klebstoff wurde für Mikroelektroden verwendet, bei denen der Resist auf eine Titanoxidoberfläche geklebt wurde und die Goldschicht später galvanisch aufgebracht wurde. In einer Versuchsreihe wurden Elektroden mit IMT-Standardklebstoff getestet.

Die Haftung des IMT-Klebstoffs ist auf Goldoberflächen nur mäßig und kommt für die Herstellung von Elektroden, bei denen der Resist auf eine Goldoberfläche geklebt wird, nicht in Frage. Die Haftung kann durch die Zugabe von Glycidylmethacrylat (GMA) deutlich verbessert werden [OSK05]. GMA wirkt sich aber nachteilig beim Entwickeln aus. Gerade Strukturen mit hohem Aspektverhältnis, wie dies bei den Mikroelektroden der Fall ist, werden nicht zuverlässig vollständig frei entwickelt. Es wurde getestet, ob unter Zugabe von GMA genügend Strukturen frei entwickelt werden, damit eine ausreichend groß aktive Elektrodenfläche vorhanden ist. Die Rezepturen der benutzten Klebstoffe sind in der Tab. 5-1 dargestellt.

Tab. 5-1. Rezepturen der Klebstoffe.

Komponente	IMT-Klebstoff	Klebstoff mit GMA
Gießharz		
Plexidon M727	15 %	15 %
MMA	85 %	55 %
GMA	0 %	30 %
Zusätze zum Gießharz		
MEMO	3 %	3 %
BPO	1,5 %	1,5 %
DMA	1 %	1 %



Aus polierten PMMA-Folien (GS-233, Röhm GmbH, mittleres Molekulargewicht  $1,2 \cdot 10^6$  g/mol) wurden zu den Ronden passende Scheiben ausgeschnitten, gereinigt, getempert und schließlich auf die Ronden geklebt. Der optimale Durchmesser der PMMA-Scheiben musste experimentell bestimmt werden.

Der Klebeprozess erfolgte unter der Argonatmosphäre mit Hilfe eines programmierbaren Kleberoboters (JANOME 2200). Die Klebung läuft folgendermaßen ab: Die Ronden werden zunächst an der speziellen Rondenaufnahme (Abb. 5-4) platziert und mit den PMMA-Scheiben bedeckt. Der Kleberoboter fährt die Ronden paarweise an, hebt die Folien mit einem Sauger an, setzt einen definierten Tropfen Klebstoff in die Mitte jeder Ronde und setzt die PMMA-Scheiben auf die Ronden zurück.

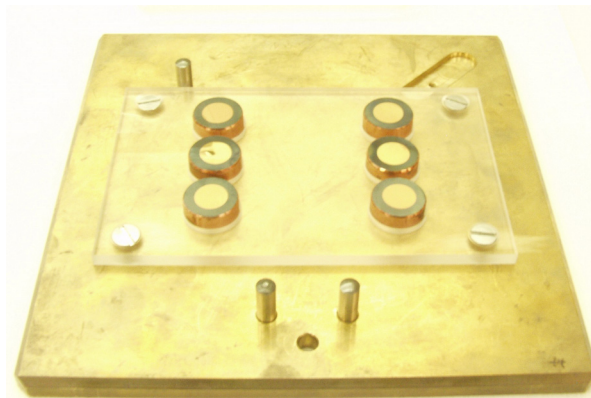


Abb. 5-4 Rondenaufnahme für Kleberoboter

Anschließend werden die frisch geklebten Ronden mit einem Blatt der Kaptonfolie bedeckt, unter eine Presse (FESTO AG & Co. KG) platziert und vier Stunden lang verpresst. Zur Verbesserung der Polymerisation werden die beschichteten Ronden getempert, wobei sich die Programme nach Klebstofftyp unterscheiden.

Das Tempern wurde für den IMT-Standardklebstoff in einem programmierbaren Temperofen (Umluftofen UT 5050 EK-LAF, HERAEUS GmbH) durchgeführt. Das Temperprogramm bestand aus einer Erwärmung von Raumtemperatur bis  $110\text{ °C}$  mit der Aufheizrate von  $15\text{ °C/Stunde}$ , einer Haltezeit von 60 Minuten und einer Abkühlung von  $110\text{ °C}$  bis  $30\text{ °C}$  mit einer Abkühlrate von  $8\text{ °C/Stunde}$ . Dieses Temperprogramm entspricht dem Standardprogramm des IMT zum Tempern von PMMA.

Für das Tempern des Klebstoffs mit GMA wurde eine programmgesteuerte Heizplatte mit Deckel (THERMOCOAX, Sonderanfertigung) eingesetzt. Das Temperprogramm bestand aus einer Erwärmung von  $25\text{ °C}$  bis  $70\text{ °C}$  in 30 Minuten, einer Haltezeit von 2 Stunden und einer Abkühlung von  $70\text{ °C}$  bis  $25\text{ °C}$  in 9 Stunden. Dieses Programm wurde speziell den Polymerisationseigenschaften des GMA angepasst [OSK05].

Für dünne PMMA-Scheiben  $h \leq 150\text{ }\mu\text{m}$  funktionierte diese Beschichtungstechnik sofort. Die dickeren PMMA-Scheiben hatten sich nach der Klebung am Rand der Ronden abgelöst. Es wurde vermutet, dass sich die dicken Scheiben nicht mehr dem etwas unebenen Rand der Ronden anpassten.

Gratbildung während des Erodierens oder durch Verbiegen des Materials beim Erodieren konnte nicht ausgeschlossen werden. Um die Unebenheiten zu eliminieren wurde nach dem Erodieren eine Fase in die Ronden geschnitten. Diese Änderung verbesserte die Haftung nicht, aber war dafür nützlich, dass sich der Kleberüberschuss nach dem Pressen am Rondenrand sammelte und nicht mehr auf der die Seitenfläche der Ronden floss. Zum Abtrennen der Kaptonfolie von den Ronden musste kaum Kraft aufgewandt werden, was den Eintrag von Scherspannungen in den Resist stark verminderte.

Als nächster Schritt wurde der Durchmesser der PMMA-Scheiben etwas kleiner als die obere Fläche der Ronden gewählt. In diesem Fall, berühren die PMMA-Scheiben nicht den unebenen Rondenrand. Durch Spannungen verursachte Ablösung des Resists am Rand und Spannungsrisssbildung wurden vermieden. Als optimaler Durchmesser für die PMMA-Scheiben wurde ein Durchmesser von 14 mm ermittelt.

Das Aufkleben von PMMA-Folie bewährte sich als reproduzierbarer Prozess. Diese Technik wurde im Weiteren für die Herstellung der Ronden eingesetzt. Für die Resistbeschichtung von mit Gold bedampften Ronden (Prozesskette II) wurde ausschließlich der Klebstoff mit GMA wegen seiner besseren Haftung auf Gold eingesetzt.

### 5.2.3 Bestrahlung

Die Röntgenbestrahlung wurde am Synchrotron ANKA (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH) durchgeführt. Alle Proben wurden am Strahlrohr Litho2 (mit nickelbeschichtetem Siliziumspiegel, Winkel 8,65 mrad, Photonenenergiebereich von 2,5 keV bis 7,0 keV) bestrahlt. Die Dosis wurde je nach Resistsschichtdicke mit Hilfe der Dosesim [MEY03] Software individuell berechnet. Für die Strukturierung der RMEs wurden zwei Maskenlayouts verwendet.

Die überwiegende Anzahl der Experimente wurde mit dem Layout 0680-00-A0 (Los 02086) durchgeführt. Auf der Maske befinden sich zwei Strukturfelder mit je 6 mm Durchmesser. Der Lochdurchmesser beträgt 20  $\mu\text{m}$ . Die Stegbreite zwischen den Löchern beträgt 20  $\mu\text{m}$ . Mit dem Layout können zwei Ronden gleichzeitig bestrahlt werden. Bei Resistschichtdicken von 20  $\mu\text{m}$  bis 400  $\mu\text{m}$  wäre die Herstellung von RMEs mit Aspektverhältnissen von 1 bis 20 möglich. Da die Resistbeschichtung aber erst ab 100  $\mu\text{m}$  Schichtdicke funktionierte, wurde zur Herstellung von Mikroelektroden für kleinere Aspektverhältnisse ein anderes Design ausgewählt.

Das zweite Layout für RME (Layout 1025-00-A0; Los 03161) hat drei strukturierte Felder mit einer Fläche von jeweils 5  $\text{mm}^2$ . Zwei Felder sind kreisförmig mit je 6 mm Durchmesser und bestehen aus Strukturen mit Löchern von 50  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Ein drittes Feld besteht aus 10 Gräben mit 100  $\mu\text{m} \times 5000 \mu\text{m}$  Fläche. Mit dem Layout können drei Ronden gleichzeitig bestrahlt werden.

Um die Ronden gegen die Maske zu justieren und fest zu halten wurde für jedes Layout aus einer Kupferplatte (Formeinsatzgrundplatte) eine entsprechende Halterung gebaut. Als Beispiel sind in der Abb. 5-5 die Maske und die entsprechende Halterung gezeigt.

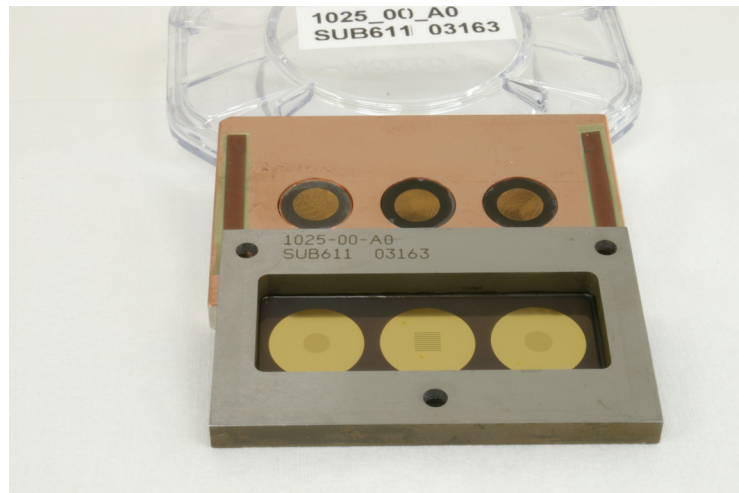


Abb. 5-5 Die Maske (Layout 1025-00-A0; Los 03161) und eine Halterung für Bestrahlung

Die Bohrungen in der Formeinsetzgrundplatte wurden so angebracht, dass diese mit den Lochstrukturen des Layoutfeldes der Arbeitsmaske in der Bestrahlungsapparatur zur Deckung kommen. Die genaue Lage der Bohrungen wurde nach einer Testbestrahlung einer mit Resist beschichteten Kupferplatte ermittelt. In die Halterung wurden die Ronden so eingesetzt, dass die Oberfläche der Halterung mit der Oberfläche der Ronden in einer Ebene lag. Danach wurden sie mit den Madenschrauben in der Halterung fixiert. Zum Schutz der Maske wurden Abstandshalter (Kaptonstreifen) auf die Halterung aufgeklebt.

#### 5.2.4 Entwicklung

Vor der Entwicklung wurden die Ronden auf der Bestrahlungshalterung ausgenommen und in eine Entwicklungshalterung eingebaut. Mit dieser Halterung wurde die Ronden in die Entwicklerlösung getaucht.

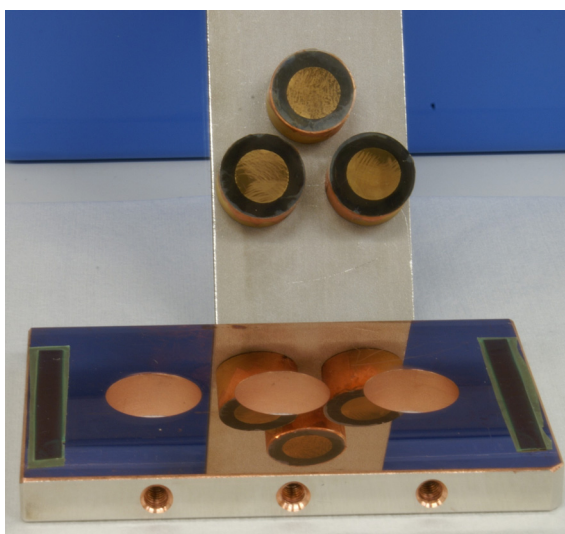


Abb. 5-6 Halterung für die Entwicklung und Tauchentwicklung im Becherglas

Die Entwicklung erfolgte analog zur Standardentwicklung des IMT in drei Schritten. Die eigentliche Entwicklung im GG-Entwickler, eine Spülung in BDG (20 min) und eine Spülung in DI-Wasser (10 min). Nach neun Stunden waren 100 µm hohe Strukturen weitgehend frei entwickelt und noch keine Ablösung des Resist zu erkennen, höhere Strukturen wurden bis zu 18 Stunden entwickelt.

Tab. 5-2 Zusammensetzung der Entwickler- und Spülflüssigkeiten

Lösung	Chemikalienbezeichnung	Volumenanteil
GG-Entwickler	Diethylenglycolmonobutylether	60 %
	Morpholin	20 %
	DI-Wasser	15 %
	Etanolamin	5 %
BDG (Spülung)	Diethylenglycolmonobutylether	80 %
	DI-Wasser	20 %

Nach der Entwicklung wurde die Haftung des Resists, Rissbildung und die Vollständigkeit der Entwicklung untersucht. Für Mikrostrukturen mit dem Durchmesser von 20 µm und einer Höhe bis 100 µm ist die Qualitätskontrolle in einem optischen Mikroskop möglich. Für die ersten Herstellungsversuche wurden die Vollständigkeit der Entwicklung und die Qualität der Resistschicht auf diese Weise kontrolliert. Für eine Kontrolle im Mikroskop wurden die Proben 12 Stunden nach der Entwicklung unter Reinraumbedingungen getrocknet. War die Qualität der entwickelten Strukturen ausreichend, konnten die Proben für die elektrochemische Goldabscheidung (Prozesskette I) oder für die elektrochemischen Untersuchungen (Prozesskette II) eingesetzt werden. Allerdings mussten die Proben vor der Goldabscheidung neu benetzt werden.

Für höhere Strukturen ist eine Kontrolle der Strukturqualität nur im Elektronenmikroskop möglich. Dies ist im Sinn der Verwendbarkeit der Strukturen als Elektroden eine zerstörende Prüfung, da der Resist vor der Untersuchung mit einer leitfähigen Schicht besputtert werden muss. Danach können die untersuchten Proben nicht mehr angewendet werden. Das heißt, die Qualitätskontrolle für RMEs mit hohen Strukturen konnte nur indirekt über elektrochemische Tests (siehe Kapitel 5.3) durchgeführt werden. Dieses Testverfahren ist universell und kann auch für die RMEs mit niedrigen Strukturen angewandt werden. In diesem Fall kann das Trocknen und das Benetzen der RMEs entfallen. Sie werden „nass-in-nass“ bearbeitet. „Nass-in-nass“ bedeutet hier, dass die RMEs zwischen der Entwicklung und den elektrochemischen Tests in DI-Wasser gelagert werden. Für die Prozesskette I (Abb. 5-3, s. 60) ist der Test jedoch erst nach einer elektrochemischen Goldabscheidung möglich.

### 5.2.5 Elektrochemische Goldabscheidung

Die elektrochemische Goldabscheidung fand in einem sulfidischen Goldbad mit Goldgehalt von 25 g/L bei 55 °C statt. Angestrebt war eine Schichtdicke von circa. 2 - 3 µm. Für die

Abscheidung wurde Gleichstrom mit einer Stromdichte von  $0,6 \text{ A/dm}^2$  angelegt. Die Drehzahl der Elektrode betrug 200 UpM. Die Abscheidungsdauer wurde auf 20 min eingestellt.

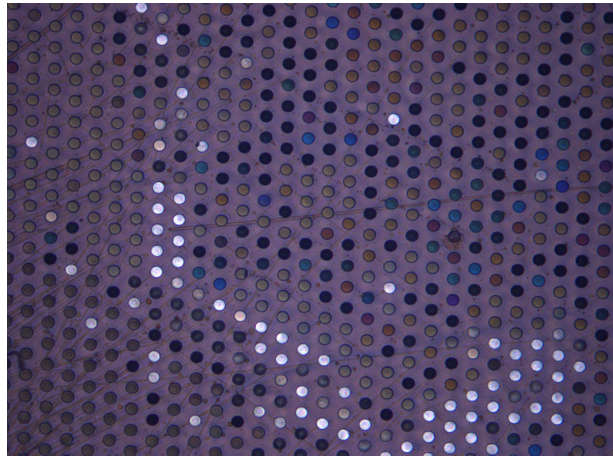


Abb. 5-7 Beispiel einer ungleichmäßigen Goldabscheidung: Nur an den hellen Stellen wurde Gold abgeschieden (Layout 0680-00-A0,  $d = 20 \mu\text{m}$ )

Während der Tests der elektrochemischen Goldabscheidung traten zwei Probleme auf. Die Goldabscheidung startete ungleichmäßig (Abb. 5-7) und der Resist löste sich nach der Goldabscheidung komplett oder partiell ab. Ein Grund für den ungleichmäßigen Start der Abscheidung war eine unvollständige Benetzung der Lochstrukturen nach der Qualitätsprüfung im Lichtmikroskop. Eine gleichmäßige Benetzung wurde erreicht, wenn die Ronden nach der Entwicklung nicht getrocknet wurden, sondern direkt aus dem Wasserbad in den Elektrolyten gegeben wurden. Die Abscheidung dieser Proben verlief gleichmäßig. Diese Vorgehensweise hatte den Nachteil, dass der Strukturgrund nicht mit dem Lichtmikroskop auf Resistreste untersucht werden konnte.

Zur Verbesserung der Haftung wurde der Klebstoff mit GMA eingesetzt. Dennoch löste sich der Resist nach der Goldabscheidung ab. Eine Verschlechterung der Haftung nach der Goldabscheidung liegt möglicherweise an der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PMMA ( $\alpha = 67,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) und von dem Kupfersubstrat ( $\alpha = 17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Dass dieses Problem früher nicht zu erkennen war, lässt sich auch erklären. Bei einem standardgemäßen LIGA-Prozess ist die Höhe der galvanisch abgeschiedenen Strukturen deutlich höher, sodass es zu einer Verklebung zwischen Resist und Metallstruktur kommt.

### 5.2.6 Aufdampfen der Goldschicht

Wegen der Haftungsverschlechterung während der elektrochemischen Goldabscheidung waren mit der Prozesskette I hergestellte RMEs für die Messungen untauglich. Als eine Alternative zur elektrochemischen Goldabscheidung nach der Röntgenlithographie empfiehlt sich eine Goldbeschichtung vor dem Lithographieschritt. Das Aufdampfen von Gold in der Prozesskette II ermöglichte eine gleichzeitige Beschichtung von mehreren Ronden und minimierte damit den Zeitaufwand für die ganze Prozesskette.

Das Aufdampfen einer Goldschicht auf titanoxidbeschichtete Roden für die Prozesskette II erfolgte im Elektronenstrahlverdampfer UNIVEX 450 (LEYBOLD-HEREAUS GmbH). Die Schichtdicke des Goldes wurde auf 250 nm eingestellt. Als Haftvermittlerschicht wurde zunächst eine 20 nm Chromschicht aufgedampft.

Um eine mögliche Ablösung des Resists am Rondenrand zu eliminieren, wurde die Chrom-Goldschicht in der Mitte der Ronden als ein Kreis mit einem Durchmesser von 10 mm aufgetragen. Für die Abdeckung vom Rondenrand und die gleichzeitige Beschichtung von mehreren Ronden wurde eine spezielle Blende mit der Aufnahme für 32 Ronden eingesetzt.

### 5.2.7 Isolierung der Seitenfläche von strukturierten RMEs

Vor den elektrochemischen Experimenten musste die Seitenfläche der RMEs isoliert werden. Die Isolierung der fertigen RMEs war eine speziell zu lösende Aufgabe. In dieser Arbeit wurden drei Vorgehensweisen zur Lösung dieser Aufgabe getestet. Am Einfachsten ist die Isolierung mit einem chemisch beständigen Klebeband. Die Nachteile dieser Technik sind die zeitaufwändige Handarbeit und eine eingeschränkte Möglichkeit für die Wiederverwendung nach der Lagerung, da sich die Isolierung beim Lagern nicht vorhersehbar ablöste. Beim Umisolieren wurde die Resistschicht beschädigt. Dennoch war diese Methode die einzig praktikable.

Andere Möglichkeiten wären das Bestreichen der Seitenfläche mit einem Lack oder das Einbetten einer kompletten RME in eine Gießmasse. Die Vorversuche für diese Techniken zeigten, dass es nicht reproduzierbar funktionierte.

## 5.3 Qualitätsprüfung der hergestellten RMEs

### 5.3.1 Elektrochemisches Testverfahren

Die Herstellungstechnik für rotierende Mikrostrukturelektroden (RMEs) wurde in dieser Arbeit neu entwickelt und optimiert. Deshalb mussten alle RMEs vor den Messungen getestet werden. Wenn die Qualität der Elektrode gut war, konnten weitere Messungen durchgeführt werden und die Ergebnisse aus der Grenzstrommethode ausgewertet werden. In dieser Arbeit wurde eine Dreieckspannungsdiagrammtechnik für die Kontrolle der Qualität von RMEs eingesetzt [LIS06]. Die wesentlichen Prinzipien der Dreieckspannungsdiagrammmethode werden hier erläutert.

Bei der Beispielkurve (Abb. 4-4, Seite 54, obere Grafik) sieht man drei Bereiche, zwei Grenzstrombereiche ( $-0,6 \text{ V} < U < -0,35 \text{ V}$  und  $0 \text{ V} < U < 0,2 \text{ V}$ ) und den Bereich des Nulldurchgangs. Eine Analyse dieser Bereiche gibt die Information über die Qualität einer untersuchten Elektrode. Die Kriterien für die Qualitätsprüfung einer Elektrode waren:

- (1) Wert des Ruhepotentials (Nulldurchgang der Kurve, Leerlaufspannung),
- (2) Breite der Hysterese im Bereich des Nulldurchgangs,
- (3) Neigung des Grenzstrombereichs,
- (4) Höhe des Grenzstromplateaus.

Der Wert des Ruhepotentials ist von dem Redoxsystem und der Temperatur abhängig (siehe Gleichung (2.21)). Für das benutzte Redoxsystem (neutrale Hexacyanoferratlösung an einer Goldelektrode bei 20 °C) beträgt das Ruhepotential  $U_0 = -164 \pm 2$  mV. Falls das beobachtete Ruhepotential stark von diesem Wert abweicht, deutet es auf die Anwesenheit von einem anderen Redoxsystem hin. Dann ist die Elektrodenfläche beschmutzt oder die Isolierung ist nicht in Ordnung. Die Kurve kann in diesem Fall nicht eindeutig ausgewertet werden. Wenn beim Anschließen der selbst hergestellten Elektroden die gemessene Leerlaufspannung schwankte und keinen konstanten Wert annahm, war dies ein Zeichen eines fehlenden Kontaktes mit der leitenden Fläche. Die Mikrostrukturen waren entweder nicht vollständig entwickelt oder schlecht benetzt.

Die Neigung der Kurve im Grenzstrombereich entsteht durch die Überlappung des Grenzstromplateaus mit dem Ohm'schen Verhalten eines Stoffes mit höherem Widerstand als für das System Hexacyanoferratlösung-Gold. Dies kann eine Stelle mit Titanoxid oder Kupferoxid der Elektrode sein, was einer undichten Isolierung entspricht. Es kann auch durch die Blockierung der Elektrodenfläche mit einem schlecht leitenden Stoff (Resistreste, Blasen, Nebenreaktionsprodukte) verursacht werden. Die Höhe des Plateaus (Grenzstrom) ist unter sonst gleichen Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit) von der Fläche einer Elektrode abhängig und kann im Voraus abgeschätzt werden. Wird der Strom im Grenzstrombereich viel größer als die Abschätzung vorhersagt, ist die Ablösung der mikrostrukturierten Schicht zu vermuten. Wird der Strom in diesem Bereich viel kleiner als die Abschätzung, ist nicht die ganze Elektrodenfläche frei. Mögliche Gründe dafür sind die nicht vollständige Entwicklung des Resists, unvollständige Benetzung der Lochstrukturen und Adsorption von nicht leitenden Stoffen an der Elektrodenoberfläche.

Die Hysterese im Nulldurchgangsbereich existiert im Idealfall eines stationären, umkehrbaren Prozesses nicht. In der Realität ist der ideale Kurvenverlauf durch Übergangsprozesse beeinflusst. Unter Übergangsprozessen versteht man hier die Umladung der Doppelschichtkapazität, ein langsamer Konzentrationsausgleich wegen einer künstlichen Diffusionsschichthöhung in den Mikrostrukturen oder in Spalten zwischen dem Resist und dem Metall im Falle der Ablösung der Mikrostrukturschicht. Um den Einfluss der Übergangsprozesse zu minimieren, gibt es zwei Ansätze. Erstens sollte für den Spannungsverlauf bei der Aufnahme des Dreieckspannungsdiagramms eine kleine Rampe eingestellt werden, so dass die Übergangsprozesse schneller als die zu untersuchenden Prozesse ablaufen. Zweitens kann der Grenzstrom aus einem Potentialsprungdiagramm ermittelt werden, indem man für die Auswertung den Bereich nimmt, wo der Strom einen konstanten Wert erreicht hat.

Die Analyse der Kombination der erwähnten Testkriterien gibt eindeutige Aussagen, ob die getestete Elektrode brauchbar ist. Die Matrix der Qualitätsprüfung (Tab. 5-3) gibt einen kompakten Überblick über die Analyse der Testkurven.

Tab. 5-3 Matrix für Qualitätsprüfung

<b>Testkriterium:</b>					
1. Ruhepotential, $U_0 = -164 \pm 2 \text{ mV}$	<b>≠</b>	<b>=</b>			
2. Hysterese	n.r. <sup>1</sup>	ja	nein, bzw. schmal		
3. Neigung	n.r.	ja	nein	ja	nein
4. Höhe des Plateaus	n.r.	>	n.r.	≈	<
Aussagen:  Qualität der Elektrode	<b>Schlechte Qualität: nicht definiertes System</b>	Ablösung der Strukturen im Goldbereich	Arbeitsfläche der Elektrode teilweise blockiert, Isolierung Defekt	Gute Qualität	Arbeitsfläche der Elektrode teilweise blockiert
Auswertbarkeit der Messungen	<b>NICHT AUSWERTBAR</b>	<b>AUSWERTBAR FÜR MEMBRAN UNTERSUCHUNG</b>	<b>NACH UMISOLIERUNG MÖGLICH ERWEISE AUSWERTBAR</b>	<b>AUSWERTBAR</b>	<b>MIT NORMIERUNG AUSWERTBAR</b>

### 5.3.2 Kommentierte Beispiele der Messkurven

Als ein Beispiel der praktischen Anwendung der elektrochemischen Tests für die Qualitätsprüfung von fertigen RMEs sind in diesem Abschnitt zwei charakteristische Dreiecksspannungsdiagramme (CVs) dargestellt (Abb. 5-8). Links ist eine CV für eine mit der Prozesskette I hergestellte RME gezeigt. Rechts befindet sich eine CV für eine mit der Prozesskette II hergestellte RME.

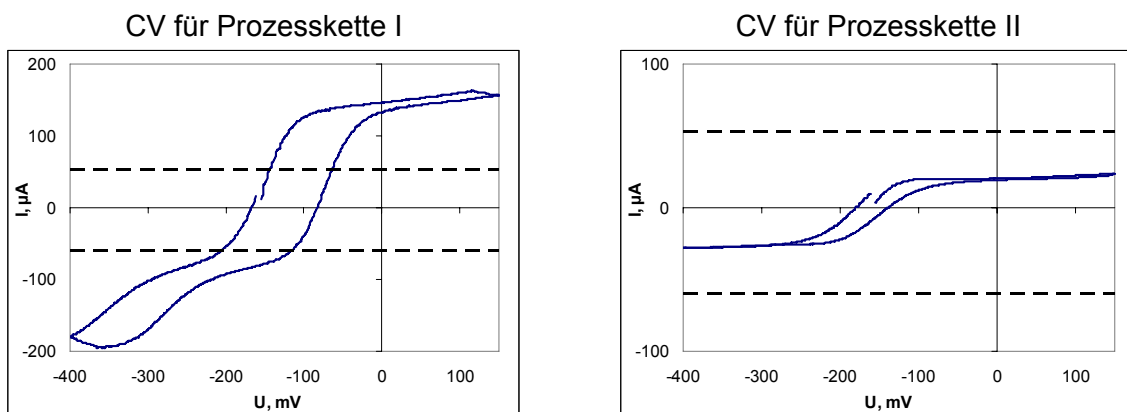


Abb. 5-8 Beispiele der Dreiecksspannungsdiagrammen für unterschiedlich hergestellte RMEs

<sup>1</sup> n.r. = nicht relevant



Mit den gestrichelten Linien sind die rechnerisch abgeschätzten Werte für den Grenzstrom  $I_{lim}$  gezeigt. Diese Werte wurden nach der Formel (5.1) abgeschätzt, indem man für die Vereinfachung eine Strukturhöhe  $h$  statt der realen Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$  nimmt:

$$I_{lim} \approx nFDA \frac{C}{h}, \quad (5.1)$$

mit  $n = 1$ : Anzahl der übertragenen Ladungen,  $F = 96845\text{C/mol}$ : Faradaysche Zahl,  $D = (5.43 \cdot 10^{-6} \text{ und } 6.17 \cdot 10^{-6}) \text{ cm}^2/\text{s}$ : Diffusionskoeffizient für  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ ,  $A = 5 \text{ mm}^2$ : aktive Fläche der Elektrode,  $h = 100 \text{ } \mu\text{m} - 300 \text{ } \mu\text{m}$ : Höhe der Strukturen. Der berechnete für den  $Fe^{2+}$  Grenzstrom zeigt die anodische Abschätzung für das Plateau am rechten Ast der CVs (obere punktierte Linie). Umgekehrt zeigt der für  $Fe^{3+}$  berechnete Grenzstrom die kathodische Abschätzung (untere punktierte Linie).

Diese Abschätzungen bedeuten nichts anderes als die theoretisch erreichbaren Grenzströme bei einer festen Elektrodengeometrie. Für eine messtaugliche Elektrode sind die praktisch gemessenen Werte meistens kleiner als die abgeschätzten. Es kann an Fertigungsmängeln wie an unvollständiger Benetzung oder unvollständiger Entwicklung und an der Ungenauigkeit der Formel (5.1) liegen. In der Realität ist die Diffusionsschichtdicke höher als die Strukturhöhe<sup>1</sup>, deshalb sind die abgeschätzten Werte immer etwas größer als die realen Werte. Liegen die gemessenen Ströme wesentlich höher als die Abschätzung (siehe Bild links), lässt sich die Ablösung der Resistschicht vermuten. Diese Annahme wird auch durch die Neigung im Grenzstrombereich und eine breite Hysterese im Bereich des Nulldurchgangs bestätigt.

Im zweiten Bild (rechts) ist die Hysterese relativ schmal und die Neigung im Grenzstrombereich ist unwesentlich. Die Spannung am Nulldurchgang liegt im gewünschten Bereich. Der Strom ist aber zweimal kleiner als der abgeschätzte. Aus diesen Fakten kann der Schluss gezogen werden, dass die Haftung der Resistschicht in Ordnung ist, aber die Mikrostrukturen auf dieser RME nicht vollständig entwickelt sind. Diese Elektrode ist nicht ideal, sie kann aber für die Messungen benutzt werden, da die gemessenen Ströme normiert werden, sodass die Elektrodenfläche keine Rolle mehr spielt.

Diese, mit der Prozesskette II hergestellte Elektrode, war für die Messungen geeignet und hat prinzipiell bewiesen, dass diese Prozesskette für die Herstellung angewendet werden kann.

---

<sup>1</sup> Das gilt für hohe Aspektverhältnisse  $h/d > 2$ . Für sehr kleine Aspektverhältnisse  $h/d < 1$  kann es sein, dass  $\delta_N < h$  ist.



## 6 Experimente II: Megaschallunterstützter Stofftransport in Mikrostrukturen

Die Stofftransportrate unter dem Einfluss von Megaschall hängt von mehreren Einflussgrößen ab. Das sind die Position der Probe im Schallfeld, die Schalleistung und die Elektrodengeometrie. Die Einflüsse dieser Parameter werden in den entsprechenden Unterkapiteln beschrieben. Während der Messungen wurden parallel auch Effekte beobachtet, welche die Stofftransportrate beeinträchtigten und damit die Messabläufe deutlich gehemmt (begrenzt) haben. Dazu zählen die Ausbildung der Blasen und deren Adsorption an den Messinstrumenten, lokale Erwärmung der Arbeitselektroden und eine allgemeine Verschlechterung der Eigenschaften der Arbeitselektroden mit der Zeit („Alterung“). Die Messungen mussten unter Berücksichtigung dieser Effekte durchgeführt werden. Die Effekte und die notwendige Änderungen in den Messabläufen werden auch in diesem Kapitel behandelt.

### 6.1 Effekt der Positionierung einer Probe

Wegen des Levitationseffektes [KUT88] durch Megaschall kann man an der Flüssigkeitsoberfläche nach oben steigende Strömungen beobachten, die in der Literatur als Brunnen bezeichnet werden. In der zu untersuchenden Megaschallzelle wurden mehrere Brunnen von unterschiedlicher Stärke beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass das von der Megaschallquelle erzeugte Schallfeld inhomogen ist.

Ehe die eigentlichen Untersuchungen begonnen werden konnten, musste die Intensität des Schallfeldes in Abhängigkeit des Ortes bestimmt werden. Daraus konnte geschlossen werden, wo die durch das Beschallen entstehenden Effekte am wahrscheinlichsten zu erwarten sind. Die Stellen, an denen diese Effekte am stärksten ausgeprägt sind, werden in der Literatur als „aktiven Zonen“ bezeichnet. Zur Untersuchung des Stofftransports wäre es sinnvoll die Messinstrumente (RDE, RME) an diesen Stellen zu platzieren. Für die Messungen der Stofftransportrate mussten die Position der „aktiven Zonen“ und deren Ortsabhängigkeit bestimmt werden. Hierfür wurde die Schalldruckverteilung<sup>1</sup> in der Megaschallzelle aufgenommen. Anschließend wurde sie mit der Grenzstromverteilung verglichen, um zu prüfen, ob und wie sich die räumliche Änderung des Schalldruckes auf die Stofftransportrate auswirkt.

#### 6.1.1 Voruntersuchung: Schalldruckverteilung in Richtung der Z-Achse

Als eine Voruntersuchung wurde zunächst die Schalldruckverteilung in Richtung der Z-Achse (siehe Abb. 4-3, s. 52) bei voller Leistung (100 %,  $P_{el} = 250$  W) aufgenommen. Die

---

<sup>1</sup> Gemeint ist die Verteilung der Schalldruckamplitude, für die Kürze wird es hier und im Weiteren als „Schalldruckverteilung“ bezeichnet

Positionierung für die Vorversuche erfolgte mittels einer Stativstange mit Mikrometergewinde und zwei Mikrometerschrauben, zwischen welchen die Halterung für das Hydrophon geklemmt war. Die erste Untersuchung sollte eine grobe Aussage über die Intensitätsverteilung des Schallfeldes bringen. Entsprechend wurde die Messung in den in Tab. 6-1 angegebenen Schrittweiten aufgenommen.

Tab. 6-1 Schritte für 1. Aufnahme der Schalldruckverteilung

Interwal auf Z-Achse	Schritt der Messung
2 mm - 3,5 mm	0,1 mm
3,5 mm - 10 mm	0,5 mm
10 mm - 35 mm	5 mm

Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 6-1 dargestellt. Allgemein ersieht man eine steigende Tendenz mit der Vergrößerung des Abstandes des Hydrophons von der Schallquelle. Im Bereich unterhalb 3,5 mm sind starke Fluktuationen zu erkennen.

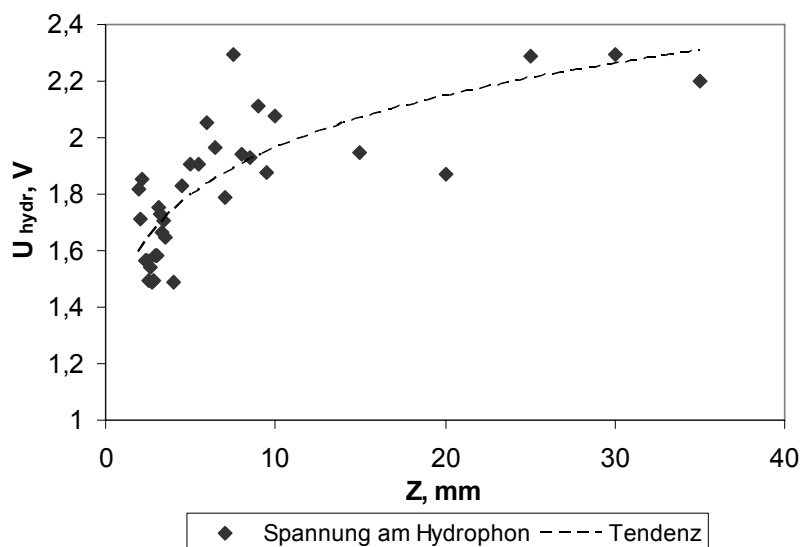


Abb. 6-1 Schalldruckverteilung Richtung der Z-Achse für  $2 \text{ mm} \leq Z \leq 35 \text{ mm}$

Bei der Aufnahme der in Abb. 6-1 dargestellten Schalldruckverteilung wurde festgestellt, dass sich auch in einer entgasten Lösung, Blasen ausbilden, die sich an der Messspitze des Hydrophones sammeln. Dies ist in der Nähe der Schallquelle (unterhalb 5 mm) wesentlich weniger ausgeprägt als im sonstigen Volumen. Dasselbe passiert auch an der Arbeitsfläche einer Elektrode. Deshalb wurden die weiteren Experimente immer im Abstand von 1-3 mm von dem Schallgeber durchgeführt.

Als nächste Voruntersuchung wurde die Aufnahme der Schalldruckverteilung in der Nähe des Tauchschwingers wiederholt um die Natur der Fluktuationen durch eine Messung mit kleinerer Schrittweite zu ermitteln. Diese Messergebnisse sind in Abb. 6-2 gezeigt.

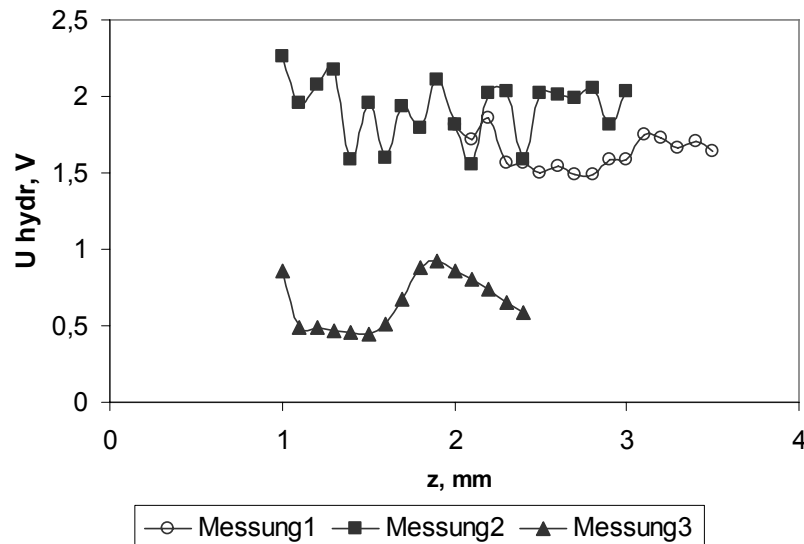


Abb. 6-2 Schalldruckverteilung Richtung der Z-Achse für  $1 \text{ mm} \leq Z \leq 3,5 \text{ mm}$

Die Datenreihe „Messung 1“ entspricht der Messung, die in Abb. 6-1 gezeigt ist. Sie stellt einen Ausschnitt daraus dar. Die „Messung 2“ wurde unter gleichen Bedingungen nach der ersten gemessen. Die Messwerte für diese Messungen liegen ungefähr im gleichen Bereich. Sie weisen aber viele Maxima und Minima auf, die nicht mit denen von Messung 1 übereinstimmen. Dies deutet darauf hin, dass die Intensität des Schallfeldes stark ortsabhängig ist. Ein möglicher Grund für die Unterschiede der Messwerte von Messung 1 und Messung 2 konnte die mangelnde Genauigkeit bei der Positionierung des Hydrophones gewesen sein. Der Messaufbau war zu weich. Deshalb wurde für die weiteren Messungen ein steifer Aufbau zur Positionierung der Messinstrumente gewählt. Um die Genauigkeit der Positionierung zu verbessern, wurde für weitere Messungen ein spezielles stabiles Stativ aufgebaut und für weitere Experimente eingesetzt.

Die „Messung 3“ wurde mit dem steifen Messaufbau durchgeführt. Diese Schalldruckverteilung wurde bei einer Leistung von 50 % ( $P_{el} = 125 \text{ W}$ ) aufgenommen. Im Gegensatz zum nicht reproduzierbaren Kurvenverlauf der Messungen 1 und 2 handelt es sich bei Messung 3 um eine Kurve, die einen Zusammenhang mit der Wellenlänge des Schalls nahe legt. Damit konnte man davon ausgehen, dass dieser Messaufbau für die weiteren Messungen steif genug ausgelegt war.

### 6.1.2 Schalldruck- und Grenzstromprofile in X- und Y-Richtung

Die räumliche Verteilung des Schalldrucks und des Grenzstroms in X- und Y-Richtung wurde bei  $z = 2 \text{ mm}$  und bei der Leistung von 50 % ( $P_{el} = 125 \text{ W}$ ) aufgenommen [LIS07]. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in (Abb. 6-3) und (Abb. 6-4) gezeigt. Um die Verteilung des Schalldrucks und des Grenzstroms miteinander zu vergleichen, sind die Grafiken mit zwei Ordinatenachsen versehen. Die linke beschreibt den Grenzstrom und die rechte Achse den Schalldruck (gezeigt als Spannung am Hydrophon).

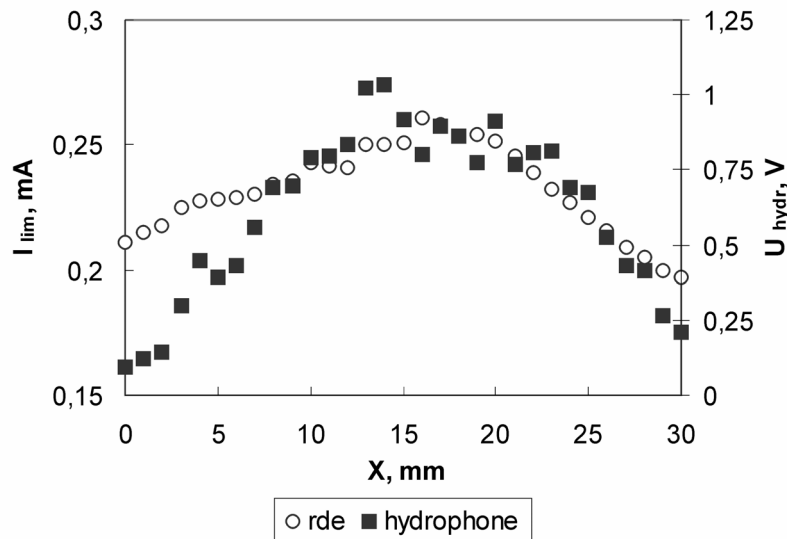


Abb. 6-3 Grenzstrom- und Schalldruckverteilung in X-Richtung  
( $y = 60 \text{ mm}$ ,  $z = 2 \text{ mm}$ ) [LIS07]

In der Abb. 6-3 sind die Verteilungen des Schalldruckes und des Grenzstroms entlang der X - Achse dargestellt. Beide Verteilungen zeigen ein Maximum in der Mitte der Schallquelle. Beide Verteilungen haben auch Zwischenmaxima („Stufen“). Die Korrelation zwischen diesen Messreihen ist zu sehen. An der rechten Seite der Grenzstromverteilung sind die Zwischenmaxima schlechter als an der linken Seite ausgeprägt. Dies kann an der „Alterung“ der RDE gelegen haben. „Alterung“ bedeutet die Verschlechterung der Empfindlichkeit einer Elektrode mit der Zeit. Die Untersuchung zu diesem Thema ist in Abschnitt 6.2.1 dargestellt.

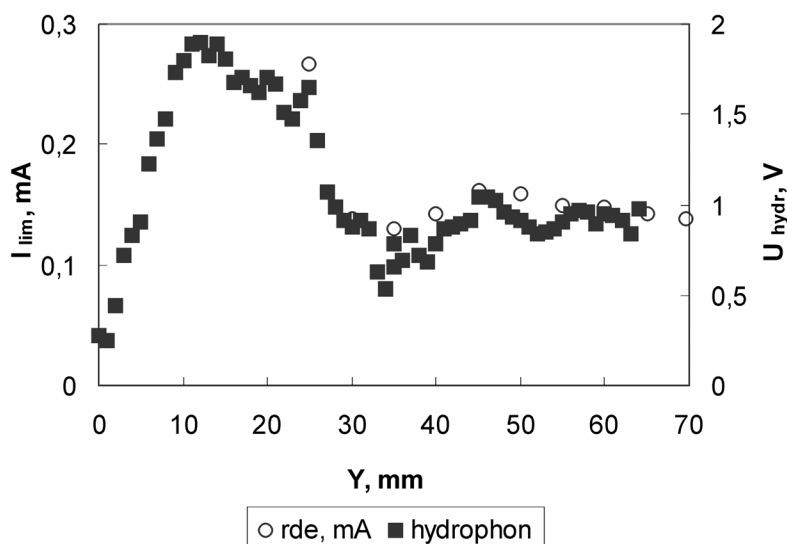


Abb. 6-4 Grenzstrom- und Schalldruckverteilung in Y-Richtung  
( $x = 15 \text{ mm}$ ,  $z = 2 \text{ mm}$ ) [LIS07]

Der Vergleich der Schalldruck- und Grenzstromverteilungen entlang der Y-Achse ist in Abb. 6-4 gezeigt. Entlang der Y-Achse wurde das Grenzstromprofil in Schritten von 5 Millimetern aufgenommen, um die Messzeiten zu reduzieren und die Alterung der Elektrode während der Messzeit zu minimieren. Die Korrelation auch zwischen den beiden Messmethoden ist dennoch deutlich zu erkennen.

Im Vergleich mit der Schalldruckverteilung entlang der X-Achse sieht diese entlang der Y-Achse komplexer aus. Die Schalldruckverteilung hat ein Maximum in X-Richtung, wobei es in Y-Richtung ein ausgeprägtes Maximum zwischen 0 mm and 30 mm gibt und mehrere kleinere Maxima im Bereich  $y > 30$  mm.

Der Vergleich der Grenzstromverteilung mit der Schalldruckverteilung zeigt eine qualitative Korrelation zwischen diesen Parametern. Quantitativ hat die Grenzstromverteilung geringere Schwankungen als das Hydrophonsignal.

Die gemessene Verteilung des Schalldrucks und des Grenzstromes deutet auf die Empfindlichkeit der Messwerte gegen die Position eines Messinstrumentes hin. Die Wahl einer konstanten Position für die weiteren Messungen (mit RMEs) war unerlässlich. Damit das Messsignal von geringen Schwankungen der X- und Y-Position des Messinstrumentes unabhängig war, wurde dieses in einem Bereich außerhalb der Maxima der Megaschallquelle positioniert, in dem die Intensität in etwa konstant war:  $x = 10$  mm,  $y = 70$  mm,  $z = 2$  mm ausgewählt.

### 6.1.3 Abhängigkeit des normierten Grenzstromes an RMEs von dem Abstand zur Schallquelle

Ziel dieser Reihe von Experimenten war, zu zeigen, wie sich die Stofftransportrate in Z-Richtung ändert. Die Experimente wurden mit mehreren RMEs (Tab. 6-2) mit Schritten von 0,1 mm und 0,2 mm durchgeführt. Für alle RMEs wurde die X- und Y-Koordinate während der Messungen konstant gehalten ( $x = 10$  mm,  $y = 70$  mm).

Tab. 6-2 Übersicht über die Experimente mit RME zur Abhängigkeit von Z-Koordinate

Aspektverhältnis	Laterale Größe ( $d$ oder $w$ ), $\mu\text{m}$	Strukturen	Probennummer	Schritt der Messung, mm
1	100	Gräben ( $l = 5$ mm)	346W-39A	0,1
2	100	Kreislöcher	346W-59B	0,1
	100	Gräben ( $l = 5$ mm)	346W-48B	0,1
3	50	Kreislöcher	346W-46B	0,2
	100	Gräben ( $l = 5$ mm)	346W-60B	0,1
4	50	Kreislöcher	346W-49B	0,2
	50	Kreislöcher	346W-58B	0,1
10	20	Kreislöcher	346W-56A	0,1
15	20	Kreislöcher	346W-60A	0,1

Zuerst wurde eine RME mit  $h/d = 4$  untersucht [LIS07] In diesem Fall wurde die Abhängigkeit des normierten Grenzstromes von dem Abstand zwischen der Schallquelle und der Arbeitselektrode mit einer Schrittweite von 0,2 mm im Bereich von 2 mm bis 5 mm

gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 6-5 gezeigt. Die eingetragenen Fehlerbalken sind durch zwei Effekte zu begründen. Die Elektrode konnte auf der Z-Achse nur auf  $\pm 0,05$  mm genau bestimmt werden. Während der Messung erwärmt sich die Probe, was den Messwert erhöht  $\pm 10\%$  (siehe Kapitel 6.2.1). Die entsprechenden Fehlerbalken sind auf die Grafik aufgetragen.

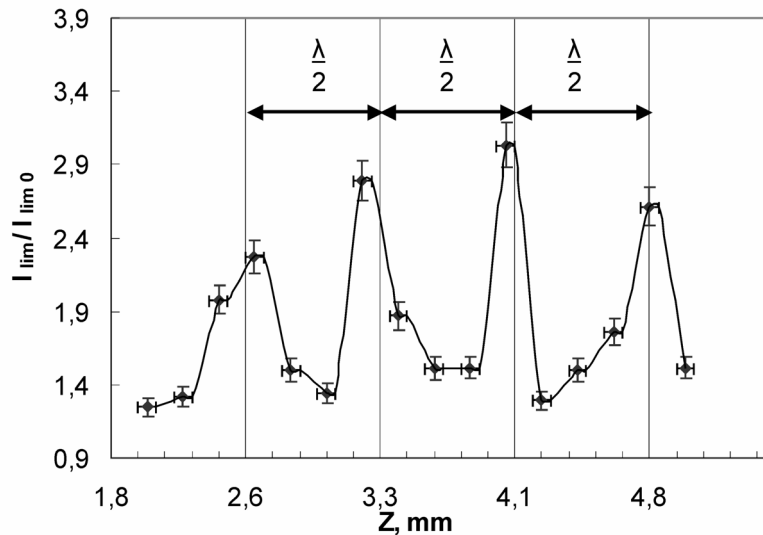


Abb. 6-5 Abhängigkeit des normierten Grenzstromes von dem Abstand zur Schallquelle für eine RME mit  $h/d = 4$ , [LIS07]

Die Kurve zeigt mehrere Maxima mit einer Periodizität von ca. 0,75 mm. Diese Periodizität entspricht der Hälfte der Wellenlänge der Schallwelle für das benutzte System. Der normierte Grenzstrom erreicht einen Wert bis zu 3 im Bereich der Maxima. Zwischen den Maxima fällt er nicht tiefer als 1,4 ab. Das deutet darauf hin, dass auch an diesen Stellen eine Beschleunigung der Stofftransportvorgänge stattfindet.

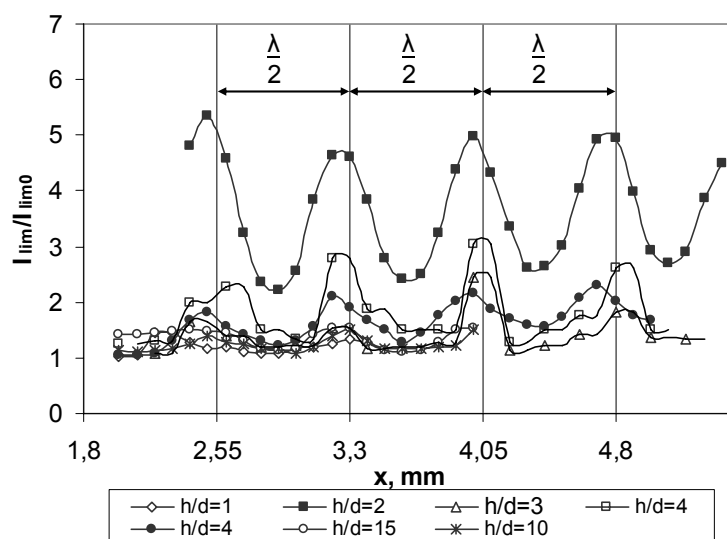


Abb. 6-6 Abhängigkeit des normierten Grenzstromes vom Abstand zur Schallquelle für RMEs (Kreislöcher) mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen

Die Abhängigkeit des normierten Grenzstromes von dem Abstand zur Schallquelle für andere RMEs zeigt ein ähnliches periodisches Verhalten. Dies in der Abb. 6-6 dargestellt.



Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Eintragung der Fehlerbalken verzichtet. In dieser Grafik erkennt man, dass die Stofftransportrate in RMEs mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen eine periodische Funktion aufweist, mit einer Periode von 0,75 mm. Als mögliche Erklärung bietet sich die Hypothese an, dass sich eine stehende Welle zwischen der RME und dem Schallgeber ausbildet. Entsprechend der Änderung deren Amplitude ändert sich auch die Stofftransportrate. Das Maximum der Stofftransportrate wie auch ihr Mittelwert sind von der Elektrodengeometrie abhängig (ausführlicher siehe Kapitel 6.4).

Die Werte für die relative Stofftransportrate in „Knoten“ und „Bäuchen“ unterscheiden sich um ein Vielfaches. Die Stofftransportrate in „Knoten“ ist immer größer als eins. Dies zeigt, dass es den Effekt von Megaschall immer gibt, dieser aber stark von der Z-Koordinate abhängt.

Die „Knoten“ und „Bäuche“ an den für unterschiedliche Elektroden aufgenommenen Kurven befinden sich nicht exakt am gleichen Ort (Z-Koordinate), sondern sind etwas gegeneinander verschoben<sup>1</sup>. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben:

- (1) Die Z-Koordinate ist nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 50 \mu\text{m}$  bestimmbar,
- (2) Die Lage der Maxima kann aufgrund des Messintervalls nur auf  $\pm 50 \mu\text{m}$  bestimmt werden,
- (3) Die Dicke der Resistschicht der Elektrode beeinflusst die Lage der aktiven Fläche ( $\pm 100 \mu\text{m}$ ).

#### 6.1.4 Abhängigkeit von der Position bezüglich der Richtung der Schallausbreitung

Eine Probe kann frontal (*face on*) und seitlich (*side on*), wie es in der Abb. 6-7 gezeigt ist, beschallt werden.

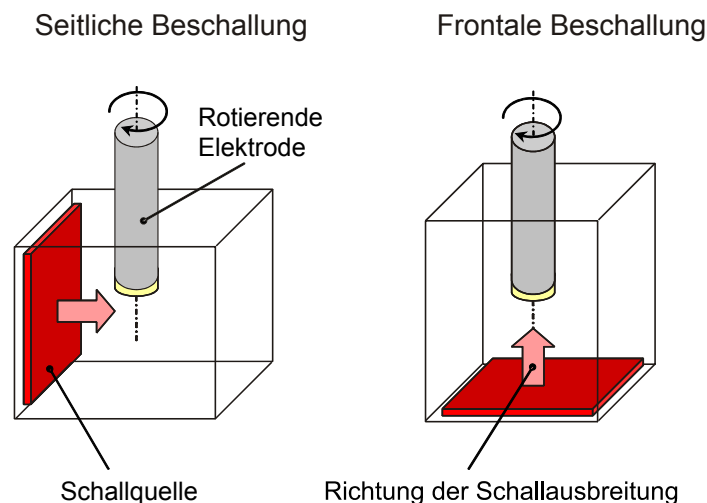


Abb. 6-7 Positionierung der Probe bezüglich der Richtung der Schallausbreitung

<sup>1</sup> Für die Grafik wurden die Kurven um 0,1 mm bis 0,3 mm verschoben, so dass die Periodizität in den Vordergrund kommt

Für die RMEs mit Gräben-Design wurden diese Möglichkeiten für unterschiedliche Schalleistungen getestet. Die Ergebnisse sind in Abb. 6-8 gezeigt. Der Messfehler für diese Messungen liegt unter 10 % und ist in den Grafiken nicht gezeigt.

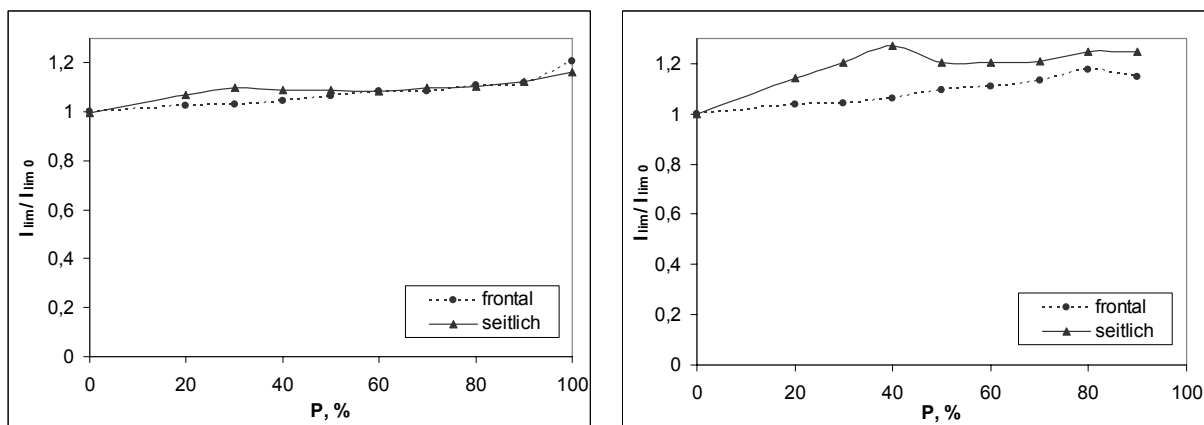


Abb. 6-8 Normierter Grenzstrom bei unterschiedlicher Position bezüglich der Schallrichtung, gemessen an Mikroelektroden mit Grabenstrukturen (links für  $h/w = 1$ , rechts für  $h/w = 3$ ) bei  $x = 10$  mm,  $y = 70$  mm,  $z = 2$  mm

Aus diesen Grafiken erkennt man, dass es ein Unterschied für RMEs mit unterschiedlichen Aspektverhältnis beziehungsweise Tiefe besteht. Für die Grabenstruktur mit  $h/w = 1$  spielt die Beschallungsrichtung keine Rolle. Für die tieferen Grabenstrukturen  $h/w = 3$  sind die Unterschiede zwischen den normierten Grenzströme bei der frontalen und bei der seitlichen Beschallung bemerkbar: der Unterschied beträgt 5 % bis 20 %.

## 6.2 Temperatureffekte und Alterung der Elektroden

### 6.2.1 Lokale Erwärmung der Arbeitselektroden unter dem Megaschalleinfluss

Während des Eintrags von Megaschall wurde eine erhebliche lokale Erwärmung der Arbeitselektroden beobachtet, obwohl die Temperatur des Elektrolyten konstant gehalten wurde. Dies wurde festgestellt, indem eine Verschiebung des Ruhepotentials in den negativen Bereich registriert wurde. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Ruhepotential des Redoxpaars  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  gegen Temperaturänderung sehr empfindlich ist [CAM99], [ZER96]. Die Abhängigkeit des Ruhepotentials für das eingesetzte System wurde aufgenommen. Diese Abhängigkeit ist linear und kann in Form einer Gleichung (6.1) dargestellt werden:

$$U_0 = -1,66 \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}} T - 132,3 \text{ mV}, \quad R^2 = 0,99 \quad (6.1)$$

Dieses Ergebnis liegt im Bereich der Literaturdaten [CAM99], wo ein Wert von  $dU/dT = -1,52 \text{ mV}/^\circ\text{C}$  angegeben ist.

Die Zunahme der Temperatur  $\Delta T_{we}$  an den Arbeitselektroden kann als eine Differenz zwischen der Endtemperatur  $T_{we2}$  und der Anfangstemperatur  $T_{we1}$  dargestellt werden:

$$\Delta T_{we} = T_{we2} - T_{we1} \quad (6.2)$$

Für eine mit Teflon isolierte RDE beträgt dieser Wert im Durchschnitt  $5\text{ °C} - 10\text{ °C}$  innerhalb von 80 s. Dies ist die Messzeit für ein Dreieckspannungsdiagramm. Bei längerer Beschallung, wenn z. B. mehrere Kurven nacheinander aufgenommen wurden, erwärmte sich die Elektrode bis auf  $90\text{ °C}$ .

Für RMEs mit dünneren Polymerschichten betrug die Temperaturzunahme  $1\text{ °C}$  bis  $5\text{ °C}$  in derselben Messzeit wie für RDE. Zum Beispiel betrug die Temperaturänderung  $2\text{ °C/min}$  für eine RME mit  $h = 100\text{ }\mu\text{m}$  bei der Leistung der Schallquelle von  $P_{el} = 125\text{ W}$  (Abb. 6-9).

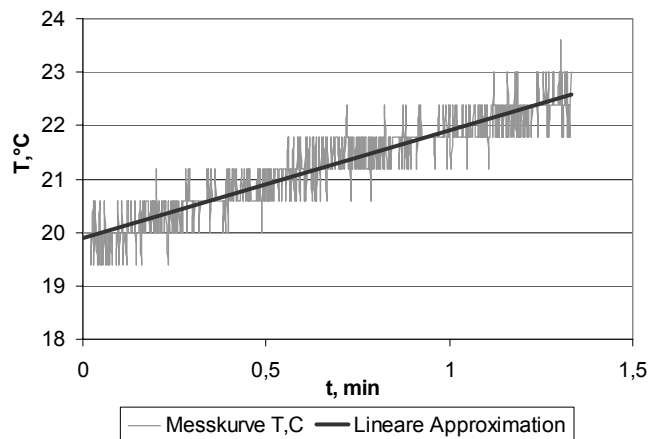


Abb. 6-9 Erwärmung einer RME während der Beschallung ( $h = 100$ ,  $P_{el} = 125\text{ W}$ ,  $x = 10\text{ mm}$ ,  $y = 70\text{ mm}$ ,  $z = 2\text{ mm}$ )

Bei der Aufnahme eines Dreieckspannungsdiagramm sind für RMEs längere Messzeiten als für RDEs nötig, da die Messungen mit einer kleineren Rampe als für RDE erfolgen. Für RMEs kann eine Messzeit von bis zu 15 min benötigt werden. Die resultierende Erwärmung kann in diesem Fall  $\Delta T_{we} = 30\text{ °C}$  sein.

Mit der Erwärmung der Elektrode und des anliegenden Elektrolyts wächst der Diffusionskoeffizient der Hexacyanoferrat-Anionen. Es wurden die Experimente mit rotierenden Scheibenelektroden(RDE) durchgeführt, um die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6-10 dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht den Literaturdaten [LOR 96] für die Lösung  $100\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in  $0,5\text{ M KCl}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Die gestrichelte Kurve entspricht den durchgeführten Experimenten für den Redoxelektrolyt  $20\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in  $1\text{ M KCl}$ . Die Ergebnisse stimmen mit den Literaturangaben überein. Sie können für die Abschätzung des Temperatureffektes genutzt werden, denn die Zunahme des Diffusionskoeffizienten führt zur Vergrößerung des Grenzstromes (siehe Gleichung (3.4)).

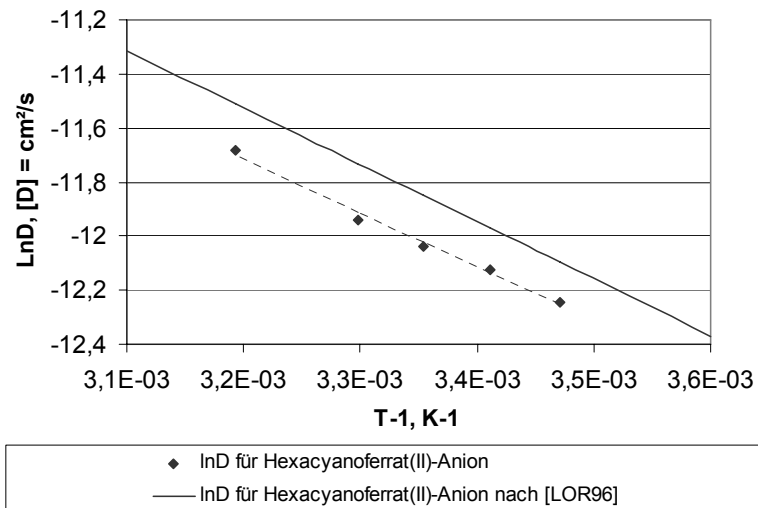


Abb. 6-10 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Hexacyanoferrat(II)-Anion von der Temperatur (Arrhenius-Auftragung)

Zur Untersuchung der Einflusses der Erwärmung auf den Grenzstrom wurde er bei unterschiedlichen Temperaturen und der gleichen Umdrehungsgeschwindigkeit ( $w = 500 \text{ UpM}$ ) aufgenommen. Die Messwerten wurden auf den Grenzstrom bei Standardbedingungen ( $T = 20 \text{ °C}$ ,  $w = 500 \text{ UpM}$ ) normiert und gegen Temperatur aufgetragen, Abb. 6-11.

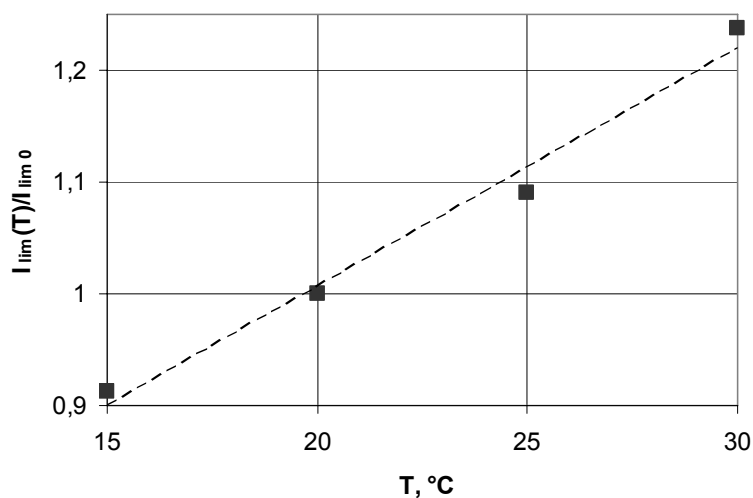


Abb. 6-11 Temperatureinfluss auf den normierten Grenzstrom ohne Megaschall

Diese Abhängigkeit kann für den Abschnitt von  $15 \text{ °C}$  bis  $30 \text{ °C}$  mit ausreichender Genauigkeit linear approximiert werden:

$$\frac{I_{\text{lim}}(T)}{I_{\text{lim}0}} = 0,021 \text{ °C}^{-1} T + 0,58, \quad R^2 = 0,98. \quad (6.3)$$

Das heißt schließlich, dass der Grenzstrom um ca.  $2,1 \text{ \% / °C}$  steigt. Bei der Erwärmung um  $10 \text{ °C}$  wird der Grenzstrom ohne Beschallung um  $21 \text{ \%}$  größer. Deshalb sollte man die Erwärmung in Grenzen halten, um den Einfluss des Megaschalls ungestört zu beobachten.

Die resultierende Erwärmung unter dem Megaschalleintrag ist für die RMEs schädlich und kann zum Ausfall einer Elektrode führen. Wegen des Unterschiedes in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates und der Resistschicht führt dies zur Ausbildung von Spannungen an der Grenzfläche Metall-PMMA. Als Folge löst sich die mikrostrukturierte Schicht teilweise oder vollständig ab.

Ein anderer negativer Effekt der lokalen Erwärmung ist die Alterung – der Abfall des Messsignals (des Stromes) von Elektroden mit der Zeit während einer Einzelmessung oder einer Messreihe (nähe siehe 6.2.2). Meistens ist dafür die Ausbildung von unlöslichen Stoffen verantwortlich, die nur mechanisch entfernt werden können. Da eine mechanische Reinigung für die RMEs nicht möglich ist, soll die Erwärmung während der Messung möglichst gering gehalten werden.

Die Minimierung der Messzeit wirkt sich schonend auf die RMEs und minimiert den Fehler bei der Aufnahme des Grenzstromes. Deshalb wurde für die Messungen mit RMEs die Potentialsprungtechnik mit charakteristischen Messzeiten von 30 bis 100 s eingesetzt. In der Megaschallzelle wurde ein Thermometer in der Nähe (ca. 5 mm) der Arbeitselektrode eingebaut. Stieg die Temperatur um mehr als 2 °C über die vorgegebenen 20 °C, wurde eine Pause zwischen den Messungen eingelegt. Bei einer solchen Organisation der Messungen liegt Temperatureinfluss (Fehler) auf den normierten Grenzstrom bzw. die Stofftransportrate unter 10 %.

### 6.2.2 Alterung der Elektroden

Während der elektrochemischen Messungen unter Megaschall liefen im benutzten System unerwünschte Reaktionen ab, die zur Vergiftung der Oberfläche der Arbeitselektrode innerhalb weniger Stunden führten. Dies führte zu einem kleineren Signal bei gleichen Bedingungen. Dieser Effekt wird als Alterung bezeichnet. Die Alterung kann unterschiedliche Gründe haben: die Verschmutzung der Arbeitsfläche der Elektrode durch die Bildung von unlöslichen Salzen, die Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten infolge chemischer Nebenreaktionen oder eines extremen Verbrauchs der in der Redoxreaktion teilnehmenden Ionen aus der Elektrolytlösung.

Zur Untersuchung dieses Effektes wurden mehrere Experimente durchgeführt. Es wurde experimentell gezeigt, dass die Alterung hauptsächlich bei hohen Temperaturen (ab 50 °C) auch ohne Beschallung stattfindet. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften der Elektrode irreversibel ändern. Die Eigenschaften der Lösung hingegen bleiben konstant. Die Untersuchung bei 50° C ergab, dass das Signal innerhalb von fünf Stunden um auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes abnimmt (Abb. 6-12).

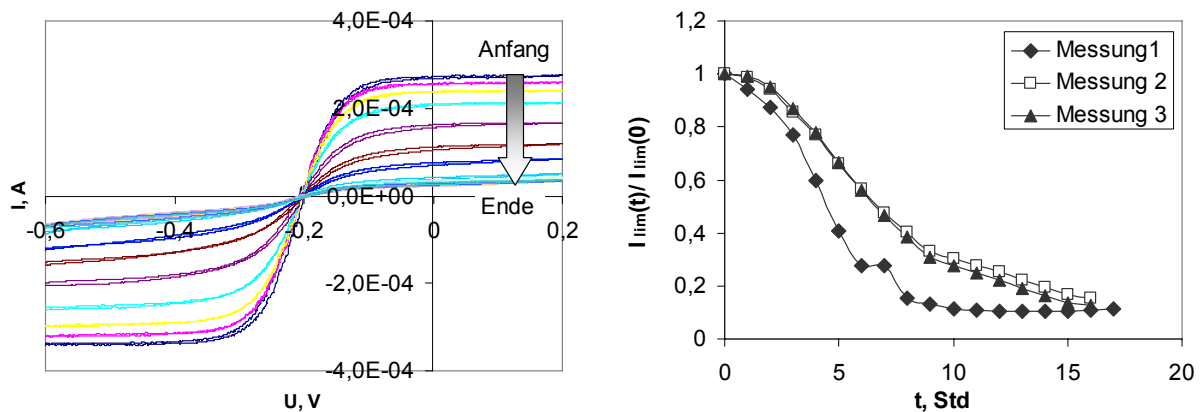


Abb. 6-12 Änderung des Signals einer RDE mit der Zeit bei 50 °C

Den Alterungseffekt kann folgende Hypothese erklären: Der Alterung liegt die Abscheidung des Eisenhexacyanoferrates (Berliner Blau), das ein unlösliches, schlecht leitende Salz ist, auf der Arbeitsfläche der Elektrode zugrunde. Bei diesem Prozess spielt der pH-Wert des Elektrolyten eine wichtige Rolle. In dieser Arbeit wurde eine neutrale Hexacyanoferrat-Lösung benutzt, um die Resistschicht der Mikroelektroden zu schonen. Für Redoxsysteme mit Kaliumhexacyanoferrat werden aber in der Regel basische Lösungen benutzt. Da es in der Literatur keine Hinweise auf Abscheidungen gibt, lässt sich vermuten, dass er im basischen Elektrolyten nicht bekannt ist.

Erst nach einer mechanischen Reinigung, z. B. durch Polieren, kann eine gealterte Elektrode für weitere Messungen eingesetzt werden. Nach der Reinigung muss man die Elektrode exakt in dieselbe Position wiedereinbauen, um dasselbe Messsignal zu erhalten. Im benutzten Versuchsaufbau war die genaue Neupositionierung nicht realisierbar. Deshalb wurde von kontinuierlichen Messreihen (mehreren Messungen nacheinander ohne Pause) abgesehen.

Beim Aufnehmen einer Messreihe musste im gegebenen Versuchsaufbau die Änderung des Messsignals während der Messung berücksichtigt werden. Während der Aufnahme einer Messreihe wurden in definierten Zeitintervallen Referenzmessungen durchgeführt. Aus den Referenzmessungen wurde anschließend der notwendige Korrekturfaktor ermittelt und die Messergebnisse danach gewichtet.

Während einer Messung unter Megaschall steigt die Temperatur an der Elektrodenoberfläche, weshalb der Alterungseffekt der Elektrode nicht vernachlässigt werden darf. Um die Alterung zu minimieren, gibt es zwei Ansätze, die Messzeiten bei der Beschallung so kurz wie möglich zu halten oder den pH des Elektrolyten zu optimieren. Für diese Arbeit wurde der erste Ansatz gewählt. Ein neutraler Elektrolyt ist mit RMEs gut kompatibel, während eine basische Lösung die Mikrostrukturen angreifen kann.

### 6.3 Einfluss der Schalleistung

Um den Zusammenhang zwischen der akustischen Leistung und dem Grenzstrom zu klären, wurde die elektrische Leistung der Schallquelle variiert. In (Abb. 6-13) ist die Abhängigkeit des normierten Grenzstromes von der an die Schallquelle angelegten Leistung für eine RME mit  $h/d = 15$  dargestellt.

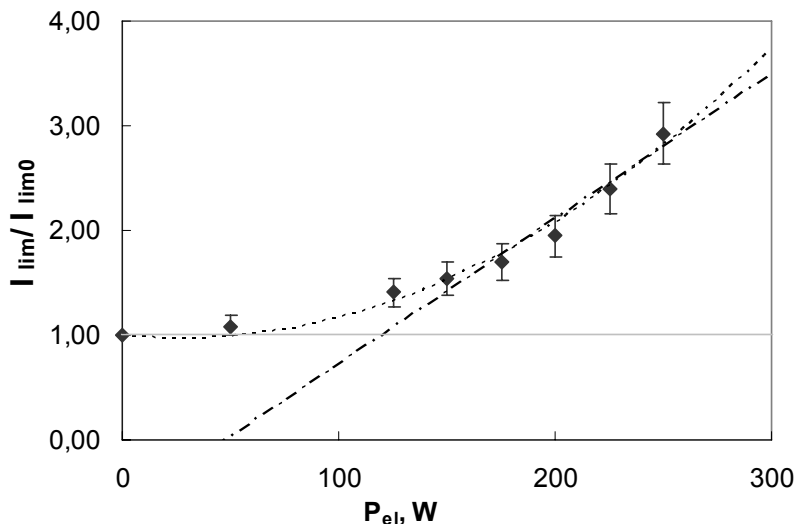


Abb. 6-13 Abhängigkeit des normierten Grenzstromes von der elektrischen Leistung der Schallquelle: Schwarze Rhomben für Messwerte, punktierte Linie für die quadratische Approximation und Strichpunktlinie für die lineare Approximation [LIS07]

Die Messpunkte könnten in erster Näherung mit einer quadratischen Funktion angenähert werden. Hier wurden die Messpunkte über zwei Grenzkurven approximiert, da dies einen Vergleich mit Werten aus der Literatur erleichtert. Die Abhängigkeit wurde durch zwei Grenzkurven approximiert, eine quadratische Kurve für geringe Leistung (punktierte Linie) und lineare Näherung für höhere Leistungen (Strichpunktlinie). Als eine Fehlerquelle wurde die unkontrollierte Erwärmung der Elektrode gesehen. Entsprechende Fehlerbalken (maximal  $\pm 10\%$  des Messwertes auf der Stromachse) sind in der Grafik aufgetragen.

Die quadratische Approximation charakterisiert diese Abhängigkeit im ganzen Bereich der angelegten elektrischen Leistung,  $0 W < P_{el} < 250 W$ :

$$\frac{I_{lim}}{I_{lim0}} = 4,0 \cdot 10^{-5} W^{-2} P_{el}^2 - 2,1 \cdot 10^{-3} W^{-1} P_{el} + 1,0, \quad R^2 = 0,98 \quad (6.4)$$

Die lineare Approximation charakterisiert diese Abhängigkeit im Bereich höherer Leistung  $150 W < P_{el} < 250 W$ :

$$\frac{I_{lim}}{I_{lim0}} = 1,39 \cdot 10^{-2} W^{-1} P_{el} - 0,67, \quad R^2 = 0,95 \quad (6.5)$$

Die Abhängigkeit des normierten Grenzstromes wurde in dieser Arbeit für unterschiedliche Strukturtypen aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6-14 dargestellt.

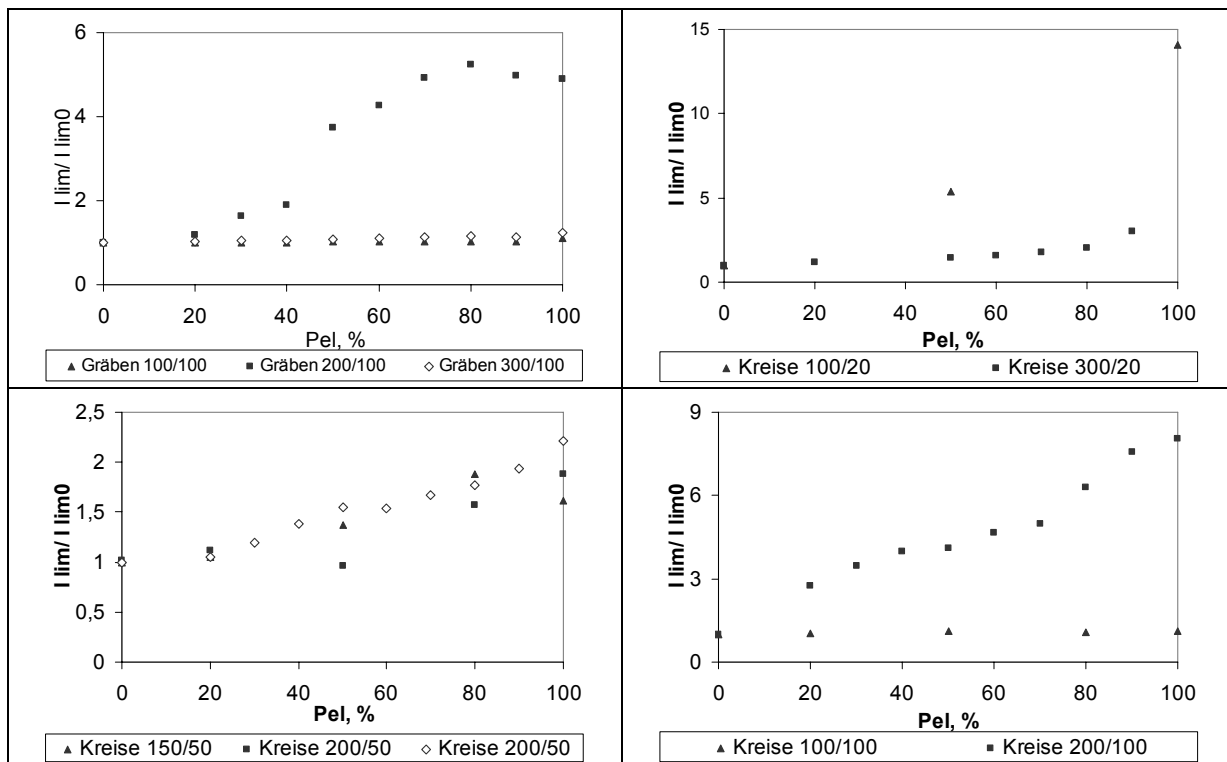


Abb. 6-14 Abhängigkeiten des normierten Grenzstromes von der Leistung der Schallquelle für unterschiedliche Strukturen

Allgemein sieht man bei allen Kurven eine gleichmäßig steigende Tendenz. Für Strukturen, in denen der Stofftransport durch die Beschallung beeinflusst wird (größere normierte Ströme), ist die Abhängigkeit von der Leistung deutlich. Für Strukturen, in denen der Stofftransport durch den Schalleintrag wenig beeinflusst wird, bringt die Erhöhung der Schalleistung auch wenig Effekt. Offensichtlich ist der Effekt der Beschallung von der Strukturgeometrie abhängig.



## 6.4 Einfluss der Strukturgeometrie auf die Stofftransportrate

Mit der zweiten Reihe der Experimente mit RME wurde das Ziel verfolgt, die Abhängigkeit der Stofftransportrate von der Geometrie und von dem Aspektverhältnis der RME zu erhalten. Für diese Experimente wurden RMEs mit unterschiedlichen Geometrien (Tab. 6-3) verwendet.

Tab. 6-3 Übersicht über die Experimente mit RME zur Abhängigkeit von der Probengeometrie

Aspektverhältnis	Laterale Größe ( $d$ oder $w$ )	Strukturen	Probennummer	Hinweise zu Messpunkten
1	100	Kreislöcher	346W-38A	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
	100	Gräben ( $l = 5 \text{ mm}$ )	346W-39A	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
2	50	Kreislöcher	346W-40B	Einzelmessung
	100	Kreislöcher	346W-59B	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
	100	Gräben ( $l = 5 \text{ mm}$ )	346W-48B	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
3	50	Kreislöcher	346W-46B	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
	100	Gräben ( $l = 5 \text{ mm}$ )	346W-60B	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
4	50	Kreislöcher	346W-49B	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
	50	Kreislöcher	346W-58B	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
5	20	Kreislöcher	346W-23A	Mittelwert aus zwei Einzelmessungen
	20	Kreislöcher	346W-24A	
10	20	Kreislöcher	346W-56A	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$
15	20	Kreislöcher	346W-60A	Mittelwert aus $I_{norm}(z)$

In der (Abb. 6-15) ist der normierte Grenzstrom gegen das Aspektverhältnis für die RMEs mit diversen Mikrostrukturen aufgetragen.

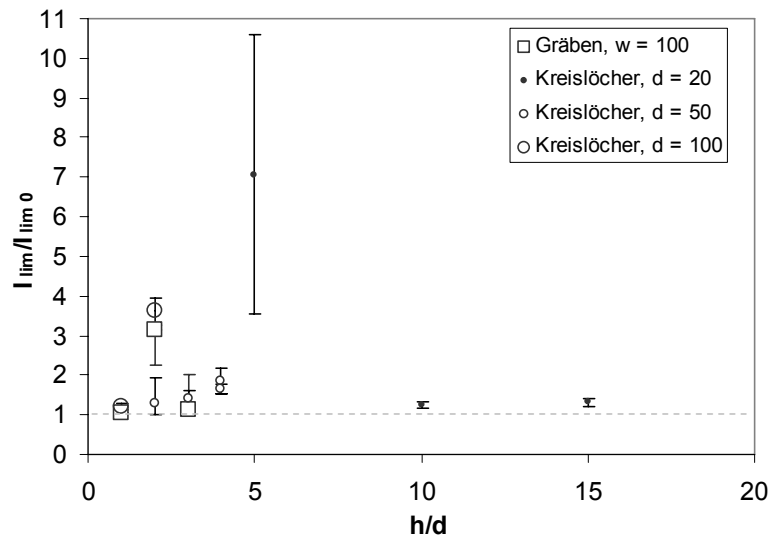


Abb. 6-15 Abhängigkeit des normierten Grenzstromes vom Aspektverhältnis von RME

Um einzelne Messpunkte nicht über zu bewerten, wurden in Abb. 6-15 nicht die Maxima eingetragen, sondern der Mittelwert der Messwerte über mehrere Perioden. Für RMEs mit  $h/d = 2$  und  $h/d = 5$  wurde keine Abhängigkeit der Stofftransportrate von der Z-Koordinate aufgenommen. Für diese Messpunkte wurden entsprechende Einzelmesswerte mit dem Fehler von maximal 30 % (Erfahrungswert aus allen anderen Messungen) aufgetragen.

Für die Strukturen mit kreisförmigen Löchern wächst der normierte Grenzstrom bei kleinem Aspektverhältnis zunächst an, erreicht ein Maximum bei ungefähr bei  $h/d = 5$  und fällt bei Strukturen mit größerem Aspektverhältnis wieder ab. Für alle Strukturtypen liegen die Werte des normierten Grenzstromes über eins. Die Verstärkung der Stofftransportprozesse findet also für alle Strukturtypen statt. Die Ausprägung des Effektes hängt von der Geometrie der Mikrostrukturen und von dem Aspektverhältnis der Löcher mit einer bestimmten Geometrie ab: Wird die Stofftransportrate von der Beschallung für bestimmte Strukturen stark beeinflusst ( $I_{lim}/I_{lim0} > 1,3$ , bei  $P_{el} = 125W$ ), so hat auch die Änderung der Intensität, bzw. Z-Koordinate einen beachtlichen Einfluss.

## 7 Diskussion

### 7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden die Stofftransportprozesse in Mikrostrukturelektroden unter Megaschalleinfluss untersucht. Als mögliche Einflussparameter wurden dabei die Position der Probe im Schallfeld, die Schallintensität und die Geometrie der Mikrostrukturen variiert und der Grenzstrom als ein Maß für die Stofftransportrate aufgenommen. Der Einfluss der Kavitationseffekte konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Als Ergebnis der durchgeführten Experimente wurden folgende Zusammenhänge festgestellt:

- Die räumliche Schalldruckverteilung beeinflusst die Stofftransportrate
- Es besteht eine Korrelation zwischen den räumlichen Schalldruck- und Grenzstromverteilungen
- Die Positionierung der Probe bezüglich der Schallquelle und der Richtung der Schallausbreitung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Stofftransportrate
- Die Erhöhung der elektrischen Leistung der Megaschallquelle beschleunigt den Stofftransport in Mikrostrukturen
- Der Grad der Verbesserung des Stofftransportes hängt unter anderem von Geometrie der Mikrostrukturen und deren Zusammensetzung ab
- Die Beschallung ruft eine lokale Erwärmung innerhalb der Mikrostrukturen hervor
- Die lokale Erwärmung steigert die Stofftransportrate um bis zu 30 %
- Die lokale Erwärmung ist für die Mikrostrukturelektroden auf Dauer schädlich.

Diese Ergebnisse werden im Folgenden mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen und daraus ein Modell zum Wirkmechanismus des Megaschalls abgeleitet.

### 7.2 Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur

#### 7.2.1 Räumliche Verteilung der Stofftransportrate

Die Abhängigkeit der Stofftransportrate von der Position der Probe bezüglich der Ultraschallquelle wurde in mehreren Arbeiten im makroskopischen Maßstab untersucht. F.Trabelsi et al. [TRA96] untersuchte die räumliche Verteilung der Stofftransportrate in einem Hochfrequenzultraschallreaktor (560 kHz). Dieser Studie zufolge ist diese Verteilung inhomogen und korreliert mit der Verteilung der Kavitationsaktivität, die sich von der Verteilung der Schallintensität wesentlich unterscheidet. In der vorliegenden Arbeit wurde

ebenso eine räumliche Verteilung der Stofftransportrate ermittelt. Ihre Korrelation mit der Schalldruckamplitudeverteilung<sup>1</sup> und die Korrelation der Stofftransportrate mit der akustischen Leistung wurden festgestellt. Unterschiede in diesen Arbeiten können durch entweder die schwächere Kavitationsaktivität bei der höheren Frequenz oder durch die gleiche Form der Kavitationsaktivitäts- und Intensitätsverteilungen im in dieser Arbeit benutzten Versuchsaufbau erklärt werden. Um eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten zu treffen, sollte in der Zukunft die Verteilung von Kavitationsaktivität in der untersuchten Zelle aufgenommen werden.

F. Javier Del Campo et al. [CAM99] untersuchte die räumlichen Verteilungen der Stofftransportrate in einem Hochfrequenzultraschallreaktor (500 kHz). Es wurden unterschiedliche räumliche Verteilungen für teflon- und glasisolierten Elektroden beobachtet. Dies ließ sich durch eine starke lokale Erwärmung der teflonisolierten Elektrode wegen der Ultraschallabsorption erklären. In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die mit Polymeren (Teflon und PMMA) isolierten Elektroden benutzt und die These über die Lokale Erwärmung wurde nochmals bestätigt.

Die Abhängigkeit des Grenzstroms von dem Abstand zwischen der Arbeitselektrode und der Schallquelle wurde viel untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aber nicht identisch. Die meisten Studien [MAR96], [BIR96], [COM97], [BAN04], [HEN05] sprechen von der stetigen Abnahme des Stromes mit dem zunehmenden Abstand. F.Trabelsi et al. [TRA96] und F. J. Del Campo [CAM99] haben komplexere Abhängigkeiten mit allgemein steigender Tendenz beobachtet.

Die Komplexität dieser Abhängigkeiten und die Unterschiede zwischen diesen und den von anderen Forschungsgruppen berichteten Abhängigkeiten lassen sich durch die Komplexität des Schallfeldes und die Unterschiede bei der Ausbildung von Kavitationsbereichen erklären. Die Kavitationsbereiche beeinflussen die Ausbreitung von Ultraschallwellen und können unberechenbare Änderungen in das Schallfeld bringen. In den Kavitationsbereichen werden die Ultraschallwellen gestreut und absorbiert. Die Ausbildung von Kavitationsbereichen hängt von mehreren Parametern ab. Eine wesentliche Rolle spielen dabei die Ultraschallfrequenz und die Geometrie der untersuchten Zelle. Die Zunahme der Stofftransportrate in der Nähe der Flüssigkeit/Gas-Grenze bei F.Trabelsi et al. [TRA96] kann durch die Addition von primärer und an der Phasengrenze reflektierten Wellen zustande kommen.

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse stimmen mit keiner der oben erwähnten Abhängigkeiten überein. Ein wesentlicher Unterschied in den oben erwähnten Arbeiten zum experimentellen Aufbau dieser Arbeit war der Abstand zwischen Messinstrument und Schallquelle und die Weite der Messschritte.

Experimentelle Schallfelduntersuchungen in Abhängigkeit von dem Abstand zwischen dem Messinstrument und der Schallquelle wurden in [KAN03], [ROM97] beschrieben. Zwei unterschiedliche Messsensoren wurden in diesen Arbeiten benutzt: ein thermoelektrischer Sensor mit einem der lokalen Intensität proportionalen Signal [ROM97] und ein Hydrophon

---

<sup>1</sup> Schalldruckamplitude ist der Quadratwurzel aus der Intensität proportional

mit einem der Schalldruckamplitude proportionalen Signal [KAN03]. Beide ermittelten Abhängigkeiten haben mehrere Maxima mit dem Abstand von einer halben Wellenlänge zwischen ihnen. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Stofftransportprofile (Abb. 6-6) haben ähnliche Struktur.

Die unterschiedlichen Ergebnisse aus dieser Arbeit und der Literatur können folgendermaßen interpretiert werden: Im Nahfeld entstehen keine großen Kavitationsbereiche, die zu einer Verzerrung des Schallfeldes führen würden. In dieser Arbeit wurde der Stofftransport im Nahfeld untersucht. Damit wurde es möglich, nahes Schallfeld und die Ausbildung einer stehenden Welle zu detektieren.

### 7.2.2 Einfluss der Schalleistung auf die Stofftransportrate

Die in der Literatur dargestellten Abhängigkeiten des Grenzstromes von der akustischen Intensität sind unterschiedlich. Eine direkte Proportionalität des Grenzstromes zur Intensität wurde in [LOR96] mitgeteilt. In [BAN04] wurde eine Proportionalität zum Quadratwurzel aus der Intensität festgestellt.

Die unterschiedlichen Funktionen für den Grenzstrom können durch den Einsatz unterschiedlicher Arbeitselektroden erklärt werden. Die Verwendung von Elektroden und Isolationsmaterialien mit unterschiedlichen Absorptionseigenschaften oder unterschiedlichen Geometrien kann zu unterschiedlichen Verhältnissen zwischen den thermischen (lokale Erwärmung der Elektroden) und hydrodynamischen (Dünnung der Diffusionsschicht infolge der akustischen Strömungen) Effekten führen. Der thermische Effekt kann durch die Proportionalität zur akustischen Intensität indiziert werden. Der hydrodynamische Effekt für makroskopische Systeme äußert sich in der Proportionalität zur Quadratwurzel aus der Intensität oder der direkten Proportionalität zur Schalldruckamplitude, denn akustische Strömungen sind von den räumlichen Druckunterschieden abhängig. In einem beliebigen System findet eine Überlappung von diesen Effekten statt.

Eine andere Erklärung für die Diskrepanz zwischen [LOR96] und [BAN04] ist darauf zurückzuführen, dass die Beobachtungen in unterschiedlichen Intensitätsbereichen gemacht wurden. Die Ergebnisse dieser Arbeit können im Bereich  $Pe_l > 150W$  linear approximiert werden, während die Berücksichtigung des ganzen Messbereichs eine quadratische Näherung erfordert (Abb. 6-13).

Die Simulation der Stofftransportrate in Mikrostrukturen unter Megaschallbedingungen ist in [GRI02], [NIL03] dargestellt. Diese Simulation basierte auf der Annahme, dass die akustische Strömung innerhalb der Mikrostrukturen generiert wird. Für das elektrochemische System, das in der vorliegenden Arbeit benutzt wurde, wurden die Werte von  $Pe_a$  mithilfe von der Gleichung (3.16) abgeschätzt. Sie liegen im Bereich von  $0,059 < Pe < 0,29$ . Zu diesem System könnte also die Gleichung (3.20) angewendet werden. Dadurch bekommt man eine quadratische Abhängigkeit der Stofftransportrate von der akustischen Intensität. Allerdings würde der rechte Ausdruck in der Gleichung (3.20) für diese Peclet-Zahlen vernachlässigbar klein, so dass kein wesentlicher Einfluss des Megaschalls auf den Stofftransport zu erwarten wäre. Dieser Schluss widerspricht den auf Abb. 6-15 gezeigten Resultaten.

### 7.2.3 Einfluss der Geometrie von Mikrostrukturen

Den Einfluss der Geometrie der Mikrostrukturen auf die Stofftransportrate wurde von S. K. Griffith und R. H. Nilson mittels Simulation [GRI02] untersucht. In dieser Studie ist die Abhängigkeit der mittleren Sherwood-Zahlen vom Aspektverhältnis der Mikrostrukturen bei unterschiedlichen akustischen Intensitäten präsentiert (siehe Abb. 3-6 auf Seite 45 dieser Arbeit). Typisch für all diese Abhängigkeiten ist ein rascher Anstieg der Sherwood-Zahl für die Aspektverhältnisse im Intervall  $0 < h/d < 2$ . Danach haben diese Abhängigkeiten ein Maximum im Intervall  $2.5 < h/d < 7$ . Dabei verschiebt sich die Lage der Maxima mit steigender Intensität in die Richtung von höheren Aspektverhältnissen. Nach dem Maximum fällt die Sherwood-Zahl langsam ab.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Messdaten (Abb. 6-15) zeigen ähnliches Verhalten. Die Stofftransportrate für runde Löcher mit einem Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$  nimmt für die Aspektverhältnisse von 1 bis 5 zu und danach nimmt sie ab.

## 7.3 Modell zum Wirkmechanismus des Megaschalls

Die experimentellen Ergebnisse und die Ergebnisse aus der Literatur können durch folgendes Modell erklärt werden:

Für den gesamten Megaschalleffekt kann man zwei mögliche Komponenten betrachten. Das sind die thermische und die hydrodynamische Komponenten.

Auf die thermische Komponente deutet eine messbare lokale Erwärmung der Proben, die sich nicht eliminieren lässt, hin. Im Megaschallfeld wird die Polymerschicht der Proben durch Schallabsorption lokal erwärmt. Die Folgen davon sind der zunehmende Diffusionskoeffizient und die Abnahme der Viskosität der Prozesslösung (Elektrolyten bzw. Entwickler) innerhalb der Mikrostrukturen und in der Nähe von einer Probe. Dieser Effekt hängt von der Beschaffenheit der Probe ab. Je dicker die Polymerschicht der Probe ist, umso stärker ist die Absorption der Schallenergie.

Im untersuchten System steigt die Stofftransportrate bei einer lokalen Erwärmung von 10 °C um ca. 20 % ( $I_{lim}/I_{lim0} \approx 1,20$ , Abb. 6-11). Dies ist bei den hohen Resistschichten und im Bereich von hohen Schallintensitäten realistisch. Somit kann sich die Stofftransportrate allein durch die thermische Komponente um 10 % bis 25 % erhöhen.

In gemischt kontrollierten Prozessen, wie zum Beispiel bei der Entwicklung, kann die gesamte Prozessrate wegen der Steigung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit noch mehr zunehmen. Den Zusammenhang bestätigen die Ergebnisse der Entwicklungsexperimente [KHA00], [ZAN98a].

Als hydrodynamische Komponente bezeichnet man die Dünnung der Diffusionsschicht durch die akustischen Strömungen. Dabei soll zwischen der inneren (in den Mikrostrukturen) und der äußeren Diffusionsschichtkomponenten unterschieden werden. Diese Komponenten

werden durch akustische Strömungen unterschiedlicher Größe und Natur beeinflusst. Die äußere Diffusionsschicht kann durch das Rotieren oder durch die großräumigen akustischen Strömungen deutlich reduziert werden. Die innere Diffusionsschicht wird durch diese konvektiven Mechanismen nur begrenzt beeinflusst. Die kleinräumigen akustischen Mikroströmungen, die in die Strukturöffnungen eindringen, können aber die innere Diffusionsschicht wesentlich reduzieren.

Für die hydrodynamische Komponente spricht die Abhängigkeit der Stofftransportrate von der Strukturgeometrie ( $h, h/d, d$ ). Da auch die Antwort des Grenzstromes auf die Änderung der Koordinate oder der Schallintensität geometrieabhängig ist, lässt sich vermuten, dass in bestimmten Strukturgeometrien die Ausbildung der akustischen Mikroströmungen effektiver als in den anderen stattfindet. In Mikrostrukturen mit diesen „günstigen“ Geometrien beobachtet man eine mehrfache Vergrößerung der Stofftransportrate unter dem Einfluss von Megaschall. Beispielweise liegt der normierte Grenzstrom für die Schallquellenleistung von 50 %, was der mittleren Intensität von  $3,5 \text{ W/cm}^2$  entspricht, deutlich über 1,25 (Abb. 6-15). Die hydrodynamische Komponente im gesamten Megaschalleffekt ist für solche Strukturen maßgebend. Ihr Beitrag hängt von der Probenposition im Megaschallfeld und von der Schallquellenleistung ab. Beide diese Parameter bestimmen die Druckdifferenz zwischen der Öffnung und dem Boden einer Struktur, die als eine Triebkraft für die Strömungen wirkt.

In anderen Strukturen, in denen die Ausbildung der Strömungen behindert ist, beobachtet man eine schwache Erhöhung der Stofftransportrate ( $I_{lim}/I_{lim0} < 1,25$ ). Für diese Strukturen bringt die Änderung des Abstandes zwischen der Schallquelle oder der Schallintensität nur eine kleine Änderung in der Stofftransportrate. Die Beschleunigung des Stofftransportes geschieht in diesen Strukturen ausschließlich durch den thermischen Effekt.

Ein mögliches Modell, das die beobachteten Effekte erklärt, kann man Folgendermaßen zusammenfassen:

Die Stofftransportrate bei megaschallunterstützten Prozessen in Mikrostrukturen wird durch zwei Effekte beeinflusst. Das sind die lokale Erwärmung und die Ausbildung der akustischen Mikroströmungen innerhalb der Strukturen. Der thermische Effekt trägt für alle Strukturen bei, während der Beitrag des hydrodynamischen Effektes stark von der Strukturgeometrie abhängt. Durch den thermischen Effekt ist die Vergrößerung der Stofftransportrate um bis zu 25 % möglich. Der hydrodynamische Effekt kann eine Zunahme der Stofftransportrate um Mehrfaches hervorrufen, allerdings nur für die Mikrostrukturen mit einer „günstigen“ Geometrie. Während eines Fertigungsprozesses, wie Entwicklung oder Metallabscheidung, ändert sich die Strukturgeometrie (Tiefe) und somit die Transportrate kontinuierlich.

#### **7.4 Übertragbarkeit des vorgeschlagenen Modells auf andere Systeme**

In der derzeitigen Form hat das in dieser Arbeit vorgeschlagene Modell keine Beschränkung auf ein bestimmtes System. Wenn der Mechanismus und die Einflussgrößen, die die Ausbildung der akustischen Mikroströmungen innerhalb der Mikrostrukturen bestimmen, festgelegt werden, ist es möglich, dass die besonderen Systemeigenschaften zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Als Beispiel kann man den Diffusionskoeffizienten des zu transportierenden Stoffes in einer bestimmten Lösung und die Viskosität dieser Lösung betrachten. Von diesen Parametern hängen die Diffusionsschichtdicke und die Dicke der hydrodynamischen Grenzschicht und somit die Stofftransportrate ab.

Dieser Einfluss wurde in der Arbeit von R. H. Nilson und S. K. Griffith [NIL00] rechnerisch abgeschätzt. Bei der Simulation nach dem in der genannten Arbeit benutzten Modell bekommt man unterschiedliche Ergebnisse für die Stofftransportverbesserung während der Entwicklung und während der elektrochemischen Metallabscheidung. Die Autoren kommen zum Schluss, dass der Einsatz des Megaschalls für die Entwicklung geeignet ist, aber für die Galvanoformung keine Verbesserung bringt. In der vorliegenden Arbeit wurde experimentell gezeigt, dass auch im elektrochemischen System eine beachtliche Stofftransportverbesserung möglich ist.

Auch die Kinetik eines Prozesses (diffusions- oder gemischt kontrolliert) ist bei der Anpassung des Modells entscheidend. Die Steigung der Reaktionsrate infolge der lokalen Erwärmung kann die hydrodynamische Effekte überwiegen.



## 7.5 Empfehlungen für Megaschallunterstützte Prozesse

In nasschemischen Anlagen für die Mikrotechnologie wird die Unterstützung durch den Megaschall bereits realisiert. Für die Optimierung dieser Anlagen und die Entwicklung von neuen sind während dieser Arbeit einige Empfehlungen entstanden. Da durch die konventionelle Umwälztemperierung nicht alle thermische Effekte eliminiert werden, empfiehlt sich die Beschallung in einem Pulsregime durchzuführen, so dass nur eine geringe lokale Erwärmung stattfindet und die Wärme in den Intervallen ohne Megaschalleintrag abgeführt wird. Für die Entwicklung hätte es den Vorteil, dass der Dunkelabtrag dabei wesentlich reduziert wird. Auch die Kavitation und mechanische Belastung der Mikrostrukturen werden bei einem solchen Regime minimiert. Somit wird durch die Pulsbeschallung die Strukturqualität verbessert werden.

Die Position der Schallquelle relativ zum Substrat kann optimiert werden, indem man beide vertikal im Prozessbecken, einander zugewandt und leicht geneigt gegeneinander positioniert. Dabei werden keine entstehenden Blasen stören. Die Position, in der die Schallquelle und das Substrat einander parallel zugewandt sind sollte man vermeiden. Bei der parallelen Positionierung der Schallquelle und der Substratfläche kann sich eine stehende Welle ausbilden. Es führt im Megaherzbereich zu Resonanzbildungen. Dadurch entstehen die zeitliche und räumliche Instabilität des Schalldruckes an der Substratoberfläche, was sich in einer ungleichmäßigen Bearbeitung äußern kann.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung von hohen Strukturen mit hohem Aspektverhältnis ist eine aktuelle Aufgabe der LIGA-Technologie. Um den Prozessdauer der nasschemischen Prozessschritte wie Entwicklung und Galvanoformung zu minimieren und die hohe Qualität der Mikrostrukturen zu gewährleisten, sollten optimale Reaktions- und Stofftransportbedingungen gefunden werden.

Als Untersuchungsmethode wurde die elektrochemische Grenzstrommethode ausgewählt. Diese Methode zeichnet sich durch die Möglichkeit einer direkten Messung der Stofftransportrate in situ aus. Für die praktische Umsetzung dieser Methode unter Megaschallbedingungen wurde eine Megaschallzelle konzipiert und aufgebaut. Für die Untersuchung der Stofftransportprozesse in Mikrostrukturen dienten rotierende zurückgesetzte Mikrostrukturelektroden (RMEs) als Messinstrumente. Die Konstruktion dieser Elektroden aus [LEY95] wurde weiter entwickelt und optimiert. Für die Herstellung wurde eine auf der Röntgenlithographie basierte Technik ausgewählt und optimiert.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden das Schallfeld in der Megaschallzelle mittels eines Hydrophones charakterisiert und die Stofftransportprozesse in Mikrostrukturelektroden bei der Beschallung mit der Frequenz von 1 MHz untersucht. Die möglichen Einflussparameter wie die Position der Probe im Schallfeld, die elektrische Leistung der Schallquelle und die Geometrie der Mikrostrukturen, wurden variiert und der Grenzstrom als Maß für die Stofftransportrate aufgenommen.

Die Stofftransportrate bei megaschallunterstützten Prozessen in Mikrostrukturen wird durch zwei Effekte beeinflusst, durch die lokale Erwärmung und durch die Ausbildung der akustischen Mikroströmungen innerhalb der Strukturen. Der thermische Effekt trägt für alle Strukturen bei, während der Beitrag des hydrodynamischen Effektes stark von der Strukturgeometrie abhängt. Durch den thermischen Effekt ist die Vergrößerung der Stofftransportrate um bis zu 30 % möglich. Die Größe dieses Beitrages hängt von der Resisthöhe ab. Der hydrodynamische Effekt kann eine Zunahme der Stofftransportrate um ein Mehrfaches hervorrufen.

Die praktische Anwendung dieses Modells könnte durch die Vorgabe der mehreren Ausgangsparameter und die Vorhersage der Stofftransportrate realisiert werden. Als Ausgangsparameter können die Schallfeldeigenschaften (Frequenz, mittlere Intensität), die Flüssigkeitseigenschaften (Dichte, Viskosität), so wie die Geometrie der Mikrostruktur dienen.

Um dieses Modell vollständig zu konzipieren und nutzen zu können, sollte der Mechanismus der Ausbildung von akustischen Mikroströmungen innerhalb der Mikrostrukturen geklärt werden. Die Mikroströmungen können durch mehrere Mechanismen zustande kommen. Das sind zum Beispiel der periodisch ändernde Druckgradient entlang einer Mikrovertiefung, die beim Kollaps von Kavitationsblasen entstehenden Mikrostrahlen, die Schwingungen der Blasenwände im Megaschallfeld. Offen bleiben also die Fragen:

- welcher Mechanismus spielt die Hauptrolle?

- was ist die wichtigste Einflussgröße, die Ausbildung der Mikroströmungen in „ungünstigen“ Strukturen beschränkt (kritische Wirbelgröße für stabile Wirbeln, die Lage des Kavitationsbereichs und die Größe der Kavitationsblasen, die Dicke der hydrodynamischen Grenzschicht bzw. akustischen Grenzschicht)?
- wie kann man anhand dieser Information die wichtigsten Ausgangsparameter definieren und die Stofftransportrate für eine Mikrostruktur mit einer bestimmten Geometrie voraussagen?

Diese Fragen sollte man sowohl theoretisch als auch experimentell angehen. Über die Mechanismen der Ausbildung von akustischen Mikroströmungen innerhalb der Mikrostrukturen und über die Grenzen ihrer Wirkung gibt es in der Literatur wenig Hinweise. Mit Hilfe von weiteren experimentellen Untersuchungen kann man zu genaueren Erkenntnissen über den Mechanismus der Ausbildung von akustischen Mikroströmungen kommen.

Um die Rolle der Kavitation zu klären, soll zunächst die Lage der Kavitationsbereiche ermittelt werden. Die Kavitationsbereiche kann man mittels der Sonolumineszenz-Methode [SUS88] sowohl grob mit einem Fotobild erfassen als auch präzise dreidimensional mittels Fotodetektoren aufnehmen. Danach kann man die RMEs gezielt in diesen Bereichen platzieren und den Einfluss der Kavitation untersuchen.

Die Erwärmung kann weiter untersucht werden, indem die Änderung der Temperatur für RMEs mit unterschiedlichen Resisthöhe während der Beschallung aufgenommen wird. Danach kann man genauen Anteil der thermischen Komponente feststellen.

Die systematische Untersuchung des Einflusses der Mikrostrukturgeometrie auf den Stofftransport soll durchgeführt werden. Die Stofftransportrate wird dabei für die Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen bei einer konstanten Resisthöhe und einer konstanten lateralen Geometrie aufgenommen. Als Ergebnis dieser Untersuchung bekommt man eine ähnliche Abhängigkeit, wie sie in Abb. 6-15 zu finden ist. Es wird möglich aus dieser Abhängigkeit die Bedingungen für die „günstige“ Geometrien herauszufinden und dem Mechanismus der Ausbildung von Mikroströmungen näher zu kommen (die kritische Wirbelgröße abzuschätzen).

Neue Erkenntnisse über die Ausbildung von Mikroströmungen kann auch eine weitere Untersuchung des Winkeleffektes bringen. Die Positionierung der Schallquelle, horizontal oder vertikal, kann einen Einfluss auf die Stofftransportrate und die Strukturqualität haben. Bei der parallelen Positionierung der Schallquelle und der Elektrodenfläche kann man zwei prinzipielle Unterschiede zur nicht parallelen Anordnung nennen. Der erste Unterschied ist die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer stehenden Welle. Die leicht schräge Positionierung des Schallgebers gegen die Probenfläche lässt die Ausbildung einer stehenden Welle verhindern. Der zweite Unterschied liegt am Verhalten von bei der Beschallung entstehenden Blasen (Entgasung, Kavitation). Wird die Probe senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche positioniert, so werden die Blasen nach oben aus der Lösung steigen. Wenn die Probe parallel zur Flüssigkeitsoberfläche steht sammeln sich die Blasen vor ihrer Oberfläche. Einerseits wird die Arbeitsfläche durch die adsorbierten Blasen teilweise blockiert. Andererseits wird der Megaschall an den Blasen reflektiert und zerstreut.

Eine weitere Möglichkeit, die Einflüsse auf die Ausbildung der Mikroströmungen zu untersuchen, ist die Variation der Schallfrequenz. Die Abhängigkeit der Stofftransportrate von der Strukturgeometrie für eine andere Frequenz kann beispielsweise ein anderes Verhalten zeigen, indem andere „günstige“ Geometrien beobachtet werden. Das wird die Abhängigkeit der Wirbelgröße und der hydrodynamischen Grenzschicht von der Frequenz klären. Mit einer Änderung der Frequenz werden sich auch die Beiträge von anderen Komponenten ändern. Bei höherer Frequenz erwartet man größere thermische Effekte, schwächere Kavitation und eine kleinere mechanische Belastung auf die Mikrostrukturen.

Der Einfluss der Lösungseigenschaften auf den Megaschalleffekt im Sinne der Übertragbarkeit der Grenzstrommethode auf die Prozesse bei der Entwicklung sollte untersucht werden. Dafür ist es möglich, die Änderung der Viskosität oder des Diffusionskoeffizienten in der Megaschallzelle zu modellieren.

Für die weitere Übertragbarkeitsstudie sollten einige experimentell-theoretische Probleme gelöst werden. Das sind die Erarbeitung einer Konzeption der nicht elektrochemischen Prüfung des Modells bei der Entwicklung und die Festlegung der Standardbedingungen für die Ermittlung der Sherwood-Zahl.

Um die durchgeführten Untersuchungen effizienter fortzusetzen, sollten einige technische Probleme, wie zum Beispiel die Entwicklung einer stabilen Isolierung von RMEs, die Wiederbenutzung nach der Lagerung zulässt, und die Messung der Temperatur an RME während der Grenzstromaufnahme gelöst werden.



## Literatur

- [AGR74] Б. А. Агранат/ *B. A. Agranat*  
Ультразвуковая технология/ *Ultrasonic technology*  
Издательство "Металлургия", Москва/ *Publishing house "Metallurgiya"*  
(1974)
- [BAN04] C. E. Banks, R. G. Compton, A. C. Fischer, I. E. Henley  
The transport limited currents at isonated electrodes  
Physical Chemistry Chemical Physics 6: 3147-3152  
(2004)
- [BAR80] Allen J. Bard, Larry B. Faulkner  
Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications  
John Wiley & Sons, Inc  
(1980)
- [BEC86] E. W. Becker, W. Ehrfeld, et al.  
Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights  
by synchrotron radiation lithography, galvanofarming, and plastic moulding (LIGA  
process)  
Microelectronic Engineering 4(1): 35-56.  
(1986)
- [BER54] L. Bergmann  
Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik  
S. Hirzel Verlag, Stuttgart  
(1954)
- [BIR96] P. R. Birkin, S. Silva-Martinez  
A study of the effect of ultrasound on mass transport to a microelectrode  
Journal of Electroanalytical Chemistry 416(1-2): 1-2  
(1996)
- [BON88] Bond, A.M., Luscombe, D., Oldham, K.B., Zoski, C.G.  
A comparison of the chronoamperometric response at inlaid and recessed disc  
microelectrodes  
Journal of Electroanalytical Chemistry 249(1-2): 1-14  
(1988)
- [BUS00] A. A. Busnaina, H. Lin, N. Moumen  
Surface cleaning mechanisms and future cleaning requirements  
Proceedings of IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing  
Conference, Sept. 9-14, 2000, Boston: 328-333  
(2000)

- [CAM99] F.J. Del Campo, B. A. Coles, F. Marken, R.G. Compton, E.Cordemans  
High frequency sonoelectrochemical process: mass transport, thermal and surface effects induced by cavitation in 500 kHz reactor  
Ultrasonics Sonochemistry 6(4): 189-197  
(1999)
- [COM97] R. G. Compton, J. C. Eklund, F. Marken, T. O. Rebbitt, R. P. Akkermans, D. N. Waller  
Dual activation: Coupling ultrasound to electrochemistry - An overview  
Electrochimica Acta 42(19): 2919-2927  
1997
- [DEY00] P.A. Deymier, A.Khelif, B. Djafari-Rouhani, J.O. Vasseur, S. Raghavan  
Theoretical calculation of the acoustic force on a patterned silicon wafer during megasonic cleaning  
Journal of Applied Physics 88 (5): 2423-2429  
(2000)
- [ELK93] A. El-Kholi, W. Bacher, B. Menz, J. Mohr, R. Stransky  
Entwicklungen und Erweiterungen der Strukturierungsmöglichkeiten in der Röntgentiefenlithographie  
1. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik 23./24. September 1993 im Forschungszentrum Karlsruhe, KfK 5238: 114-119  
(1993)
- [ELK94] El-Kholi, A., Mohr, J., Stransky, R.  
Ultrasonic supported development of irradiated microstructures  
Microelectronic Engineering 23: 219-222  
(1994)
- [GAL99] G. A. Gale, A. A. Busnaina  
Roles of cavitation and acoustic streaming in megasonic cleaning  
Particulate science and technology, 17: 229-238  
(1999)
- [GER57] H. Gerischer, R.P. Tischer  
Zum Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung und Auflösung fester Metalle  
Z. Elektrochem 61: 1159  
(1957)
- [GHI82] V. Ghica, W. Glashauser  
Deutsche Offenlegungsschrift DE 3039110 A1  
(1982)



- [GRI02] S.K. Griffiths, R.H. Nilson  
Transport limitations on development times of LIGA PMMA resists  
Microsystem Technologies 8(4-5): 335-342.  
(2002)
- [GRI98] S. K. Griffiths, R. H. Nilson, R. W. Bradshaw,  
A. Ting, W. D. Bonivert, J. T. Hachman, J. M. Hruby  
Modeling Electrodeposition for LIGA Microdevice Fabrication  
Report of Sandia National Laboratories, SAND98-8231  
(1998)
- [HAH05] L. Hahn, P. Meyer, J. Schulz, C. Moran-Iglesias, P. Lücke  
Improvements in Resist Technology for X-Ray Masks  
Book of Abstracts of the Workshop on High Aspect Ratio Micro-Structure  
Technology (HARMST), June 10-13, 2005, Gyeongju, Korea: 92-93  
(2005)
- [HAM85] C. H. Hamann, W. Vielstich  
Elektrochemie I, II  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim  
(1985)
- [HEN05] I. E. Henley, A. C. Fisher, R. G. Compton, C. E. Banks  
Computational electrochemistry: Finite element simulation of a disk electrode with  
ultrasonic acoustic streaming  
Journal of Physical Chemistry B 109(16): 7843-7849  
(2005)
- [KAN03] P. M. Kanthale, P. R. Gogate, A. B. Pandit, A. Marie Wilhelm  
Mapping of an ultrasonic horn: Link primary and secondary effects of ultrasound  
Ultrasonics Sonochemistry 10(6): 331-335  
2003
- [KHA00] Ch. Khan Malek, S. Yajamanyam  
Evaluation of alternative development process for high-aspect-ratio  
poly(methylmethacrylate) microstructures in deep x-ray lithography  
J. Vac. Sci. Technol B, 18(6): 3354-3359  
(2000)
- [KUT88] H. Kuttruff  
Physik und Technik des Ultraschalls  
S. Hirzel Verlag, Stuttgart  
(1988)

- [LAN81] Landau, U.  
Determination of laminar and turbulent mass transport rates in flow cells by the limiting current technique  
AIChE Symposium Series 77(204): 75-87.  
(1981).
- [LEY95] K. Leyendecker, W. Bacher, K. Bade, W. Stark  
Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen  
Dissertation, Universität Karlsruhe  
Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5594  
(1995)
- [LIS06] M. Lisinenkova, L. Hahn, J. Schulz  
Manufacture of recessed rotating microelectrodes for mass transport investigations in LIGA process  
Proceedings of 4M2006 Second International Conference on Multi-Material Micro Manufacture, Sept. 20-22.2006, Grenoble, France: 91-94  
(2006)
- [LIS07] Lisinenkova, K. Bade, L. Hahn, J. Schulz  
Development of a sonovoltammetric cell for mass transport investigations in the LIGA-process under megasonic agitation.  
Electrochimica Acta 53 (2): 312-318  
doi:10.1016/j.electacta.2007.05.048  
(2007)
- [LOR96] J. P. Lorimer, B. Pollet, S. S. Phull, T. J. Mason, D. J. Walton, U. Geissler  
The effect of ultrasonic frequency and intensity upon limiting currents at rotating disc and stationary electrodes  
Electrochimica Acta 41(17): 2737-2741.  
(1996)
- [MAR03] M. A. Margulis, I. M. Margulis  
Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid  
Ultrasonics Sonochemistry 10: 343-345  
(2003)
- [MAR96] F. Marken, R. P. Akkermans, R. G. Compton  
Voltammetry in the presence of ultrasound: The limit of acoustic streaming induced diffusion layer thinning and the effect of solvent viscosity  
Journal of Electroanalytical Chemistry  
415(1-2): 55-63  
(1996)

- [MAS02] T. J. Mason, J. P. Lorimer  
Applied sonochemistry. The uses of power ultrasound in chemistry and processing  
Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim  
(2002)
- [MAT62] J. Matauschek  
Einführung in die Ultraschalltechnik  
VEB Verlag Technik, Berlin  
(1962)
- [MAY79] A. Mayer, S. Shwartzman  
Megasonic cleaning: a new cleaning and drying system for use in semiconductor processing  
Journal of Electronic Materials 8(6):855-864  
(1979)
- [MEN97] W. Menz , J. Mohr  
Mikrosystemtechnik für Ingenieure  
VCH, Weinheim  
(1997)
- [MEY02] P. Meyer, A. El-Kholi, J. Schulz  
Investigations of the development rate of irradiated PMMA microstructures in deep X-Ray lithography  
Microelectronic Engineering 63: 319-328  
(2002)
- [MEY03] P. Meyer, J. Schulz, L. Hahn  
DoseSim: MS-Windows Graphical User Interface for using Synchrotron X-ray Exposure and Subsequent Development in the LIGA process.  
Review of Scientific Instrument, 74 (2): 1113-1119.  
(2003)
- [MEY05] P. Meyer, J. Lange, M. Arendt et al.  
Launching into a golden age (2)- high precision parts of luxurious swiss watches  
Proceedings of the 10th International Commercialization of Micro and Nano Systems Conference (COMS 2005), Aug. 21-25, 2005, Baden-Baden, Germany.  
Albuquerque, N.M., MANCEF: 241-244, also on CD-ROM  
(2005)

- [NAZ03] V. Nazmov, E. Reznikova, P. Meyer, J. Mohr  
Investigation of development process of high aspect ratio microstructures using tilted SR exposure  
Book of Abstracts of the Fifth International Workshop on High Aspect Ratio Micro-Structure Technology (HARMST), June 15-17, 2003, Monterey, California USA, pp. 63-64  
(2003)
- [NEP80] E. A. Neppiras  
Acoustic cavitation thresholds and cyclic processes  
Ultrasonics 18(5): 201-209.  
(1980)
- [NIL00] R. H. Nilson, S. K. Griffiths  
Acoustic agitation for enhanced development of LIGA PMMA resists  
Proceedings of SPIE 4174 (August 2000): 66-76  
(2000)
- [NIL02] R.H. Nilson, S.K. Griffiths  
Enhanced transport by acoustic streaming in deep trench-like cavities  
Journal of the Electrochemical Society 149(4): G286-G296  
(2002)
- [NIL03] R.H. Nilson, S.K. Griffiths, A. Ting  
Modeling acoustic agitation for enhanced development of PMMA resists.  
Microsystem Technologies 9(1-2): 113-118  
(2003)
- [NOV83] Б.Г. Новицкий / *B.G. Novitszkij*  
Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии)/  
*Application of acoustical oscillations in chemical technology processes. (Processes and devices of chemical and petrochemical technology)*  
Москва, издательство "Химия"/ *Moscow, publishing house "Chimia"*  
(1983)
- [OSK05] E. Oskotski, P. Meyer, D. Goldacker, L. Hahn, J.Schulz  
Klebstoff, seine Anwendung und Verfahren zum Verkleben von zwei Gegenständen  
Deutsches Patent und Markenamt: Patent Nr. 10135529  
(2005)

- [ROM97] M. Romdhane, A. Gadri, F. Contamine, C. Gourdon, G. Casamatta  
Experimental study of the ultrasound attenuation in chemical reactors  
Ultrasonics Sonochemistry 4(3): 235-243  
(1997)
- [SCH68] H. Schlichting  
Boundary layer theory  
6th ed., Mc-Graw-Hill, New York  
(1968)
- [SEL78] J. R. Selman, C. W. Tobias  
Mass-transfer measurements by the limiting current technique  
Adv in Chem Eng 10: 211-318.  
(1978)
- [SEL81] J. R. Selman  
Techniques of mass-transfer measurements in electrochemical reactors  
AIChE Symposium Series 77(204): 88-102.  
(1981)
- [STR93] R. Stransky, A. El-Kholi, J. Mohr  
Ultraschallunterstützte Entwicklung von belichteten Resiststrukturen  
(Diplomarbeit von R. Stransky, Universität Karlsruhe, Fakultät für Maschinenbau)  
IMT-Bericht Nr 103/26, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
(1993)
- [SUS88] K. S. Suslik  
Ultrasound. Its chemical, physical, and biological effects  
VCH Publishers, Inc.  
(1988)
- [TAN98] M. X. Tan, M. A. Blankert, S. K. Griffiths, A. Ting, D. R. Boeme, S. Wilson, L. M. Balsler  
PMMA development studies using various synchrotron sources and exposure conditions.  
Proceedings of SPIE - Volume 3512 (September 1998): pp. 262-270  
(1998)
- [TRA96] F. Trabelsi, H. Ait-Iyazidi, J. Berlan, P.L. Fabre, H. Delmas, A. M. Wilhelm  
Electrochemical determination of the active zones in a high-frequency ultrasonic reactor  
Ultrasonics Sonochemistry 3(2): S125-S130  
(1996)

- [TSE02] F. G. Tseng, C. S. Yu  
Angle effect of ultrasonic agitation on the development of thick JSR THB-430N negative UV photoresist  
Microsystem Technologies 8(6): 363-367  
(2002)
- [UEB62] K. Ueberreiter, F. Asmussen  
Velocity of dissolution of polymers. Part II  
Journal of Polymer Science 57(165): 199-228  
(1962)
- [VIE53] W. Vielstich  
Zum Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht und Prandtlscher Stömungsgrenzschicht  
Zeitschrift für Elektrochemie 57(8): 646-655  
(1953)
- [WAL06] U. Wallrabe , V. Saile  
LIGA technology for R&D and industrial applications  
in "MEMS a practical guide to design, analysis and applications" edited by Korvink, J.G., Paul, O.[Eds.]: 853-698  
William Andrew, Inc., Norwich, N.Y.  
(2006)
- [WIL04] J.D. Williams , W. Wang  
Using megasonic development of SU-8 to yield ultra-high aspect ratio microstructures with UV lithography  
Microsystem Technologies 10: 694-698  
(2004)
- [WIN91] R. Winand  
Electrocrystallization: Fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating  
Journal of Applied Electrochemistry 2(5): 377-385.  
(1991)
- [ZAN97] J. Zanghellini , A. El-Kholi, J. Mohr  
Development behaviour of irradiated microstructures  
Microelectronic Engineering 35(1-4): 409-412  
(1997)

- [ZAN98] J. Zanghellini, S. Achenbach, A. El-Kholi, J. Mohr, F.J. Pantenburg  
New development strategies for high aspect ratio microstructures  
Microsystem Technologies 4(2): 94-97  
(1998)
- [ZAN98a] G. Zanghellini, A. El-Kholi, J. Mohr  
Das Entwicklungsverhalten komplexer LIGA-Mikrostrukturen  
Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6114  
(1998)
- [ZER96] T. Zerihun, P. Grundler  
Electrically heated cylindrical microelectrodes. The reduction of dissolved oxygen  
on Pt  
Journal of Electroanalytical Chemistry 2 (404): 243-248  
(1996)

## Anhang A Formelzeichen und Abkürzungen

$A$	Elektrodenfläche	$P$	Leistung
$a$	Aktivität („effektive Konzentration“)	$P_m$	Momentane Schallleistung
$C$	Konzentration	$P_{el}$	Elektrische Leistung
$C_b$	Konzentration im Lösungsinnerem	$p$	Momentaner Druck, Schallwechseldruck
$C_0$	Konzentration an der Phasengrenze (Elektrodenfläche)	$p_A$	Schallwechseldruckamplitude
$c$	Schallgeschwindigkeit	$R$	Abtragsrate
$D$	Diffusionskoeffizient	$R$	Universale Gaskonstante
$D$	Abgelagerte Dosis, eV/g	$Sc$	Schmidt-Zahl
$d$	Lochdurchmesser einer Mikroelektrode	$Sh$	Sherwood-Zahl
$E$	Elektrodenpotential, Spannung	$T$	Temperatur
$\vec{F}$	Kraft	$t$	Zeit
$F$	Faradaykonstante	$U$	Spannung, V
$f$	Frequenz (Schallfrequenz, Rotationsfrequenz)	$\dot{U}$	Scangschwindigkeit, Rampe, V/s
$h$	Resisthöhe, Strukturhöhe	$u$	Strömungsgeschwindigkeit
$\vec{I}$	Schalintensität	$u$	Ionenmobilität
$I_{acoust}$	Absolutwert der Schalintensität	$v$	Schallschnelle
$I$	Elektrischer Strom	$W$	Rotationsgeschwindigkeit, UpM
$I_{lim}$	Grenzstrom	$w$	Strukturbreit
$I_{lim 0}$	Grenzstrom bei Standardbedingungen ( $T = 20\text{ °C}$ , $W = 500\text{ UpM}$ , ohne Megaschall)	$x$	Koordinate
$I_{norm}$	Normierter Grenzstrom	$y$	Koordinate
$i$	Index	$Z_0$	Schalkennimpedanz
$j$	Stromdichte	$z$	Koordinate
$j_{lim}$	Grenzstromdichte	$\delta_{Pr}$	Hydrodynamische (Prandtl'sche) Grenzschichtdicke
$k$	Kreiswellenzahl	$\delta_N$	Nernstsche Diffusionsschichtdicke
$L$	Charakteristische Länge	$\eta$	Wirkungsgrad
$M$	Molekulargewicht, g/mol	$\lambda$	Schallwellenlänge
$m$	Masse	$\nu$	Kinematische Viskosität
$N$	Stoffstrom	$\xi$	Auslenkung der Teilchen aus ihrer Ruhelage
$N_A$	Avogadro-Zahl	$\pi$	$\pi$ -Zahl
$n$	Anzahl der übertragenen Ladungen	$\rho$	Elektrolytdichte
$Pe$	Peclet-Zahl	$\varphi$	Elektrisches Potential
		$\omega$	Kreisfrequenz, $\omega = 2\pi f$ bzw. $\omega = 2\pi W$

Tab. A - 1 Abkürzungen

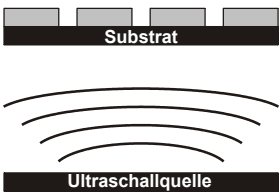
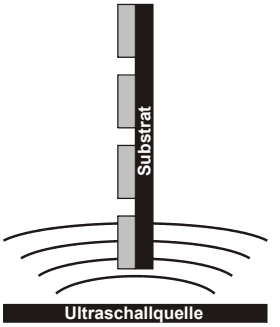
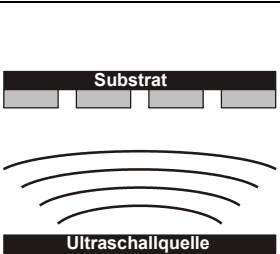
Abkürzung	Deutsches Begriff	Englisches Begriff
CV	Dreieckspannungsdiagramm	Cyclic voltammogram
RDE	Rotierende Scheibenelektrode	Rotating disk electrode
RME	Rotierende Mikrostrukturelektrode	Rotating microstructured electrode



## Anhang B Einfluss der Schallausbreitungsrichtung bezüglich der beschallten Fläche

Bei der Megaschallagitation in Mikrostrukturen spielt die Richtung der Beschallung, beziehungsweise der Winkel zwischen der Substratfläche und der Schallquellenfläche, eine wichtige Rolle. Es werden mehrere Positionen der Probe bezüglich der Schallquelle durch unterschiedlichen Winkeln unterschieden (siehe Tab. B - 2 Besondere Bedingungen bei der Beschallung mit unterschiedlichen Winkeln: zugewandt (*face on*,  $\alpha = 180^\circ$ ), abgewandt ( $\alpha = 0^\circ$ ), seitlich (*side on*,  $\alpha = 90^\circ$ ) und mögliche Zwischenpositionen ( $0^\circ < \alpha < 90^\circ$  und  $90^\circ < \alpha < 180^\circ$ ).

Tab. B - 2 Besondere Bedingungen bei der Beschallung mit unterschiedlichen Winkeln

Position	Skizze	Bedingungen
Abgewandt, $\alpha = 0^\circ$		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dämmung der Schallenergie durch die Reflexionen vom Substrat und von adsorbierten Blasen</li> <li>• Dämmung der großräumigen akustischen Strömungen durch den Substrat</li> </ul>
Seitlich, $\alpha = 90^\circ$		<ul style="list-style-type: none"> <li>• keine Behinderungen durch Blasenabsorption</li> <li>• Großräumige akustische Strömungen fließen entlang des Substrates</li> <li>• Absorption der Schallenergie in Strukturen</li> </ul>
Zugewandt, $\alpha = 180$		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ungleichmäßige Beschallung wegen der Sammlung und Adsorption der Blasen an der zu beschallenden Fläche</li> <li>• Großräumige akustische Strömungen sind auf die Strukturen gerichtet</li> <li>• Absorption der Schallenergie in Strukturen</li> <li>• Hohe mechanische Belastung der Strukturen</li> </ul>

Die Abhängigkeit der Entwicklungszeit und der Strukturqualität von der Beschallungsrichtung wurde in der Arbeit von F.-G. Thseng und C.-S. Yu für das System aus dem Resist JSR THB-430N und dem Entwickler THB-D1 [TSE02]. Die Beschallung erfolgte mit der Frequenz von 40 kHz. Die kürzeste Entwicklungszeit ergab sich bei der Beschallung mit dem Winkel von  $90^\circ$ . Die glättetsten Seitenwände sind bei der Beschallung mit dem Winkel von  $45^\circ$  und  $135^\circ$  rausgekommen. Die Entwicklung bei der Beschallung mit  $180^\circ$  zeigte dem schlechtesten Ergebnisse sowohl in der Entwicklungszeit als auch für die Seitenwandqualität.