



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 5594

# **Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen**

**K. Leyendecker, W. Bacher,  
K. Bade, W. Stark**

Institut für Mikrostrukturtechnik

Mai 1995

---



# **Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 5594

## **Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen**

K. Leyendecker\*), W. Bacher, K. Bade, W. Stark

Institut für Mikrostrukturtechnik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

**1995**

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

# Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen

## Zusammenfassung

Die Herstellung von metallischen Mikrostrukturen durch Galvanoformung ist ein wichtiger Prozeßschritt innerhalb des LIGA-Verfahrens. Sowohl kleine Gräben, wie auch große Mikrostrukturen auf einem Substrat müssen durch Galvanoformung gleichmäßig mit Metall aufgefüllt werden. Diese Gräben, die in der elektrochemischen Betrachtungsweise als zurückgesetzte Mikroelektroden bezeichnet werden, können Strukturhöhen bis zu mehreren hundert Mikrometern bei lateralen Abmessungen im Mikrometerbereich aufweisen. Mikrostrukturierte LIGA-Substrate bestehen aus Feldern von zurückgesetzten Mikroelektroden mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen.

Der Stofftransport bei der Galvanoformung ist ein kritischer Parameter, da variierende Stofftransportbedingungen vorliegen, wenn die zurückgesetzten Mikroelektroden auf einem Substrat unterschiedliche laterale Abmessungen besitzen. Die konvektive Diffusion während der Galvanoformung von zurückgesetzten Mikroelektroden beeinflusst dabei die Metallverteilung und die Schichteigenschaften und ist aus diesem Grund von besonderem Interesse. Dies begründet die Notwendigkeit zur Bestimmung des Einflusses konvektiver Diffusion auf die Galvanoformung von zurückgesetzten Mikroelektroden. Elektrochemische Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit neuartigen, speziell entwickelten Mikroelektroden durchgeführt.

Der erste neu entwickelte Elektrodentyp ist die Rotierende Mikrostrukturelektrode (RME). Sie besteht aus einer rotierenden Scheibenelektrode, deren Stirnfläche von einer mikrostrukturierten Polymerschicht bedeckt ist. Elektrochemische Untersuchungen, wie Messungen der Diffusionsgrenzstromdichte, chronoamperometrische Experimente und elektrochemische Impedanzspektroskopie, wurden mit der RME in einem Redoxelektrolyten bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Galvanisierstromdichte im Vergleich zur Diffusionsgrenzstromdichte klein gehalten werden muß. Dies ermöglicht eine kinetische Kontrolle des Abscheideprozesses und somit eine Minimierung der Stofftransportunterschiede. Konvektion ist wichtig, jedoch sind hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Galvanik electrolyten nicht notwendig. Die besten Ergebnisse können bei Reynoldszahlen  $\leq 2$  erzielt werden.

Eine zweite Möglichkeit, die Stofftransportmechanismen in zurückgesetzten Mikroelektroden während der Galvanoformung zu untersuchen, ist die direkte Konzentrationsbestimmung von Elektrolytkomponenten in definierten Abständen innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden, also innerhalb der Diffusionsschicht. Eine ebenfalls neu entwickelte Mikrostruktur-pH-Elektrode (MPE) ermöglicht die direkte Messung der Wasserstoffionenkonzentration in zurückgesetzten Mikroelektroden während der Nickelgalvanoformung und erlaubt die Bestimmung eines pH-Profiles. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Galvanoformung von zurückgesetzten Mikroelektroden bezüglich der Strukturhöhe limitiert ist. Nickelhydroxid kann innerhalb der Elektroden gefällt werden, wenn die Galvanisierstromdichte zu hoch gewählt wurde. Die Stromdichte muß mit der Strukturhöhe der mikrostrukturierten Substrate korreliert werden, um dieses Problem zu beseitigen. Die Standardgalvanikbedingungen müssen ab Strukturhöhen von 500  $\mu\text{m}$  geändert werden.

Anhand der Untersuchungsergebnisse kann die Stofftransportsituation während der Galvanoformung von zurückgesetzten Mikroelektroden umfassend beschrieben werden. Die Ergebnisse sind jedoch nicht nur auf den Galvanoformungsschritt des LIGA-Verfahrens anwendbar, sie können auch auf andere Fragestellungen wie das elektrochemische Ätzen von feinen Strukturen oder Loch- und Spaltkorrosion angewendet werden.

## Investigations of Mass Transfer During Electroforming of LIGA Microstructures

### Abstract

The manufacturing of metallic microstructures by electroforming is an important step within the LIGA process. In the electroforming step, small gaps as well as large structures on one substrate have to be filled with metal up to the same height. These gaps, electrochemically characterized as recessed microelectrodes, may have structural heights of up to several hundred micrometers and lateral dimensions down to only a few micrometers. Microstructured LIGA substrates consist of arrays of recessed microelectrodes with different lateral dimensions.

Mass transport is of critical importance during electroforming of microstructured substrates, since different concentration profiles result in gaps of different lateral sizes. Consequently, the convective diffusion during the electroforming of recessed microelectrodes influences metal distribution and deposit properties. Therefore it is necessary to determine the influence of convective diffusion on electroforming of recessed microelectrodes, especially LIGA microstructures. Investigations were performed by electrochemical means with newly developed microelectrodes.

The first specially designed microelectrode is the Rotating Microstructure Electrode (RME). The RME consists of a Rotating Disc Electrode covered by a non-conducting micropatterned polymer layer. Electrochemical investigations, such as diffusion limited current density measurements, current time experiments and electrochemical impedance analysis in a redox electrolyte were performed with RME at different rotation rates. The results show, that the plating current density has to be small compared to the limited current density to ensure kinetic control of the electroforming process and, therefore, to minimize differences in mass transport. Convection is important, but high electrolyte flow-rates are not necessary. Best results were obtained at  $Re \leq 2$ .

A second approach to investigating mass transport mechanisms in recessed microelectrodes during electroforming is the direct measurement of electrolyte components at different heights inside the gaps, within the diffusion layer. A newly developed Microstructure pH Electrode (MPE) enables the simultaneous measurement of the hydrogen concentration in recessed microelectrodes during nickel electroforming and allows the determination of pH-profiles. The results indicate that electroplating of recessed microelectrodes is limited with respect to the structural height. Nickel hydroxide may precipitate inside the gaps if the plating current density was chosen too high. To overcome this problem, the plating current density has to be correlated with the structural height of the microstructured substrates. The standard conditions of the electroforming step have to be altered if structural heights are larger than 500  $\mu\text{m}$ .

The convective diffusive mass transport situation during the electroforming of recessed microelectrodes could be described satisfactorily. The results are not only applicable to the electroforming process within the LIGA technology, but also to other electrochemical research activities like electrochemical etching of fine patterns or pitting and crevice corrosion.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen zu Vorgängen an Mikroelektroden</b> .....	<b>5</b>
2.1	Potentialbildung an Elektroden .....	5
2.2	Strombelastete Zelle .....	5
2.2.1	Überspannungsarten .....	6
2.2.2	Stofftransport und Grenzstromdichte .....	7
2.2.3	Grundlagen der elektrolytischen Metallabscheidung .....	9
2.3	Elektrochemische Verfahren zur Untersuchung der Stofftransportbedingungen an Elektrodensystemen .....	9
2.3.1	Stromdichte-Potential-Beziehung .....	9
2.3.2	Grenzstromdichtemessungen .....	11
2.3.3	Chronoamperometrie .....	11
2.3.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	13
2.4	Elektrodensysteme mit definierten Stofftransportbedingungen .....	18
2.4.1	Rotierende Scheibenelektrode (Rotating Disk Elektrode, RDE) .....	19
2.4.2	Mikroelektroden.....	20
2.4.3	Zurückgesetzte Mikroelektroden.....	21
2.5	Bedeutung des pH-Wertes bei der Nickelabscheidung.....	23
2.6	pH-Wert-Messung mit Sb/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Elektroden.....	24
<b>3</b>	<b>Beschreibung der Untersuchungen an zurückgesetzten Mikroelektroden</b>	<b>26</b>
3.1	Elektrochemische Untersuchungen an Rotierenden Mikrostrukturelektroden .....	26
3.1.1	Entwicklung und Herstellung der Elektroden.....	26
3.1.2	Apparatur .....	28
3.1.3	Redoxelektrolyt .....	30
3.1.4	Untersuchungen mit dem Redoxelektrolyten .....	30
3.2	pH-Wert-Messung in zurückgesetzten Mikroelektroden .....	32
3.2.1	Prinzip.....	32
3.2.2	Vorversuche.....	33
3.2.3	Herstellung der Elektroden .....	33
3.2.4	Versuchsdurchführung.....	34
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>36</b>
4.1	Untersuchungen an Rotierenden Mikrostrukturelektroden .....	36
4.1.1	Stromdichte-Potential-Untersuchungen .....	36
4.1.2	Bestimmung der Diffusionsgrenzstromdichte an RME .....	37
4.1.3	Vergleich von Experiment und FEM-Simulation .....	39
4.1.4	Dimensionslose Beschreibung der Stofftransportvorgänge .....	40
4.1.5	Chronoamperometrie .....	46
4.1.6	Impedanzspektroskopie.....	50
4.2	Messung des pH-Wertes während der Nickelgalvanoformung .....	56
4.2.1	Ergebnisse der Vorversuche.....	57
4.2.2	Kompensation des Ohmschen Spannungsabfalls .....	57
4.2.3	Darstellung der Ergebnisse am Beispiel „Variation der Stromdichte“ .....	58
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Vorgänge bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten</b> .....	<b>62</b>
5.1	Stofftransportvorgänge während der Mikrogalvanoformung.....	62
5.2	Transfer von Ergebnissen mit dem Redoxelektrolyten auf Metallelektrolyte .....	65
5.3	Übertragbarkeit der Verhältnisse bei der makroskopischen Galvanik auf die Mikrogalvanoformung.....	65
5.4	Vergleich mit industriell eingesetzten Verfahren .....	66

<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>72</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>Liste der Symbole und Abkürzungen .....</b>	<b>80</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>83</b>



## 1 Einleitung

Die Mikrosystemtechnik hat das Ziel, intelligente Mikrosysteme herzustellen, die aus einer Kombination von Mikrosensoren, Mikroelektronikkomponenten und Mikroaktoren bestehen. Die Abmessungen der einzelnen Mikrostrukturen, aus denen die Mikrosysteme oder ihre Subsysteme aufgebaut sind, liegen im Bereich von Mikrometern. Die minimalen Abmessungen der Komponenten, die Möglichkeit, Arrays von Sensoren mit den Vorteilen von Signalmittelung, Redundanz, Selbstkalibrierung usw. herzustellen und die daraus resultierende hohe Zuverlässigkeit der Mikrosysteme ermöglichen den Einsatz in vielen Bereichen. Anwendungsmöglichkeiten bestehen in der Informations- und Kommunikationstechnik, der Fertigungs-, Verfahrens- und Energietechnik, der Verkehrstechnik, der Medizin- und Biotechnik und der Umwelttechnik [MEN93a].

Zur Verwirklichung von Mikrosystemen ist es notwendig, z.B. mikrooptische und mikromechanische Strukturen aus verschiedenen Metallen, Legierungen und Kunststoffen in beliebigen lateralen Geometrien herzustellen. Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen, die in der Siliziumtechnologie entwickelt wurden, sind jedoch an bestimmte Geometrien gebunden. Der Silizium-Einkristall läßt sich beim anisotropen Ätzen mit KOH nur entlang bestimmter Kristallebenen strukturieren.

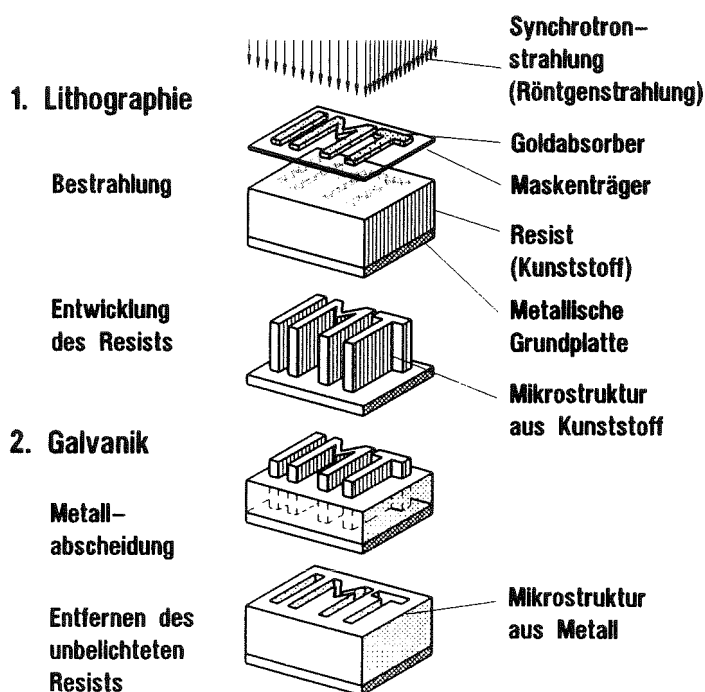


Abbildung 1: Prozeßschritte des LIGA-Verfahrens

Das LIGA-Verfahren (Abbildung 1) ermöglicht dagegen die Herstellung dreidimensionaler, lateral frei dimensionierbarer Mikrostrukturen aus verschiedenen Metallen, Legierungen, Kunststoffen und Keramiken. Die Strukturhöhe kann mehrere hundert Mikrometer betragen. Hohe Aspektverhältnisse (Verhältnis von Strukturhöhe zu lateraler Abmessung) ergeben sich dabei durch minimale laterale Abmessungen von bis zu wenigen Mikrometern. Die LIGA-Technik wurde am Forschungszentrum Karlsruhe im heutigen Institut für Mikrostrukturtechnik entwickelt [BEC86, BLE93, MEN93]. Ein erster

industrieller Anwender, der Mikrostrukturen im Rahmen eines Lizenzvertrages mit dem Forschungszentrum Karlsruhe herstellt und vertreibt, ist die Fa. microParts GmbH, Dortmund.

Die Prozeßschritte des LIGA-Verfahrens sind: primäre Strukturierung durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung, Herstellung komplementärer Mikrostrukturen aus Metall durch Mikrogalvanoformung, Kopie der Strukturen in großer Zahl durch Mikroabformung mit Kunststoffen und anschließender Galvanoformung. Sie sind schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

Die Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten ist einer der wichtigsten Prozeßschritte des LIGA-Verfahrens. Sie kommt zum Einsatz bei der Maskenfertigung [BAC91] sowie bei der Herstellung von metallischen Mikrostrukturen und Abformwerkzeugen [BAC91a, BAC95]. Es gibt praktisch keine Alternative zur Galvanoformung, wenn, wie beim LIGA-Verfahren, die Mikrostrukturen additiv hergestellt werden.

Bei der Galvanoformung wird Metall elektrochemisch in die durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung und nachfolgende Entwicklung hergestellten komplementären Kunststoffmikrostrukturen abgeschieden. Die zu galvanisierenden komplementären Kunststoffmikrostrukturen werden als mikrostrukturierte Substrate oder mikrostrukturierte Elektroden definiert. Die mikrostrukturierten Substrate bestehen wiederum aus Feldern von zurückgesetzten Mikroelektroden. Mikroelektroden sind Elektroden mit Abmessungen im Mikrometerbereich in mindestens einer Dimension. Die Bezeichnung „zurückgesetzt“ beschreibt, daß die Mikroelektroden am Grunde von Gräben oder Löchern lokalisiert sind, die elektrisch nichtleitende Seitenwände besitzen. Die lateralen Abmessungen der einzelnen zurückgesetzten Mikroelektroden können auf einem Substrat variieren. Bei LIGA-Substraten ist die Resisthöhe ein Maß für die Zurücksetzung, die üblicherweise über das gesamte Substrat konstant ist.

Während der Galvanoformung müssen Metallionen an den Grund der zurückgesetzten Mikroelektroden transportiert werden. An diesem leitfähigen Grund, der eigentlichen Elektrodenoberfläche, werden die Ionen zum Metall reduziert und verbraucht. Das Verhältnis von Verbrauch und Nachlieferung der Metallionen pro Zeiteinheit bestimmt die mögliche Abscheidegeschwindigkeit, die Kristallstruktur, die Metallverteilung, die mechanischen Schichteigenschaften und bei Legierungselektrolyten die Legierungszusammensetzung. Die Stofftransportbedingungen während der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten beeinflussen somit entscheidend den Galvanoformungsprozeß. Voraussetzungen für einen optimalen Stofftransport sind bei Elektrolyten mit einer hohen Metallionenkonzentration und einer Stromausbeute von nahezu hundert Prozent gegeben.

In der Mikrostrukturtechnik, aber auch bei der Herstellung von z.B. magnetischen Speichermedien, liegen umfangreiche praktische Erfahrungen in der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten vor. Metallische Mikrostrukturen aus Ni, Au, Cu, NiFe und NiCo können reproduzierbar durch Galvanoformung hergestellt werden. Die Verfahrensentwicklung ist so weit fortgeschritten, daß es möglich ist, mikrostrukturierte Substrate trotz der beschriebenen Komplexität ebenso reproduzierbar wie makroskopische Substrate zu galvanisieren. Voraussetzung dafür ist die Vermeidung jeglicher Verunreinigungen und eine vollständige analytische Erfassung aller Komponenten der Elektrolyte, einschließlich eventueller Abbauprodukte. Verunreinigungen können durch den Einsatz von Chemi-

kalien mit höchster Reinheit, beständigen Materialien, wie z.B. PVDF, PP, PTFE, beim Anlagenbau und eine kontinuierliche Feinstfiltration der Elektrolyte vermieden werden.

Trotzdem können bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten die folgenden Effekte auftreten, deren Ursache in den Stofftransportbedingungen zu sehen ist, die mit der Geometrie der einzelnen zurückgesetzten Mikroelektroden variieren:

Bei Substratabmessungen im Zentimeterbereich (ein typisches LIGA-Substrat hat derzeit eine Fläche von  $2,2 \times 6,5 \text{ cm}^2$ ) und gleichmäßiger Verteilung der zurückgesetzten Mikroelektroden auf dem Substrat wachsen am Substratrand platzierte Mikroelektroden bei der Galvanoformung höher auf als Mikroelektroden in der Substratmitte. Dieser Effekt wird als Makrostreufähigkeit bezeichnet und tritt bei der Galvanik makroskopischer Substrate ebenfalls auf.

Innerhalb einer einzelnen zurückgesetzten Mikroelektrode mit Abmessungen im Mikrometerbereich kann es zu Schichtdickenunterschieden kommen. In diesem Fall sind die Metallschichten am Rand höher aufgewachsen als in der Mitte der zurückgesetzten Mikroelektrode.

Es wird ebenfalls ein unterschiedliches Schichtwachstum in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades festgestellt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist umso größer, je kleiner die lateralen Abmessungen und je ausgedehnter die umgebenden Resistflächen der zurückgesetzten Mikroelektroden sind.

Wie zuvor dargelegt wurde, beeinflusst der Stofftransport entscheidend den Galvanoformungsprozeß. Die Mikrogalvanoformung wird nicht nur von den Strömungsbedingungen, sondern auch von den geometrischen Abmessungen der zurückgesetzten Elektroden beeinflusst. Während der Galvanik verringert sich die Strukturhöhe ständig, da Metall galvanisch abgeschieden wird. Dies führt eine zeitabhängige Änderung der Stofftransport- und somit der Galvanikbedingungen ein. Besteht ein mikrostrukturiertes Substrat aus zurückgesetzten Mikroelektroden mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen, sind die Bedingungen zusätzlich eine Funktion des Ortes. Eine reproduzierbare Galvanoformung erfordert jedoch konstante Bedingungen an jeder Stelle des Substrates und zu jeder Zeit des Galvanoformungsprozesses, um z.B. variierende Schichteigenschaften auf einem Substrat bzw. in der Höhe zu vermeiden.

Die Stofftransportbedingungen während der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten und die hieraus resultierenden Konzentrationsprofile in zurückgesetzten Mikroelektroden beeinflussen direkt das Galvanikergebnis bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Metallverteilung und der Legierungszusammensetzung. Die genaue Kenntnis dieser Stofftransportbedingungen ist daher unbedingt notwendig, um die Parameter bei der Galvanoformung den Anforderungen an die Eigenschaften der metallischen Mikrostrukturen anpassen zu können, den Prozeß reproduzierbarer zu machen, eventuell auftretende Fehler schneller beheben zu können und weitere Kenntnisse über die Vorgänge bei der Mikrogalvanoformung zu gewinnen.

Die Untersuchung der Stofftransportvorgänge während der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit. Eine umfassende Beschreibung der Stofftransport-situation an zurückgesetzten Mikroelektroden und deren Einfluß auf die Galvanoformung wird anhand der ermittelten Ergebnisse durchgeführt und diskutiert.

Die Stofftransportbedingungen an zurückgesetzten Mikroelektroden wurden in einem Redoxelektrolyten mit Hilfe von Stromdichte-Potential-Untersuchungen, Diffusionsgrenzstromdichtemessungen,

chronoamperometrischen und impedanzspektroskopischen Experimenten untersucht. In diesem Redoxelektrolyten finden mit Ausnahme der Metallabscheidung, die die Versuchsbedingungen an der Elektrodenoberfläche ständig verändern würde, die gleichen Stofftransportprozesse wie in einem Galvanikoelektrolyten statt. Hierzu wurde ein Elektrodentyp entwickelt, mit dem diese elektrochemischen Untersuchungen unter definierten hydrodynamischen Bedingungen durchführbar sind. Gleichzeitig wurden die beim LIGA-Verfahren üblichen komplexen Designs auf eine Modellgeometrie reduziert, um den Einfluß der lateralen Abmessungen und der Resisthöhe der zurückgesetzten Mikroelektroden untersuchen zu können. FEM-Simulationen der Stofftransportbedingungen zur Bestätigung der praktischen Ergebnisse ergänzten diese Versuche.

Die Ergebnisse, die mit diesem neuartigen Elektrodentyp ermittelt worden sind, wurden auf die Galvanoformung von LIGA-Substraten übertragen und die Stofftransportprozesse bei der Mikrogalvanoformung beschrieben und diskutiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Stofftransportbedingungen bietet die direkte Bestimmung der Konzentration von Elektrolytbestandteilen in zurückgesetzten Mikroelektroden während der Galvanoformung. Hierzu wurde ein weiterer Elektrodentyp entwickelt, mit dem es möglich ist, die Wasserstoffionenkonzentration, d.h. den pH-Wert, an zurückgesetzten Mikroelektroden während der Nickelgalvanoformung zu messen.

Es konnte nachgewiesen werden, daß eine der Ursachen für die fehlerhafte Herstellung von Mikrostrukturen aus Nickel das Ausfällen von Nickelhydroxid ist, das bei ungünstigen gewählten Parametern innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden ausfällt und in die Nickelschicht eingebaut wird.

## 2 Theoretische Grundlagen zu Vorgängen an Mikroelektroden

### 2.1 Potentialbildung an Elektroden

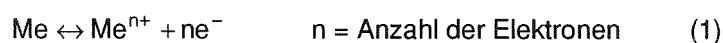
Beim Eintauchen eines Metalls in einen Elektrolyten tritt an der Grenze Metall/Elektrolyt eine Potentialdifferenz auf, das Elektrodenpotential  $E$ . Vereinfacht kann dies durch eine Wechselwirkung zwischen Metall und Metallionenlösung erklärt werden. Das Metall sendet Ionen in die Lösung und umgekehrt sind die Ionen bestrebt, sich auf dem Metall abzuscheiden. Dieser Übergang der Ionen bewirkt eine gegenseitige elektrische Aufladung an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt. Das sich einstellende Potential  $E$  ist von der Gleichgewichtslage der chemischen und elektrischen Kräfte abhängig. Dieses 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.

An der Grenze Metall/Elektrolyt bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, die Helmholtzsche Doppelschicht. Man kann sich die Doppelschicht als einen Kondensator vorstellen, dessen Plattenabstand in der Größenordnung eines Moleküldurchmessers von etwa  $0,001 \mu\text{m}$  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.  $0,001$  bis  $0,01 \mu\text{m}$  ergibt.

Der Absolutwert des Elektrodenpotentials ist nicht meßbar. In der Praxis wird daher gegen eine zweite Elektrode, eine Bezugs elektrode, gemessen [HAM85]. Die Potentiale von Bezugs elektroden beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode, deren Potential man willkürlich gleich Null gesetzt hat.

Die Nernstsche Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential und der Aktivität der an der Elektrodenreaktion beteiligten Ionenart an. Ist die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen  $a^{\text{Ion}} = 1$ , dann entspricht das mit der Nernstschen Gleichung errechnete Gleichgewichtspotential  $E$  dem Normal- oder Standardpotential  $E^0$ .

Die Nernstsche Gleichung für Metall/Metallionen-Elektroden ist gegeben mit:



$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log \frac{a^{\text{Ion}}}{a^{\text{Me}}} \quad \text{mit } a^{\text{Me}} = 1 \quad <1>$$

### 2.2 Strombelastete Zelle

Im Fall einer unbelasteten Elektrode in einem Elektrolyten gehen Ionen in beiden Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit über. Die hierdurch bedingten Ströme heißen Austauschströme. Bei reversiblen Elektrodenvorgängen finden die beschriebenen Übergänge nach außen hin arbeitslos statt.

Wird der Phasengrenze in einer elektrochemischen Zelle eine Potentialdifferenz, z.B. von einer externen Spannungsquelle, aufgezwungen, wird der Übergang in einer Richtung bevorzugt ablaufen. 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. Zusätzliche Ionen müssen

an die Elektrode transportiert werden. Bei diesen Vorgängen treten Hemmungen auf, die als Überspannungen bezeichnet werden. Je nach Art der Hemmung unterscheidet man zwischen verschiedenen Überspannungen.

### 2.2.1 Überspannungsarten

Die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt, also durch die Doppelschicht, verursacht die Durchtrittshemmung. Die Durchtrittshemmung bewirkt bei Stromfluß eine Verschiebung des Elektrodenpotentials um die Durchtrittsüberspannung  $\eta_{ct}$ . Diese ist eine Funktion der Ionenart, der Ionenkonzentration und der Elektrodeneneigenschaften (Metallart, Oberfläche, usw.). Wird die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion nur durch den Ladungsdurchtritt kontrolliert, bezeichnet man dies als kinetische oder Durchtrittskontrolle. Die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte von der Überspannung kann für kinetisch kontrollierte Elektrodenreaktionen mit der Butler-Volmer-Gleichung [z.B. HAM81] beschrieben werden. Für kleine Abweichungen  $\eta_{ct}$  vom Gleichgewichtspotential  $E_G$  ( $< 25,7/n$  mV,  $n$  = Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Potential. Für  $\eta_{ct} > 25,7/n$  mV geht der lineare in einen exponentiellen Zusammenhang über. In der halblogarithmischen Auftragung (E gegen  $\log i$ ) erhält man für diesen Bereich die sogenannte Tafelgerade.

Bei der Elektrolyse bilden sich an der Anode und Kathode Konzentrationsunterschiede gegenüber der mittleren Elektrolytzusammensetzung aus. Je nach Stofftransportbedingungen und Ionenkonzentration des elektrochemischen Systems tritt eine Diffusionshemmung durch diese Konzentrationsänderung an der Elektrodenoberfläche mit der entsprechenden Konzentrationsüberspannung  $\eta_K$  auf. Die Konzentrationsüberspannung wird von der Ionenkonzentration und den Stofftransportbedingungen beeinflusst. Man spricht in diesem Fall auch von Diffusionskontrolle des elektrochemischen Systems. Die Konzentrationsüberspannung setzt sich aus der Reaktionsüberspannung  $\eta_R$  und der Diffusionsüberspannung  $\eta_D$  zusammen.

Die Reaktionsüberspannung  $\eta_R$  wird von den der eigentlichen Elektrodenreaktion vor- oder nachgelagerten Reaktionen verursacht. Es handelt sich u.a. um Hydratations-, Dehydratations-, Komplexbildungs- und Komplexzerfallsreaktionen. Eine nachgelagerte Reaktion ist z.B. die Vereinigung zweier entladener und an der Kathode adsorbierter Wasserstoffatome zum Wasserstoffmolekül. Als Beispiel für eine vorgelagerte Reaktion kann die Entstehung der entladungsfähigen Metallionen oder Komplexe aus den im Elektrolyten vorherrschenden Komplexen angesehen werden. Die Reaktionsüberspannung wird der Konzentrationsüberspannung zugerechnet, da die Geschwindigkeit des vor- oder nachgelagerten Reaktionsschrittes die Nachlieferung von den an der Elektrodenreaktion teilnehmenden Ionen oder Komplexen an die Elektrodenoberfläche beeinflusst.

Die Diffusionsüberspannung  $\eta_D$  wird durch einen Konzentrationsunterschied der potentialbestimmenden Ionen an der Phasengrenze verursacht. Durch Verbrauch oder Anreicherung von Ionen an der Phasengrenze bildet sich in unmittelbarer Nähe der Elektrode eine Diffusionsschicht aus, in der sich die Konzentration von z.B. Metallionen von der Elektrolytkonzentration unterscheidet. Bei Ausschalten des Stromes gleichen sich die Konzentrationsunterschiede aus. Die Elektrodenpotentiale

nehmen wieder ihren anfänglichen Ruhewert an, wenn an den Elektroden sonst keine Änderungen aufgetreten sind.

Im Fall der galvanischen Abscheidung von Metallen tritt eine zusätzliche Hemmung des Kristallisationsvorganges selbst auf. Die Oberflächendiffusion der Ad-Atome und der Einbau in das Kristallgitter an einer Wachstumsstelle äußern sich in der Kristallisationsüberspannung  $\eta_{Kr}$  (siehe Kap. 2.2.3).

Die Gesamtüberspannung ergibt sich bei Überlagerung der einzelnen Überspannungsarten durch  $\eta = \eta_{ct} + \eta_R + \eta_D + \eta_{Kr}$ . Sie ist eine Funktion der Stromdichte, des Elektrodenwerkstoffes, der Elektrodenoberfläche, der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Konvektion. Feinkristalline Metallschichten werden mit einer hohen Kristallisationsüberspannung abgeschieden. Die Keimbildungsenergie ist in diesem Fall kleiner als die Kristallwachstumsenergie, die Bildung neuer Wachstumskeime ist gegenüber dem Kristallwachstum bevorzugt. Grobkristalline Metallschichten werden mit geringen Kristallisationsüberspannungen abgeschieden, da die Keimbildungsenergie im Vergleich zur Kristallwachstumsenergie größer ist.

### 2.2.2 Stofftransport und Grenzstromdichte

Verschiedene Stofftransportmechanismen treten in der Praxis überlagert auf. Der langsamste Prozeß bestimmt die Gesamtgeschwindigkeit. Die abzuscheidenden Ionen können grundsätzlich auf drei Arten an die Elektrodenoberfläche gelangen:

#### Migration:

Der Ionen-transport erfolgt durch die Krafteinwirkung eines elektrischen Feldes. Mit einem hohen Leitsalzüberschuß im Elektrolyten (die Ionen des Leitsalzes nehmen an den Elektrodenreaktionen nicht teil) oder einer hohen Konzentration von an der Reaktion beteiligten Ionen wird der Anteil der Migration am Gesamttransport auf ein Minimum reduziert und kann vernachlässigt werden [SEL78].

#### Diffusion:

Ionen diffundieren aufgrund von Konzentrationsunterschieden an die Elektrodenoberfläche (Ficksches Gesetz). Man kann davon ausgehen, daß in hinreichender Entfernung der Elektrode eine gleichmäßige Konzentration  $c_\infty$  an Elektrolytbestandteilen vorliegt. Unter dem Einfluß der Wandreibung bildet sich eine hydrodynamische Grenzschicht in der Nähe der Elektrode aus (Prandtlische Strömungsgrenzschicht), in der die Geschwindigkeit der Strömung auf Null abfällt. Direkt an die Elektrodenoberfläche werden Ionen somit nur durch Diffusion transportiert. Den elektrodennahen Bereich, der sich in der Konzentration von der Elektrolytkonzentration unterscheidet, nennt man Diffusionsschicht. Ohne Konvektion dehnt sich bei konstantem Strom an einer ebenen Elektrode die Diffusionsschicht immer mehr in den Elektrolyten hinein aus.

#### Konvektion:

Man unterscheidet zwischen natürlicher Konvektion (hervorgerufen durch Dichteunterschiede) und erzwungener Konvektion (hervorgerufen durch Relativbewegung zwischen Elektrolyt und Elektrode oder Temperatureinfluß).

Unter dem Einfluß der Konvektion erreicht die Diffusionsschichtdicke einen von der Konvektion abhängigen konstanten Wert. Je stärker die Konvektion im Elektrolyten ist, desto kleiner wird die Diffusionsschichtdicke und desto steilere Konzentrationsgefälle bzw. höhere Ströme bei gleicher Konzentration an der Elektrodenoberfläche  $c_0$  sind erreichbar. In erster Näherung stellt man die Konzentration in der Diffusionsschicht durch eine Gerade bis zu dem Punkt dar, an dem die im Inneren der Lösung herrschende Elektrolytkonzentration erreicht wird. Dies entspricht einer fiktiven Diffusionsschicht mit der Dicke  $\delta_N$ , die Nernstsche Diffusionsschicht genannt wird. Diese Näherung besagt im wesentlichen, daß innerhalb dieser Schicht keine Konvektion auftritt und außerhalb aufgrund der Hydrodynamik Elektrolytkonzentration vorliegt. Das Konzentrationsgefälle ist dann mit  $(c_\infty - c_0)/\delta_N$  gegeben. Die Steilheit des Konzentrationsgefälles ist proportional zur Stromdichte  $i$ . Die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht liegt bei ca. 1/10 der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht [JAH73]. Diese Überlegungen gelten für plane, makroskopische Elektroden. Die hydrodynamische Grenzschicht und die Diffusionsschicht einer strombelasteten Elektrode sind in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

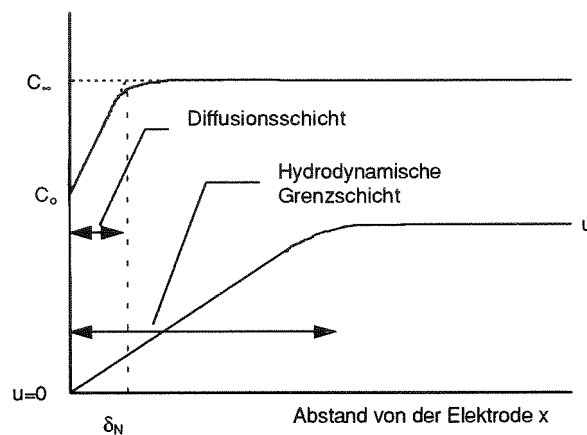


Abbildung 2: Diffusionsschicht und hydrodynamische Grenzschicht einer strombelasteten Elektrode mit einer Strömungsgeschwindigkeit  $u$  des Elektrolyten. Im Grenzstromdichtefall wird die Oberflächenkonzentration  $c_0 = 0$ .

Die maximal mögliche Stromdichte der Metallabscheidung ist erreicht, wenn die Konzentration an der Elektrode  $c_0 = 0$  ist. Jedes herantransportierte Metallion wird dann sofort zum Metall reduziert und verbraucht. Die maximale Stromdichte ist somit proportional zur Nachtransportgeschwindigkeit. Bei reiner Diffusionshemmung ist dies der Fall, wenn das maximale Konzentrationsgefälle erreicht wird. Die Elektrodenkinetik darf nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Man nennt diesen maximalen Strom Grenzstrom  $I_{\text{grenz}}$  bzw. bezogen auf die Elektrodenfläche Grenzstromdichte  $i_{\text{grenz}}$ . Zwischen  $i_{\text{grenz}}$ , der Elektrolytkonzentration  $c_\infty$  und der Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$  gilt der folgende Zusammenhang:

$$i_{\text{grenz}} = mF \frac{Dc_\infty}{\delta_N} \quad \langle 2 \rangle$$

Der Faktor  $m$  enthält außer der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen  $n$  noch die Überführungszahl des Metallions. Für zweiwertige Kationen liegt der Zahlenwert für  $m$  zwischen 2 (großer Leitsalzüberschuß) und 4 (maximaler Migrationseinfluß, kein Leitsalz). Wird der Grenzstrom nur von



der Diffusion beeinflusst ( $m=n$ ,  $n$  = Anzahl der Elektronen), spricht man vom Diffusionsgrenzstrom bzw. der Diffusionsgrenzstromdichte.

### 2.2.3 Grundlagen der elektrolytischen Metallabscheidung

Zur Beschreibung des Abscheidungsmechanismus soll im folgenden der Weg eines Metallions vom Elektrolytinneren bis zum Einbau in das Kristallgitter verfolgt werden.

Einfache Metallsalze bilden in wäßrigen Lösungen hydratisierte Kationen. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes, durch Diffusion und Konvektion (siehe 2.2.2) gelangt das hydratisierte Metallion vom Elektrolytinneren zur Kathode. An der Kathode tritt es in die Diffusionsschicht ein. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird nunmehr nur durch das Konzentrationsgefälle bestimmt (Diffusion). An dieser Stelle ist das Ion aufgrund der zu geringen Feldstärke noch nicht dehydratisiert; die Hydratmoleküle werden jedoch im elektrischen Feld ausgerichtet. Das Metallion durchquert den diffusen Teil der Doppelschicht und lagert sich im Randbereich der starren Doppelschicht an. Bei den hier herrschenden Feldstärken von bis zu  $10^7$  V/cm findet eine Abspaltung der Wassermoleküle durch Dehydratation als vorgelagerte Reaktion statt. Die hierzu benötigte Energie äußert sich in einer Erhöhung der Reaktionsüberspannung. Das Metallion tritt nun unmittelbar durch die Doppelschicht. Es wird an der Kathodenoberfläche neutralisiert und zunächst adsorbiert. Dieses Ad-Atom wandert nun auf der Kathodenoberfläche zu einer Wachstumsstelle und tritt dort in das Kristallgitter der Kathode ein (Kristallisationsüberspannung). Dieser schematische Ablauf ist in Abbildung 3 nach Gerischer [GER57] dargestellt.

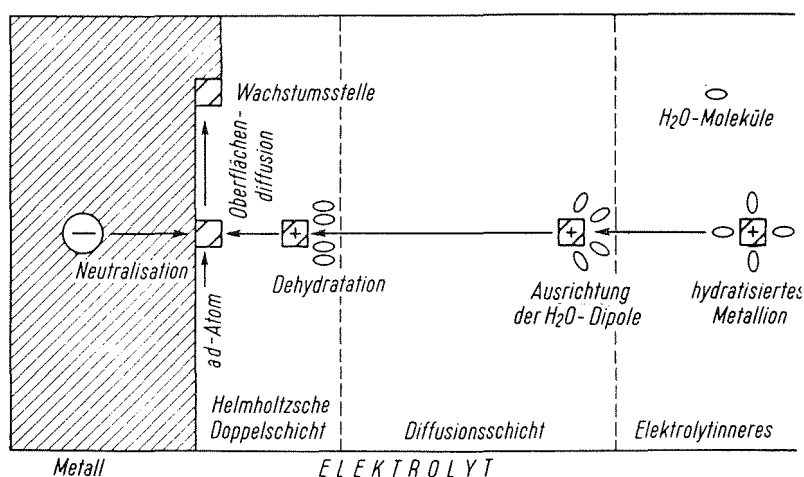


Abbildung 3: Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung nach Gerischer [GER57].

## 2.3 Elektrochemische Verfahren zur Untersuchung der Stofftransportbedingungen an Elektrodensystemen

### 2.3.1 Stromdichte-Potential-Beziehung

Zur Bestimmung des Potentials einer stromdurchflossenen Elektrode (Arbeitselektrode, AE) kann man deren Potential nicht gegen eine ebenfalls stromdurchflossene Gegenelektrode (GE) messen. Es wird als Potentialbezugspunkt eine dritte, nicht strombelastete Elektrode (Bezugs- bzw. Referenzelektrode, RE) benötigt. Zur Ermittlung der Strom-Spannungs-Charakteristik kann das Potential

zwischen AE und RE variiert und der sich einstellende Strom zwischen GE und AE mit einem niederohmigen Ampèremeter gemessen werden (potentiostatische Versuchsdurchführung). Im galvano- oder ampèrostatischen Experiment wird der Strom zwischen AE und GE variiert und das jeweilige Potential zwischen RE und AE mit einem hochohmigen Voltmeter ermittelt. Diese Meßaufgabe wird in der Praxis von einem Potentiostaten mit einer Potentialscaneinrichtung übernommen. Das Ergebnis wird in Form von Stromdichte-Potential-Kurven (i-E-Kurven) dargestellt (Abbildung 4). In speziellen Redoxelektrolyten oder Metallelektrolyten mit geringer Metallionenkonzentration kann aus i-E-Kurven die Grenzstromdichte durch Ausmessen des Plateaus ermittelt werden (Abbildung 5).

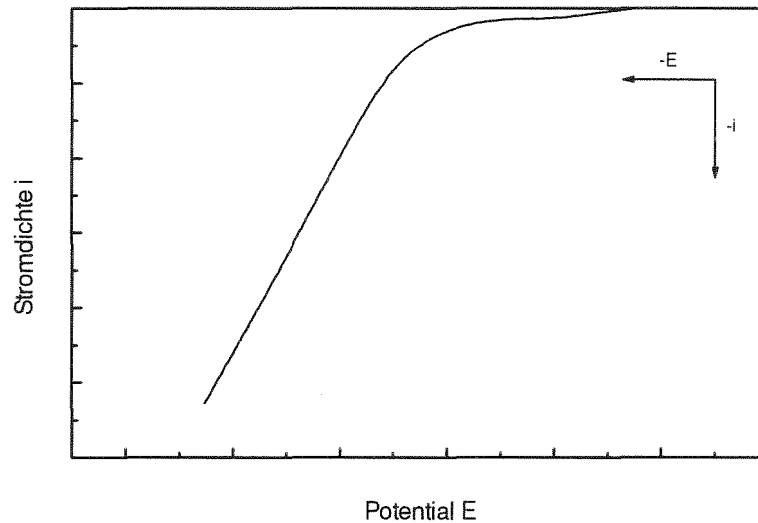


Abbildung 4: Beispiel des prinzipiellen Verlaufes einer kathodischen Stromdichte-Potential-Kurve eines Galvanikelektrolyten mit hoher Metallionenkonzentration.

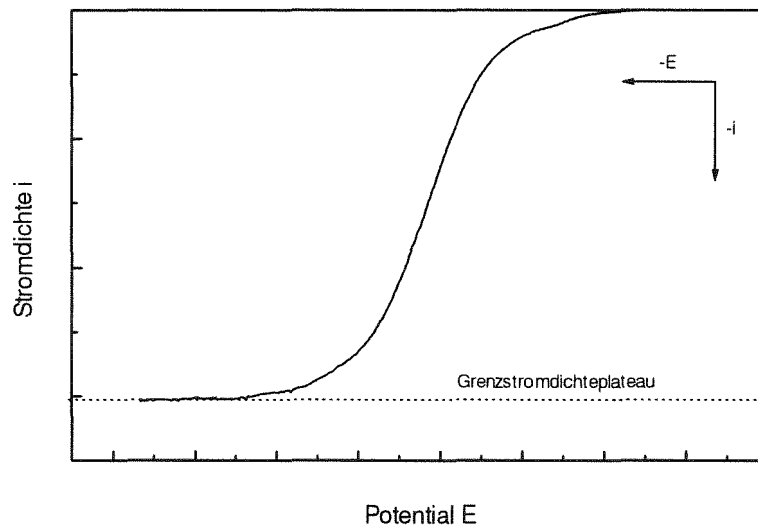


Abbildung 5: Beispiel des prinzipiellen Verlaufes einer kathodischen Stromdichte-Potential-Kurve eines Elektrolyten mit geringem Metallionengehalt. Die Kurve geht aufgrund der geringen Metallionenkonzentration in ein Plateau über. Trotz einer Potentialerhöhung in kathodischer Richtung bleibt die Stromdichte konstant (Grenzstromdichte).

### 2.3.2 Grenzstromdichtemessungen

Ein Grenzstrom bildet sich aus, wenn die Konzentration  $c_0$  der umzusetzenden Spezies an der Oberfläche infolge des Ablaufs der Elektrodenreaktion unter den gegebenen Bedingungen null wird. Die Dicke der Diffusionsschicht wird dann durch die hydrodynamischen Verhältnisse vor der Elektrodenoberfläche bestimmt. Der Diffusionsgrenzstrom ist umgekehrt proportional zur Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$  (Gleichung 2).

Prinzipiell kann für jede im Elektrolyten vorhandene Ionenart ein Diffusionsgrenzstrom gemessen werden, die überlagert oder nacheinander als Plateau in der Stromdichte-Potential-Kurve zu erkennen sind. Die Reaktion darf dazu nicht von anderen Reaktionshemmungen überlagert sein. Die Untersuchung von Stofftransportvorgängen durch Messung von Diffusionsgrenzströmen wird aus diesem Grund in speziellen Redoxelektrolyten durchgeführt. Eine niedrige Ionenkonzentration ermöglicht die Ausbildung eines ausgeprägten Grenzstromdichteplateaus. Eine Zugabe von Ionen, die nicht an der Reaktion teilnehmen (hoher Fremdelektrolytüberschuß) ist notwendig, um den Beitrag der Migration zum Grenzstrom zu minimieren [SEL78].

Den Diffusionsgrenzstrom kann man durch Ausmessen des Grenzstromdichteplateaus in der Stromdichte-Potential-Kurve ermitteln, wenn die angesprochenen Einschränkungen gelten (siehe Kap. 2.3.1, Abbildung 5).

### 2.3.3 Chronoamperometrie

In chronoamperometrischen Experimenten wird das Strom-Zeit-Verhalten eines elektrochemischen Systems nach einem Potentialsprung ermittelt. Anhand dieses Verhaltens können Aussagen über die konvektiven Diffusionsbedingungen an der Elektrodenoberfläche gewonnen werden sowie die Transitionszeit  $\tau$  und die Diffusionskonstante  $D$  als die das System charakterisierenden Parameter bestimmt werden.

Ein im Gleichgewicht befindliches elektrochemisches System wird zum Zeitpunkt  $t = 0$  sprunghaft auf ein, im Falle einer Reduktion, negatives Potential gesetzt. Die Potentialdifferenz soll in den nachfolgenden Betrachtungen, verglichen mit der Stromdichte-Potential-Kurve, im Bereich des Grenzstromdichteplateaus (Abbildung 5) liegen. Unter diesen Bedingungen fließt ein zum Konzentrationsgradienten des reagierenden Ions proportionaler Strom. Der Verbrauch von Ionen an der Elektrodenoberfläche bewirkt die Ausbildung einer Diffusionsschicht, die im Laufe des Experiments in das Lösungsinnere hineinwächst (Abbildung 6). Findet Konvektion statt, wird sich nach kurzer Zeit eine konstante Diffusionsschichtdicke einstellen. Der Zeitpunkt des Erreichens dieses dynamischen Gleichgewichtes ist von den Stofftransportbedingungen abhängig. Im Experiment wird der zeitliche Verlauf des Stroms  $I(t)$  vor Erreichen dieses Gleichgewichtes ermittelt. Der zu Versuchsbeginn gemessene Strom ist anfänglich sehr groß. Das System ist zu dieser Zeit durchtrittskontrolliert, d.h. es hat sich noch kein Konzentrationsunterschied zwischen Elektrolyt und Elektrodenoberfläche aufgebaut und die Kinetik der Elektrodenreaktion ist neben weiter unten aufgeführten Effekten geschwindigkeitsbestimmend. Aufgrund prinzipieller Probleme kann der Strom  $I$  für  $t=0$  nicht gemessen werden. Gründe hierfür sind [GRE85]:

- Verzögerung des Potentiostaten, wobei eine nicht zu vernachlässigende Anstiegszeit (Nanosekunden bis Mikrosekunden) vorliegt.
- Das Strommeßgerät besitzt ebenfalls eine endliche Ansprechzeit. Der Strom geht bei  $t = 0$  theoretisch (siehe unten) gegen unendlich und stößt gegen den oberen Meßbereich des Gerätes.
- Die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  wird umgeladen; der Ladestrom  $i_c = C_{dl} dE/ dt$  addiert sich zu  $I(t)$ .

Bei langen Versuchszeiten treten nach [BAR80] Dichteunterschiede auf. Dies führt zu einem Abreißen der Diffusionsschicht durch natürliche Konvektion und somit zur Vortäuschung zu hoher Ströme. Potentialsprung-Untersuchungen sollten demnach in einem Zeitbereich zwischen  $20 \mu s < t < 300 s$  durchgeführt werden. Innerhalb dieses Zeitfensters handelt es sich unter den gegebenen Voraussetzungen (Potentialsprung in den Grenzstrombereich) um ein reines Diffusionsproblem.

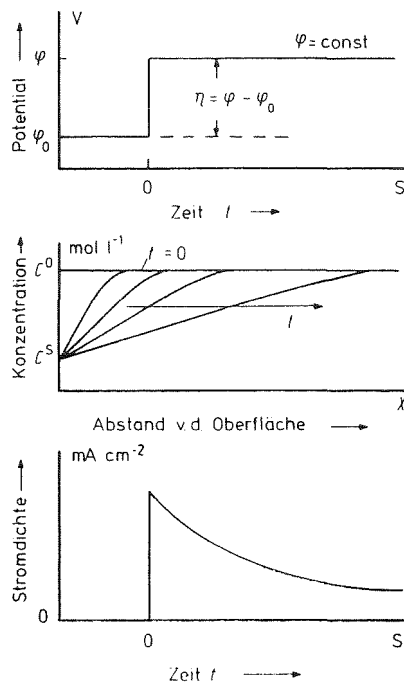


Abbildung 6: Wachstum der Diffusionsschicht (ohne Konvektion) und Strom-Zeit-Verlauf bei der potentiostatischen Einschaltmethode (aus [HAM81]).

Die Lösung der linearen Diffusionsgleichung unter potentiostatischen Bedingungen für diesen Fall führt zu der sogenannten „Cottrell-Gleichung“, die den Verlauf von  $I(t)$  beschreibt.

$$I(t) = nFAc_{\infty} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \langle 3 \rangle$$

$I(t)$  bzw.  $i(t)$  ist für eine diffusionskontrollierte Reaktion umgekehrt proportional zu  $\sqrt{t}$ . Bei finiten Diffusionsbedingungen, bei denen keine Cottrell-Bedingungen mehr gelten, nähert sich die Gerade asymptotisch der Grenzstromdichte  $i_{grenz}$ , dem schon angesprochenen dynamischen Gleichgewicht.

Nach Gleichung 3 kann entweder die Diffusionskonstante  $D$  oder die Konzentration  $c_{\infty}$  errechnet werden. Dies geschieht durch Auftragen des Stroms nach dem Potentialpuls gegen die Zeit in der Form  $i(t)$  bzw.  $I(t)$  gegen  $1/\sqrt{t}$  [HEP82]. Der Schnittpunkt der Geraden durch den Anfangsteil der

Kurve (Cottrell-Gerade) und den quasistationären Teil (Grenzstromdichte) erlauben die graphische Ermittlung der Transitionszeit  $\tau$  und daher mit Gleichung 3 die Berechnung der Diffusionsschichtdicke. Eine Steigung der Cottrell-Geraden von -0,5 in doppelt logarithmischer Auftragung weist auf eine lineare Diffusion hin, z.B. an einer planen Elektrode. Die Ausbildung einer nicht linearen Diffusionsschicht, z.B. an einer Mikroelektrode ohne Konvektion, führt zu einer Steigung von ca. -0,3. Die Situation an einer zurückgesetzten Mikroelektrode (siehe Kap. 2.4.3) wird von Bond et.al. [BON88] beschrieben. Sie unterscheiden zwei Fälle:

- Ohne Einfluß von Konvektion wird die lineare Diffusionsschicht innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektrode von einer sphärischen Diffusionsschicht überlagert.
- Bei vorhandener Konvektion wird an der Porenöffnung Elektrolytkonzentration angenommen. Die Nachlieferung von Ionen erfolgt nur durch lineare Diffusion.

Der Unterschied zu einer ebenen Elektrode besteht darin, daß durch das Zurücksetzen der Mikroelektrode die Diffusionsschicht künstlich auf einen konstanten Wert eingestellt wird.

Die Steigung der Cottrell-Geraden wurde von Bond et al. im Experiment zu -0,7 bestimmt (vergleiche oben). Die Autoren haben weiterhin festgestellt, daß der Kurvenverlauf einer zurückgesetzten Mikroelektrode sehr abrupt von der Cottrell-Geraden in den quasistationären Zustand übergeht. Im Vergleich dazu weist die  $\log i - \log t$  Kurve einer planen Mikroelektrode einen kontinuierlichen Übergang auf.

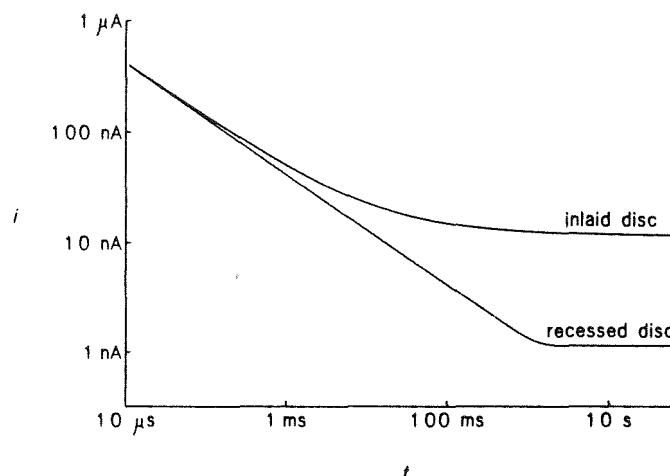


Abbildung 7: Doppelt logarithmische Auftragung des Strom-Zeit-Verhaltens einer zurückgesetzten und einer planen Mikroelektrode nach einem Potentialsprung [BON88].

### 2.3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

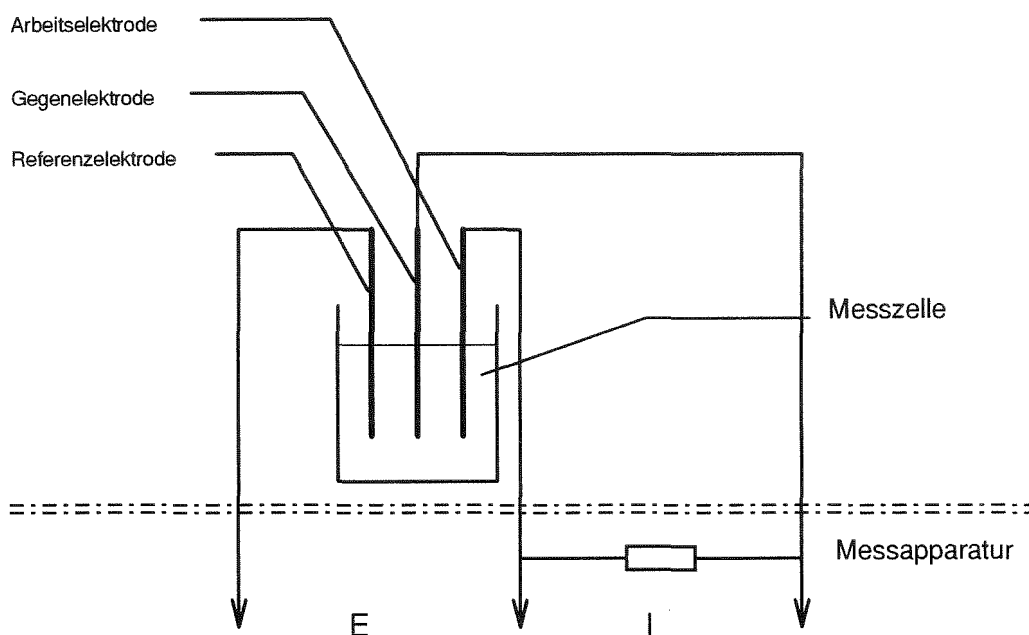
Die Definition eines Wechselstromwiderstandes ist nach dem Ohmschen Gesetz mit dem Quotienten der Scheitelwerte (Amplituden) von Spannung und Strom gegeben. Man nennt diesen Quotienten Impedanz. Zur vollständigen Beschreibung muß zusätzlich der Phasenverschiebungswinkel zwischen Spannung und Strom angegeben werden. Die Impedanz eines Wechselstromkreises und die Phasenverschiebung sind frequenzabhängig. Wird die Frequenz variiert und dabei die Impedanz und die Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen, erhält man ein Impedanzspektrum. Man nennt diese Art von Messung Impedanzspektroskopie. Anhand dieses Spektrums kann das elektrische Ersatzschaltbild der Phasengrenze einer Elektrode ermittelt werden, bei dem die Werte

der einzelnen Elemente berechnet werden können. Dadurch ist eine quantitative Beschreibung der kinetischen Vorgänge und der vor der Elektrode stattfindenden Diffusionsprozesse möglich. Ebenso lassen sich Eigenschaften des elektrochemischen Systems (z.B. Diffusionskonstante, Elektrolytwiderstand, Doppelschichtkapazität) bestimmen.

Prinzip von Impedanzmessungen in der Elektrochemie:

Ein elektrochemisches System wird von einer periodischen Überspannungskomponente  $U=U_A \sin(\omega t)$ , einer sogenannten „Kleinsignalstörung“, mit der Frequenz  $\omega = 2\pi f$  und kleiner Amplitude zur Bestimmung der Impedanz angeregt. Die Anregung kann entweder beim Gleichgewichtspotential oder bei einer konstanten Überspannung erfolgen. Die resultierende Stromantwort  $I = I_A \sin (\omega t + \varphi)$  wird ermittelt und mit dem Ausgangssignal verglichen (Tabelle 1). Die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen Spannung und Strom ist Null für einen rein Ohmschen Widerstand,  $-90^\circ$  für einen Kondensator. Nach dem Ohmschen Gesetz ist die Impedanz mit  $Z(\omega) = U(\omega) / I(\omega)$  definiert.

Tabelle 1: Prinzip der Messung von Elektroden Impedanzen [GÖH93]



	Potential	Strom
Gleichgewicht: oder konstante Überspannung:	$E_G$  $\eta$	$I = 0$  $I = f(\eta)$
Störsignal (periodisch): Frequenz: Amplitude:	$U = U_A e^{j\omega t}$ oder $U = U_A \sin(\omega t)$ $f$ $U_A$	
Antwortsignal: Amplitude: Phasenverschiebung:		$I = I_A e^{j(\omega t - \varphi)}$ od. $I = I_A \sin (\omega t + \varphi)$ $I_A (\omega)$ $\varphi (\omega)$

Die Impedanz kann in der komplexen Zahlenebene entweder mit rechtwinkligen Koordinaten (Gleichung 4) oder in Polarkoordinaten (Gleichung 5) dargestellt werden [MAC87].

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j\text{Im}(Z(\omega)) \quad \langle 4 \rangle$$

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} \quad \langle 5 \rangle$$

Voraussetzung zur Durchführung von Impedanzmessungen ist, daß für das elektrochemische System Quasistationarität und Linearität gelten, d.h.

- das System muß „eingeschwungen“, also stationär sein
- das System sollte hinreichend stabil sein (Schwankungen und Driften innerhalb der Meßzeit  $t_M > f^{-1}$  unmerklich, Linearität)
- $U_A$  muß hinreichend klein sein (die Stromamplitude ist dann direkt proportional zur Spannungsamplitude)

Durch Variation der Frequenz erhält man ein Impedanzspektrum  $Z(\omega)$  bei konstanter Amplitude und konstantem Gleichspannungsanteil im Bereich von z.B. 1 MHz bis 100 kHz.

Die ermittelten Impedanzen  $Z(\omega)$  können in der sogenannten Bode-Auftragung (Phasenverschiebung  $\varphi$  und  $\log |Z|$  gegen  $\log f$ , Abbildung 10) oder der Nyquist-Auftragung ( $\text{Re}(Z)$  gegen  $\text{Im}(Z)$ , Abbildung 9) dargestellt werden.

Experimentell ermittelte Impedanzdaten eines elektrochemischen Systems werden durch Vergleich mit einem mathematischen Modell oder einem Ersatzschaltbild ausgewertet. Das mathematische Modell basiert dabei auf einer plausiblen physikalischen Theorie. Das Ersatzschaltbild simuliert die Elektrodencharakteristik durch verschieden geschaltete elektrische Komponenten. Diese Anpassung an ein theoretisches Ersatzschaltbild an die experimentellen Daten wird mit einem Simulationsprogramm<sup>1</sup>, das die Technik der „nichtlinearen Methode der kleinsten Quadrate“ verwendet, durchgeführt (nonlinear least squares fit).

#### Elektrisches Ersatzschaltbild:

Ein typisches Ersatzschaltbild der Phasengrenze Metall/Elektrolyt besteht aus der Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$ , der Faraday-Impedanz  $Z_F$  und dem Elektrolytwiderstand  $R_{\infty}$ . Die Faraday-Impedanz kann durch Serienschaltung des Durchtrittswiderstandes  $R_{ct}$  und der Warburg-Impedanz  $W$  ersetzt werden, siehe Abbildung 8.

Durch die Überlagerung mit einer Wechselfeldspannung wird an der Elektrode abwechselnd Stoff zu- und abgeführt. Von der Elektrode in den Elektrolyten hinein bilden sich Konzentrationswellen aus, deren Amplituden mit dem Abstand von der Elektrode sehr rasch abnehmen.

Durch die Variation der Frequenz können Teilprozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten getrennt untersucht werden. Bei bestimmten Frequenzen tritt für den jeweiligen Prozeß eine Resonanzsituation auf, die sich in der Bode-Auftragung durch Maxima in der Phasenverschiebung zeigt. In der Nyquist-Auftragung sind Teilprozesse als Halb- bis Viertelkreise detektierbar.

---

<sup>1</sup> Equivalent Circuit, B.A. Boukamp, University of Twente

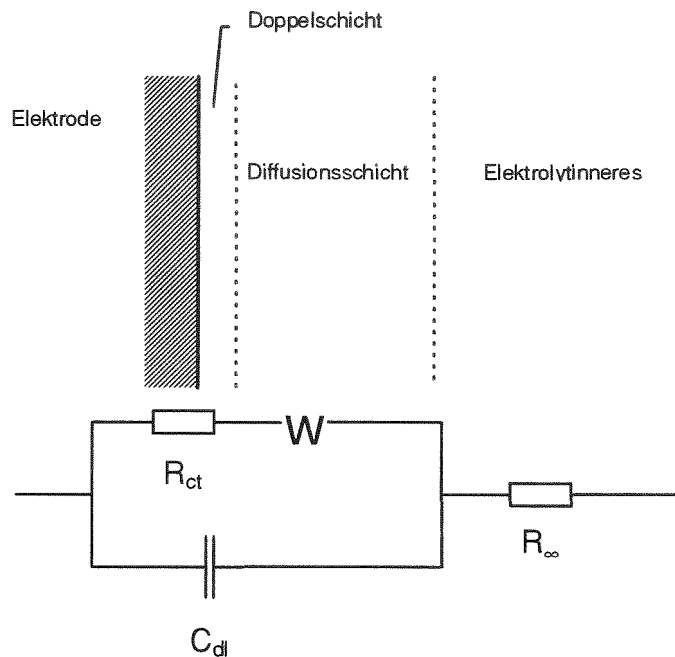


Abbildung 8: Wechselstrom-Ersatzschaltbild einer Halbzelle [HAM81]

Besteht kein Einfluß der Konvektion auf den Stofftransport, dehnt sich die Diffusionsschicht immer mehr in den Elektrolyten hinein aus (s.a. Kap. 2.2.2). Diese unendliche Diffusion zeigt sich in der Nyquist-Auftragung bei niedrigen Frequenzen als Gerade mit einer Steigung von 1, also gleichem Real- und Imaginärteil (Abbildung 9, rechts). In der Bode-Auftragung sind Diffusionsvorgänge an einer Steigung von -0,5 (Impedanz) und einer Phasenverschiebung von bis zu 45° zu erkennen (Abbildung 10, links). Dieser Verlauf der Impedanzspektren kann in dem Ersatzschaltbild (Abbildung 8) mit der Warburg-Impedanz  $W$  beschrieben werden.  $W$  besteht aus einer Serienschaltung eines Kondensators  $C_K$  und einem Widerstand  $R_K$  mit gleichen Anteilen, da die Beträge der realen und der imaginären Impedanz bei unendlicher Diffusion gleich sind.

$$W(\omega) = R_K + C_K = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + \frac{\sigma}{j\sqrt{\omega}} \quad <6>$$

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2n^2F^2A\sqrt{D}}} \left[ \frac{1}{c_\infty^O} + \frac{1}{c_\infty^R} \right] \quad <7>$$

Bei höheren Anregungsfrequenzen besteht kein Einfluß der Diffusion auf die Impedanz. In diesem Fall leistet die Diffusion keinen Beitrag zum Strom, da die Transportprozesse zu langsam sind, um dem periodischen Signal folgen zu können. Der Strom wird ausschließlich von der Kinetik des Ladungstransfers bestimmt. Das Impedanzspektrum nimmt in der Nyquist-Auftragung die Form eines Halbkreises an (Bode-Auftragung: siehe Tabelle 2). Dieser Impedanzverlauf wird im Ersatzschaltbild mit einem parallelen RC-Glied beschrieben. Bei Ladungstransfer entspricht  $R$  dem Durchtrittswiderstand  $R_{ct}$  und  $C$  der Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  (Abbildung 8).

Der Durchtrittswiderstand ist dabei durch folgende Gleichung definiert ( $\eta = 0$ ):

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad <8>$$



Bei weiterer Erhöhung der Frequenz wird man in der Regel nur einen frequenzunabhängigen Widerstand messen, den Elektrolytwiderstand  $R_{\infty}$ . Dieser Effekt wird bei Leitfähigkeitsmessungen ausgenutzt.

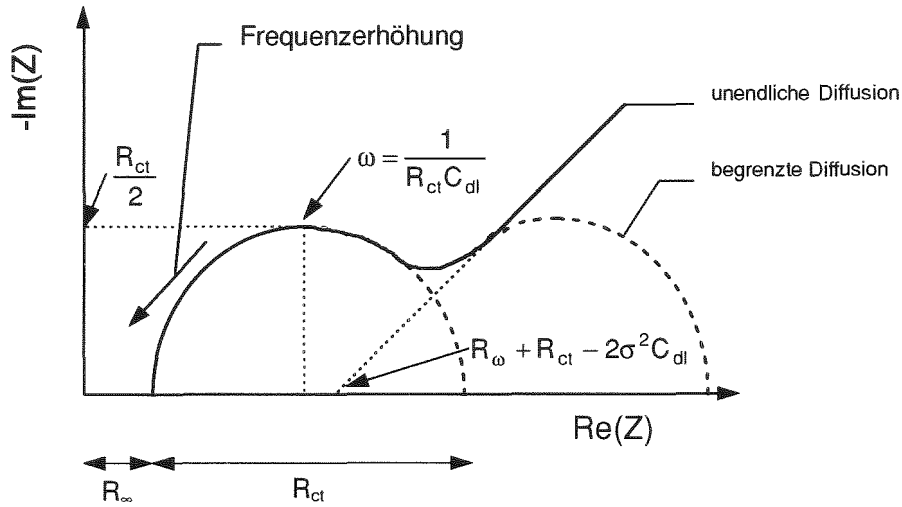


Abbildung 9: Darstellung der Impedanz des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 8 in der Nyquist-Auftragung

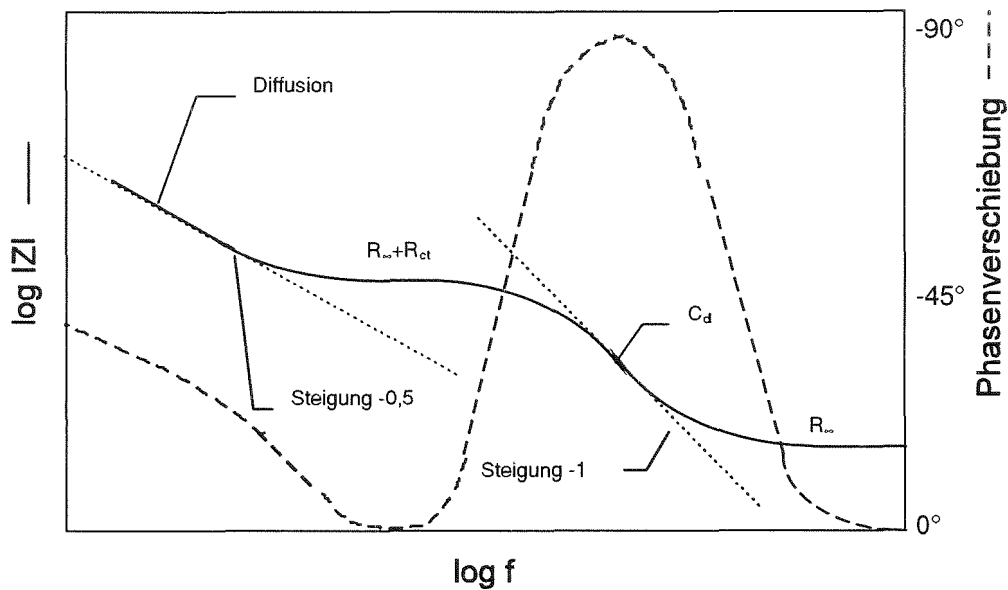


Abbildung 10: Darstellung der Impedanz des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 8 in der Bode-Auftragung

Einzelne Elemente sind in der Bode-Auftragung anhand ihrer Steigung bzw. des Phasenwinkels zu erkennen [MAC87]:

Tabelle 2: Charakteristische Elemente und deren Daten im Bode-Diagramm.

	Steigung ( $d \log Z / d \log f$ )	Phasenverschiebung $\varphi$ (max)	
Widerstand	0	0°	ohmscher Widerstand
Kapazität	-1	90°	glatte Elektrode
Diffusion	-0,5	45°	
Kapazität	-0,5	45°	poröse Elektrode
Diffusion	-0,25	22,5°	

Inhomogenitäten der Elektroden, z.B. eine inhomogene Elektrodenoberfläche, homogene Elektrodenoberfläche mit inhomogener Diffusionsschichtdickenverteilung, unterschiedliche laterale Verteilung von Geschwindigkeitskonstanten und Existenz von Deckschichten [GÖH93], sind in der Praxis kaum zu vermeiden. Gemessene Impedanzen und damit die entsprechenden Elemente des Ersatzschaltbildes sind somit Mittelwerte einer Verkettung von z.B. k Einzelkapazitäten. Um diese Besonderheit zu beschreiben, soll hier das „Impedanzelement mit konstanter Phase“ Q eingeführt werden.

$$Q(\omega) = Z(j\omega)^{-n} \quad <9>$$

$$Q(\omega) = Z \left( \frac{1}{\omega^n \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right)} + j \frac{1}{\omega^n \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)} \right) \quad <10>$$

$$\varphi = -n \frac{\pi}{2} \quad (= n(-90^\circ)) \quad <11>$$

Für  $n = 1$  in Gleichung 9 beschreibt Q einen idealen Kondensator, für  $n = 0$  einen idealen Widerstand, für  $n = -1$  eine ideale Spule und für  $n = 0,5$  eine Warburg-Impedanz. Ein gegen 1 gehender Wert von  $n$  beschreibt also nicht einen idealen Kondensator, sondern eine Verkettung von Einzelkapazitäten, die aufgrund von Inhomogenitäten auf der Elektrodenoberfläche gemessen wurden. Q liefert einen Mittelwert der Teilkapazitäten. Der Halbkreis in der Nyquist-Auftragung liegt nunmehr zwischen einem Halb- und einem Viertelkreis, die Steigung der Impedanz in der Bode-Auftragung wird proportional zu  $n$  reduziert, ebenso die Phasenverschiebung [MAC87].

#### 2.4 Elektrodensysteme mit definierten Stofftransportbedingungen

Für komplexe geometrische Anordnungen sind die Differentialgleichungen zur Beschreibung der konvektiven Diffusion nicht mehr analytisch lösbar [SEL78, HEI77]. In diesen Fällen beschreibt man die Parameterabhängigkeit z.B. der Diffusionsschichtdicke durch eine allgemeine dimensionslose Gleichung, die aus der Ähnlichkeitstheorie gewonnen wird und deren Konstanten und Exponenten experimentell bestimmt werden. Diese dimensionslosen Gleichungen stellen eine allgemeine Lösung des Stofftransportproblems dar und beinhalten als Spezialfälle auch die analytischen Lösungen des Differentialgleichungssystems. Man erhält im Fall des Stofftransportes als dimensionslose Korrelation das sog. „Nusseltsche Potenzgesetz“

$$Sh = a Sc^b Re^c \quad <12>$$

Die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  können experimentell bestimmt werden. Die Sherwood-Zahl (Sh) beschreibt das Verhältnis von effektivem Stofftransport zum Stofftransport durch molekulare Diffusion, die Reynolds-Zahl (Re) das Verhältnis von Trägheitskraft zu Reibungskraft und die Schmidt-Zahl (Sc) das Verhältnis von Impulstransport zum Stofftransport durch molekulare Diffusion.

Aus elektrochemischen Grenzstromdichtemessungen können Stofftransportgleichungen in Form des Nusseltschen Potenzgesetzes aufgestellt werden.

Für den Zusammenhang zwischen Sh und  $i_{\text{grenz}}$  gilt bei einer charakteristischen Elektrodenlänge L

$$Sh = \frac{L}{nFc_{\infty}D} i_{\text{grenz}} \quad <13>$$

Re ist mit einer charakteristischen Geschwindigkeit  $u$  und Länge  $L$  folgendermaßen definiert:

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad <14>$$

Die Schmidt-Zahl mit  $Sc = \frac{\nu}{D}$  (ca. 1000 in wässrigen Lösungen) bleibt während elektrochemischer Untersuchungen näherungsweise konstant und kann als Faktor in  $a$  integriert werden.

Für einfache Geometrien, wie z.B. die Rotierende Scheibenelektrode, existieren analytische Lösungen der Differentialgleichungen des konvektiven Stofftransports, wie nachfolgend gezeigt wird.

#### 2.4.1 Rotierende Scheibenelektrode (Rotating Disk Electrode, RDE)

Eine Kreisscheibe oder ein Zylinder aus Metall ist in einem isolierenden Mantel eingebettet, so daß auf der Stirnseite eine Kreisscheibe mit Rand zu sehen ist (Abbildung 11). Bei Rotation wird Elektrolytlösung längs der Rotationsachse angesaugt und an der Stirnfläche des Zylinders radial nach außen geschleudert. Die hydrodynamische Grenzschicht ist im laminaren Strömungsbereich über der gesamten Oberfläche konstant, woraus eine konstante Diffusionsschichtdicke resultiert [LEV62].

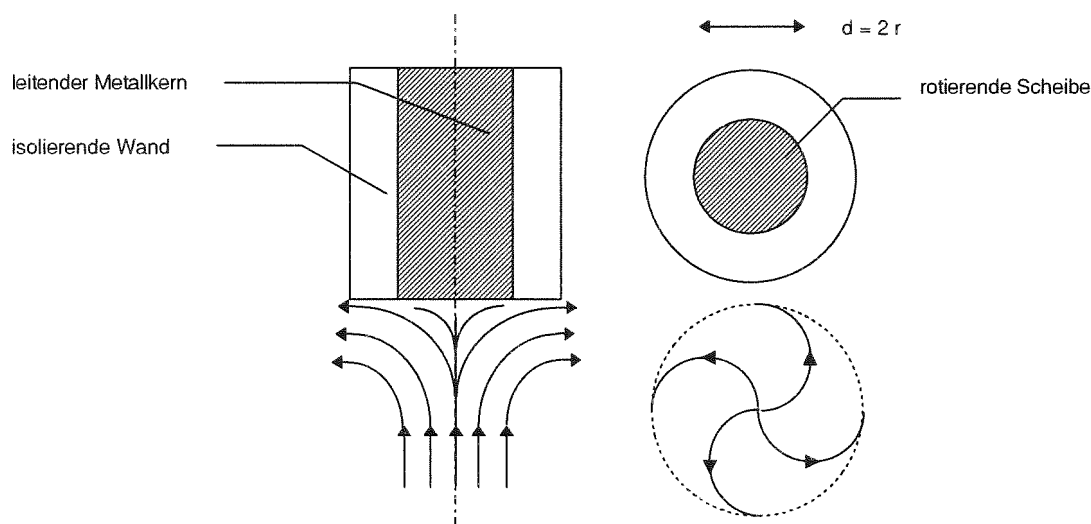


Abbildung 11: Prinzipskizze einer Rotierenden Scheibenelektrode (RDE) im Querschnitt mit radialem (links) und in der Draufsicht mit azimutalem (rechts) Strömungsfeld.

In diesem Fall ergibt sich für die Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$  eine vom Radius  $r$  unabhängige Beziehung:

$$\delta_N = \frac{1,61}{\sqrt{\omega}} \nu^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} \quad <15>$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2 errechnet sich der Diffusionsgrenzstrom zu:

$$i_{\text{grenz}} = 0,62 nFD^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} c_{\infty} \sqrt{\omega} \quad <16>$$

Der Diffusionsgrenzstrom ist proportional zu  $\sqrt{\omega}$ , die Diffusionsschichtdicke daher umgekehrt proportional zu  $\sqrt{\omega}$ . In der Auftragung der Diffusionsgrenzstromdichte gegen  $\sqrt{\omega}$  erhält man die sogenannte Levich-Gerade [LEV62], aus deren Steigung man z.B. die Diffusionskonstante D bestimmen kann.

Das Potenzgesetz für die RDE lautet:

$$\text{Sh} = 0,60 \text{ Sc}^{\frac{1}{3}} \text{ Re}^{\frac{1}{2}} \quad <17>$$

$$\text{mit } \text{Sh} = \frac{r}{nF c_{\infty} D} i_{\text{grenz}} \text{ und } \text{Re} = \frac{\omega r^2}{\nu}.$$

### 2.4.2 Mikroelektroden

Als Mikroelektroden werden Elektroden mit Abmessungen im Mikrometerbereich (typisch 0,1-50  $\mu\text{m}$ ) in mindestens einer Dimension bezeichnet. Bei diesen Abmessungen wird z.B. der Stofftransport zu einer Funktion der Elektrodenabmessungen. Neben Halbkugel-, Kugel-, Zylinder- und Bandmikroelektroden werden hauptsächlich scheibenförmige Mikroelektroden eingesetzt [HEI93].

An planen makroskopischen Elektroden bildet sich ein lineares Diffusionsfeld aus. Im Gegensatz hierzu existiert an Mikroelektroden ein sphärisches, nichtlineares Diffusionsfeld. Die Seitendiffusion ist aufgrund der kleinen Elektrodenfläche dominant. Pro Zeiteinheit diffundieren mehr Ionen zur Elektrodenoberfläche. Dies ermöglicht höhere Grenzstromdichten im Vergleich zu makroskopischen Elektroden. Daher sind an Mikroelektroden hohe Umsatzgeschwindigkeiten möglich, da keine Stofftransporthemmung vorliegt. An makroskopischen Elektroden können durch Konvektion die an Mikroelektroden typischen Diffusionsschichtdicken nicht erreicht werden. Der Ohmsche Spannungsabfall ist sehr niedrig, da nur sehr kleine Gesamtströme fließen. Diese speziellen Eigenschaften ermöglichen den Einsatz von Mikroelektroden z.B. in der Analytik, der Untersuchung von lokaler Korrosion oder der Biologie.

Die zu messenden Ströme sind aufgrund der kleinen Elektrodenflächen sehr niedrig (pA-nA), so daß mit größerem Meßaufwand gearbeitet werden muß. Mikroelektroden werden aus diesem Grund in Feldern angeordnet. Die Abstände der Elektroden zueinander dürfen jedoch nicht zu gering sein, da sonst die typischen Eigenschaften verlorengehen. Bei großem Abstand beeinflussen sich die sphärischen Diffusionsfelder der Mikroelektroden nicht und es kann ein größerer Summenstrom gemessen werden. Liegen die Mikroelektroden zu eng beieinander, wird der Anteil der Seitendiffusion geringer und die Stofftransportbedingungen entsprechen denen an einer planen Elektrode (Abbildung 12). Die Diffusionsgrenzstromdichte einer Mikroscheibenelektrode [BON88] ist gegeben durch

$$i_{\text{grenz}} = 4nFD \frac{c_{\infty}}{\pi a} \quad <18>$$

wobei a der Radius der Mikroscheibe ist.

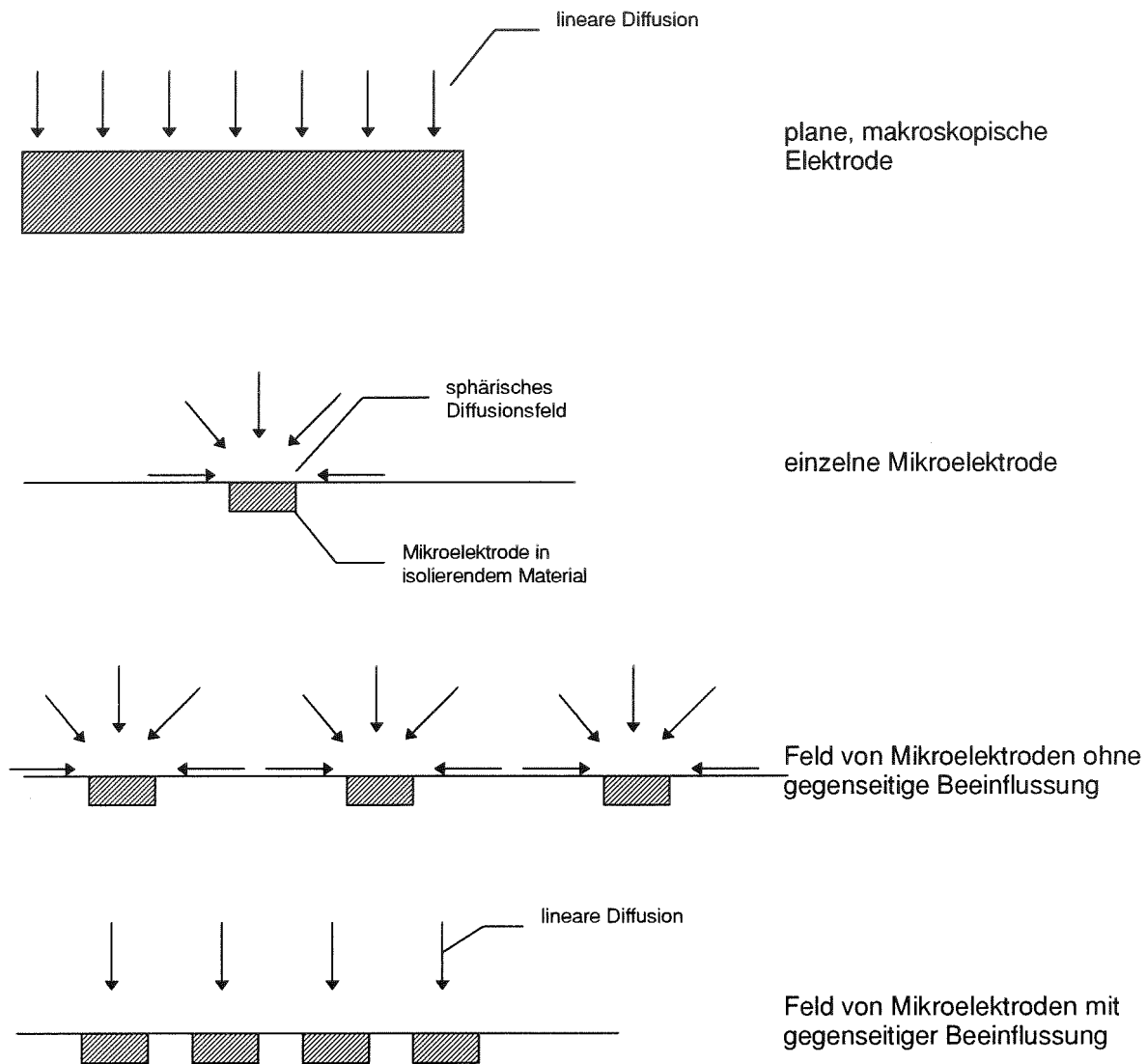


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Stofftransportsituationen an verschiedenen Mikroelektroden im Vergleich zu einer planaren, makroskopischen Elektrode. An einer einzelnen Mikroelektrode bildet sich durch zusätzliche seitliche Diffusion ein nichtlineares Diffusionsfeld aus. Auch an Feldern von Mikroelektroden existiert diese bezüglich des Stofftransports verbesserte Situation, wenn die Mikroelektroden in ausreichendem Abstand zueinander angeordnet sind.

### 2.4.3 Zurückgesetzte Mikroelektroden

Im Falle einer zurückgesetzten Mikroelektrode befindet sich eine Mikroscheibenelektrode am Grunde einer Pore in nichtleitendem Material (Glas, Kunststoff). Findet keine Konvektion im Elektrolyten statt, schließt sich ein nicht lineares Diffusionsfeld an das lineare Diffusionsfeld innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektrode an, entsprechend verlängert sich der Diffusionsweg (Abbildung 13). Man spricht von einer äußeren und einer inneren Diffusionsschicht. Die Diffusionsgrenzstromdichte für eine zurückgesetzte Mikroelektrode ohne äußere Konvektion ist somit gegeben durch [BON88]:

$$i_{\text{grenz}} = 4nFD \frac{c_{\infty}}{4h + \pi a} \quad \langle 19 \rangle$$

Die Stofftransportbedingungen sind in diesem Fall abhängig von der Elektrodenhöhe  $h$  und dem Elektroden- und Porenradius  $a$ .

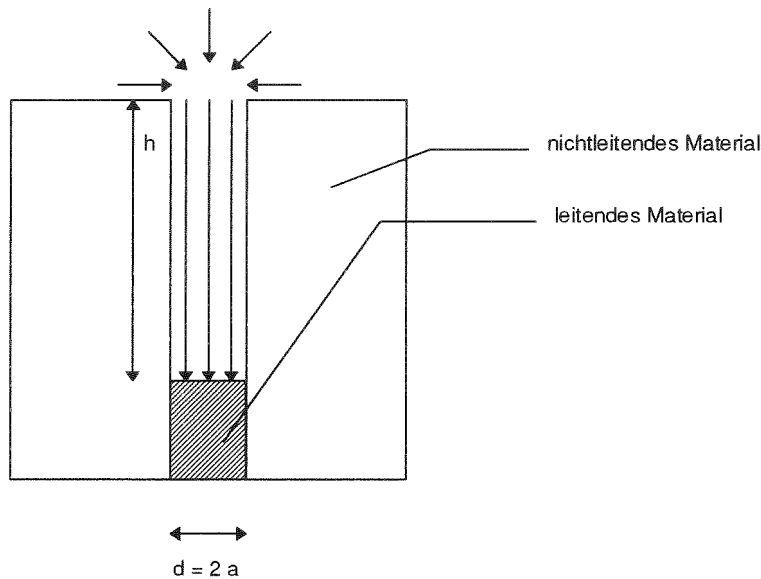


Abbildung 13: Prinzipskizze einer zurückgesetzten Mikroelektrode mit Durchmesser  $d = 2a$  und der Porenlänge bzw. Elektrodenhöhe  $h$ . Ohne Konvektion schließt sich dem linearen Diffusionsfeld (innere Diffusionsschicht) innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektrode ein sphärisches Diffusionsfeld (äußere Diffusionsschicht) am Poren- bzw. Elektrodeneingang an.

Im bewegten Elektrolyten (erzwungene Konvektion) muß unterschieden werden, ob die Strömung in die zurückgesetzten Mikroelektroden eindringt oder nicht. Dies ist sowohl von der Strömungsgeschwindigkeit als auch von den lateralen Abmessungen der Mikroelektrode abhängig [LEY94].

In zurückgesetzte Mikroelektroden mit größeren lateralen Abmessungen wird Elektrolyt durch die eindringende Strömung ausgetauscht (Abbildung 14 links). Es besteht somit eine Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke bzw. der Stofftransportbedingungen von der Strömungsgeschwindigkeit und den lateralen Elektrodenabmessungen.

In zurückgesetzte Mikroelektroden mit kleineren Abmessungen dringt die Elektrolytströmung nicht ein (Abbildung 14 rechts). Am Poren- bzw. Elektrodenrand liegt jedoch Elektrolytkonzentration vor [BON88]. Das Zurücksetzen der Mikroelektrode bewirkt eine künstliche Erhöhung der Diffusionsschichtdicke auf die Strukturhöhe  $h$  [LEY94]. Der Diffusionsgrenzstrom entspricht dem Grenzstrom bei linearen Diffusionsbedingungen und wird nicht von den lateralen Elektrodenabmessungen beeinflusst. Unabhängig von der Elektrolytströmung sind damit die Stofftransportbedingungen in erster Näherung nur von der Elektrodenhöhe  $h$  abhängig.

$$i_{\text{grenz}} = nFD \frac{c_{\infty}}{h} \quad <20>$$

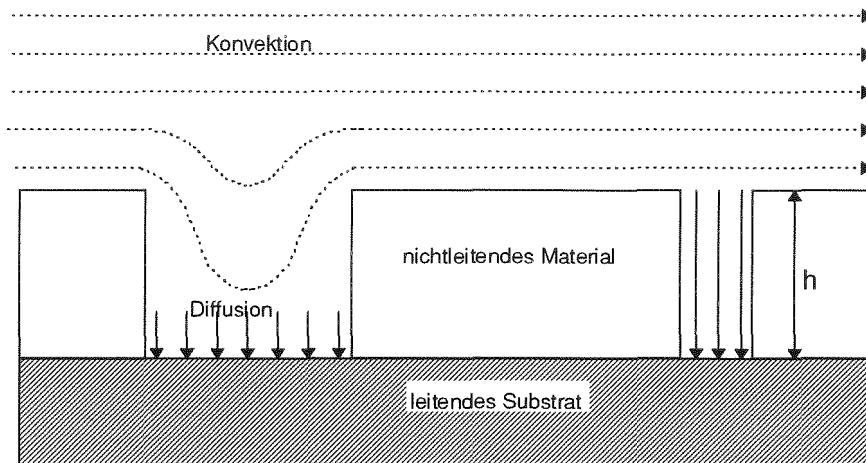


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Stofftransportbedingungen in zurückgesetzten Mikroelektroden mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen. Die Konvektion beeinflusst die Diffusionsschichtdicke in zurückgesetzten Mikroelektroden mit größeren lateralen Abmessungen. Kleinere laterale Abmessungen (Grenzwert ca.  $50\ \mu\text{m}$  bei  $100\ \mu\text{m}$  Höhe) verhindern ein Eindringen der Konvektion. Am Poreneingang liegt Elektrolytkonzentration vor, so daß der Diffusionsweg der Elektrodenhöhe  $h$  entspricht.

## 2.5 Bedeutung des pH-Wertes bei der Nickelabscheidung

Die Metallabscheidung aus Nickelsulfamatelektrolyten auf unstrukturierten Metallsubstraten ist ausführlich in der Literatur beschrieben [HAR88, NIC64]. Spricht man vom Einfluß des pH-Wertes auf die Nickelabscheidung, muß generell zwischen dem pH-Wert des Elektrolyten und dem pH-Wert an der Kathodenoberfläche bzw. im Diffusionsfilm unterschieden werden. Im Elektrolyten ist der pH-Wert einfach, z.B. mit einer Glaselektrode, zu messen. Verfahren zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration im Diffusionsfilm direkt an der Kathode werden in [FIS54, DEL93] beschrieben (z.B. Absaugmethode: Absaugen von Elektrolyt durch eine Bohrung in der Kathode während der Elektrolyse).

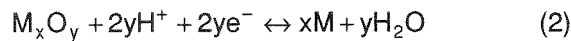
Für die Schichteigenschaften ist primär der pH-Wert im Diffusionsfilm und nicht der im Elektrolytinneren verantwortlich. Variationen des Elektrolyt-pH-Wertes führen zwar zu einer Veränderung des Diffusionsfilm-pH-Wertes und somit zu charakteristischen Eigenschaftsveränderungen der Niederschläge. Direkte Rückschlüsse vom pH-Wert auf die Schichteigenschaften können allerdings nicht gezogen werden.

Die oben beschriebene pH-Wert-Differenz wird dadurch verursacht, daß im Falle der Nickelelektrolyse immer Wasserstoff in geringen Mengen (1-10 %) mit abgeschieden wird. Die Diffusionsschicht verarmt somit nicht nur an Metallionen, sondern auch an Wasserstoffionen. Je mehr Wasserstoffionen am Stoffumsatz beteiligt sind, desto höher wird der pH-Wert in nächster Nähe der Kathode steigen. Durch die höhere Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs verläuft das Gefälle der Wasserstoffionenkonzentration von der Kathode in Richtung Elektrolytinneres jedoch flacher als das Gefälle der Metallionenkonzentration [FIS54]. Die Folge einer zu geringen Wasserstoffionenkonzentration ist, daß Nickelkationen ab pH-Werten zwischen 5 und 6 als Hydroxid kolloidal gefällt werden und in den Niederschlag eingebaut werden können. Die Niederschläge werden dadurch härter und spröder. Bestätigt wird dies durch Messungen einer höheren Durchtrittsüberspannung und in seltenen Fällen durch das Auftreten von visuell erkennbarem Hydroxid auf der Kathodenoberfläche. Die pH-

Wert-Erhöhung wird normalerweise durch Zugabe von Borsäure gemindert. Die Borsäure agiert im Diffusionsfilm als OH<sup>-</sup>-Akzeptor (Lewis-Säure), was einer puffernden Wirkung gleichkommt.

## 2.6 pH-Wert-Messung mit Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Elektroden

Metall-Metalloxydelektroden wurden zur Messung des pH-Wertes in zurückgesetzten Mikroelektroden während der Galvanoformung eingesetzt. Sie bestehen aus einem Elektrodenkörper aus Metall, das mit einer Schicht seines eigenen Oxids überzogen ist. Das Metalloxid muß schwerlöslich sein und ein ebenfalls schwerlösliches Hydroxid bilden können. Die das Potential bestimmende Reaktion von Metall-Metalloxydelektroden lautet:



Das Potential E ist proportional zum pH-Wert nach folgender Gleichung (E<sup>0</sup> = Normalpotential):

$$E = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad <21>$$

Finden an der Elektrode keine Nebenreaktionen statt, beträgt (RT ln 10)/F = 0,059 V/n bei 25 °C. Dies entspricht einer Potentialänderung von 59 mV/pH bei Teilnahme eines Elektrons an der Reaktion.

Aufgrund ihrer Stabilität und der einfachen Herstellung ist die Antimonelektrode von den Metall-Metalloxydelektroden die am meisten verbreitete. Antimon bildet auch im schwach sauren Gebiet schwerlösliche Hydroxide und reagiert selbst nicht mit Hydroniumionen [MIL80]. Sie wird als Alternative zur Glaselektrode (z.B. in HF), aber auch als Mikroelektrode in vivo eingesetzt.

Eine Oxidschicht muß auf die Metalloberfläche nicht aufgebracht werden, da Antimon an Luft eine natürliche Oxidschicht bildet. Bekannt sind Elektroden aus Guß- oder Pulvermaterial und mit Antimon beschichtete Platinelektroden. Die Reproduzierbarkeit des Gleichgewichtspotentials dieser Elektroden liegt innerhalb von ± 3 mV [GLA89]. Für einen praktischen Einsatz ist eine Kalibrierung unbedingt notwendig. Richtwerte können die nachfolgend aus verschiedenen Messungen gemittelten Ergebnisse sein [GLA89].

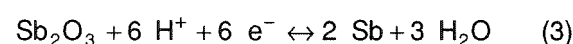
– Temperaturabhängigkeit des Normalpotentials:

$$E^0 = [0,245 - 0,00225 (T - 298)] \quad \text{V} \quad <22>$$

– Steigung des Potentials bezogen auf den pH-Wert in Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\frac{dE}{dpH} = [0,0565 + 0,000145 (T - 298)] \quad \frac{\text{V}}{\text{pH}} \quad <23>$$

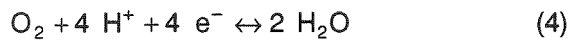
Diese Ergebnisse weichen von den theoretisch aus der Gleichung



errechneten Werten ab. Die mit der Nernstschen Gleichung errechnete Steigung würde bei Raumtemperatur 59 mV pro pH-Einheit betragen. Die Differenz ist auf die Existenz von zwei Kristallformen



des Antimons (kubisch und orthorhombisch) zurückzuführen. Zusätzlich zu der Reaktion (3) bestimmt eine weitere Gleichgewichtsreaktion als Nebenreaktion das Elektrodenpotential:



Beide Reaktionen, die Sauerstoffreduktion und die Antimonoxidation, können simultan ablaufen. Es stellt sich ein Mischpotential ein. Bei konstanten Bedingungen (Sauerstoffpartialdruck der Lösung, Elektrodenoberfläche) können jedoch reproduzierbare pH-Wert Messungen durchgeführt werden. Die eigentlich unerwünschte Nebenreaktion bietet den Vorteil, daß Antimonelektroden bei konstantem pH-Wert als Sauerstoffsensoren zur quantitativen Sauerstoffbestimmung verwendet werden können.

Antimonelektroden zeigen Querempfindlichkeiten, wenn sich weitere Redoxsysteme in der Meßlösung befinden. Sind die Konzentrationen dieser Redoxpartner während der Messung konstant, ist der Effekt vernachlässigbar. Wichtig ist in diesem Fall, daß eine Kalibrierung durchgeführt wurde.

### 3 Beschreibung der Untersuchungen an zurückgesetzten Mikroelektroden

#### 3.1 Elektrochemische Untersuchungen an Rotierenden Mikrostrukturelektroden

##### 3.1.1 Entwicklung und Herstellung der Elektroden

Zur Herstellung metallischer LIGA-Mikrostrukturen sind mikrostrukturierte Substrate zu galvanisieren, die komplizierte Designs enthalten können. Die Stofftransportbedingungen können in diesem Fall auf einem Substrat variieren, da zurückgesetzte Mikroelektroden mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen auf dem Substrat angeordnet sind. Aus diesem Grund war es notwendig, diese reale Situation auf eine Modellelektrode mit einer einfachen Geometrie der zurückgesetzten Mikroelektroden zu reduzieren.

Auf dem Prinzip der Rotierenden Scheibenelektrode basierende Elektroden mit Mikroelektroden in einer isolierenden Matrix werden seit geraumer Zeit zur Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten für den Diffusionsgrenzstrom [SCH68] oder des Stofftransports an planen Mikroelektroden auf einer Rotierenden Scheibe [CHI72, JUH93, SIL94] eingesetzt. Eine japanische Arbeitsgruppe beschreibt in [KON94] Untersuchungen des Einflusses von Elektrodendurchmesser, Rotationsgeschwindigkeit und Elektrolytzusätzen auf die Ausbildung von galvanisch hergestellten Goldpads unter Verwendung dieses Elektrodentyps. Zur Strukturierung der Mikroelektroden wird hauptsächlich die optische Lithographie verwendet. Ebenso werden dünne, eingeklebte Platindrähte oder Goldnetze als Mikroelektroden zur Fertigung dieses Elektrodentyps eingesetzt.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde zur Untersuchung des Stofftransports in mikrostrukturierten Substraten während der Galvanoformung ein neuartiger Elektrodentyp entwickelt, dessen Mikroelektroden zurückgesetzt sind. Damit ist es möglich, den Effekt der Strukturhöhe auf den Stofftransport elektrochemisch zu untersuchen. Der neue Elektrodentyp besteht aus der Kombination einer Rotierenden Scheibenelektrode (RDE) mit einem aufgesetzten Feld von kreisförmigen, zurückgesetzten Mikroelektroden. Diese Rotierende Mikrostrukturelektrode (RME) ist schematisch in Abbildung 15 dargestellt.

In einen Titanzylinder wurde eine Bohrung in einer Stirnfläche mit einem Gewinde M5 zur Aufnahme in einer Rotationseinheit (siehe 3.1.2) gefertigt. Der Zylinder ist 20 mm lang und hat einen Durchmesser von 10 mm. Mit Epoxidharz<sup>2</sup> wurde dieser ein- und an der gegenüberliegenden Stirnfläche der Bohrung übergossen. Nach Aufnahme mit einer Gewindestange wurde der Kunststoffkörper auf einen Durchmesser von 16 mm abgedreht. Der die Stirnfläche bedeckende Kunststoff wurde auf die gewünschte Höhe abgefräst. Mit einer CNC-Fräsmaschine mit Hochgeschwindigkeitsspindel<sup>3</sup> wurden mit Mikrobohrern auf einem Teilkreis mit Radius 3 mm Bohrungen durch den Kunststoff bis in das Titgrundmaterial gebohrt. Der leitfähige Grund wurde galvanisch mit einer 10 µm dicken Goldschicht versehen, um eine aktive Elektrodenoberfläche für die nachfolgenden elektrochemischen Untersuchungen zu erhalten. Durch die konzentrische Anordnung der Bohrungen liegen bei Rotation

---

<sup>2</sup> Araldit D mit Härter, CIBA-Geigy GmbH

<sup>3</sup> UBM2 CNC, 25000 UpM, Fa. Kunzmann

der Elektrode identische hydrodynamische Bedingungen an zurückgesetzten Mikroelektroden vor. Mit der Rotierenden Mikrostrukturelektrode (RME) wird die Problematik zurückgesetzter Mikrostrukturen modelliert und gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, in elektrochemischen Untersuchungen definierte Strömungsbedingungen einzustellen. Elektroden wurden mit Bohrlochdurchmessern von 50, 100 und 200  $\mu\text{m}$  und Strukturhöhen von 0, 100, 200 und 350  $\mu\text{m}$  hergestellt.

Auf einem Teilkreis angeordnete, plane Mikroelektroden mit definiertem Mikroelektrodenradius werden durch galvanisches Auffüllen der zurückgesetzten Mikroelektroden der RME und eine anschließende Oberflächenbearbeitung hergestellt.

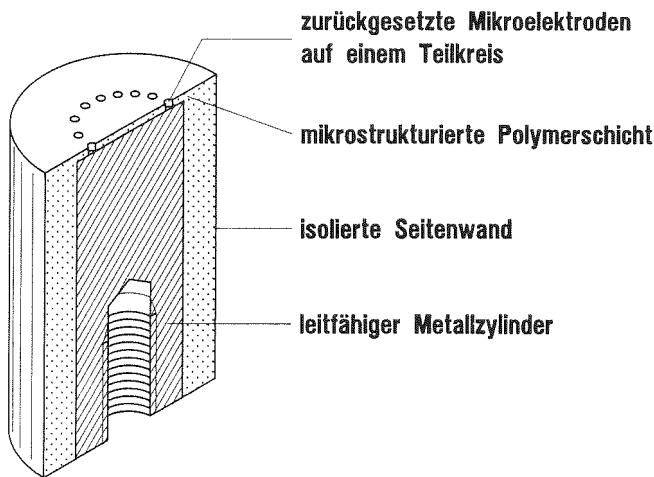


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Rotierenden Mikrostrukturelektrode (RME)

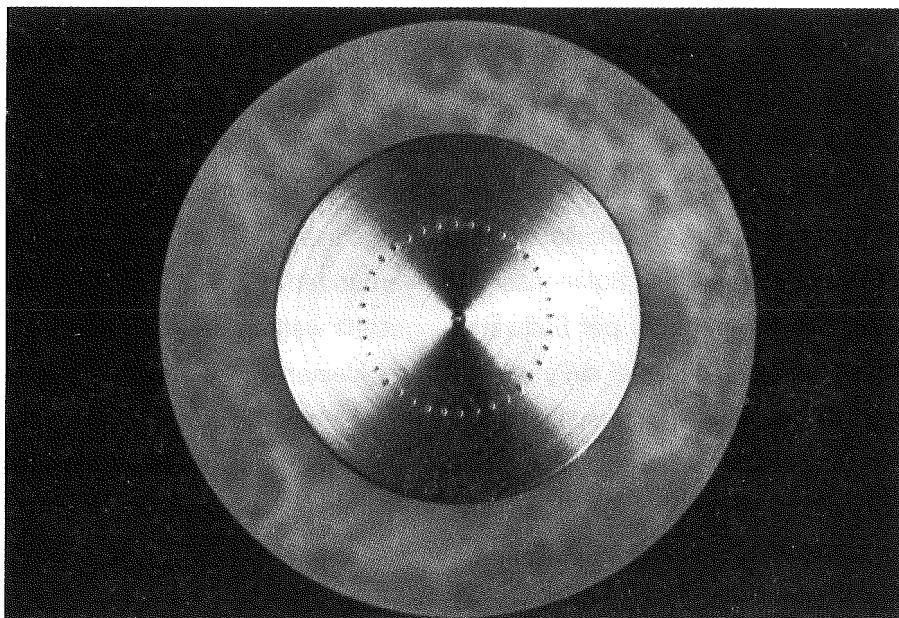


Abbildung 16: Photographie einer RME mit 36 zurückgesetzten Mikroelektroden. Der Durchmesser der Mikroelektroden beträgt 100  $\mu\text{m}$ , die Strukturhöhe 200  $\mu\text{m}$ , der Teilkreisradius 3 mm und der Gesamtelektrodenradius 16 mm.

Tabelle 3: Geometrische Daten der zurückgesetzten Mikroelektroden der RME.

Elektrodenbezeichnung	Strukturhöhe in $\mu\text{m}$	Durchmesser in $\mu\text{m}$	Aspektverhältnis	Anzahl der Mikroelektroden	Elektrodenfläche in $\text{mm}^2$
h0d50	0	50	0	72	0,2827
h0d100	0	100	0	36	0,5655
h0d200	0	200	0	18	1.131
h100d50	100	50	2	72	0,2827
h100d100	100	100	1	36	0,5655
h100d200	100	200	0,5	18	1.131
h200d50	200	50	4	72	0,2827
h200d100	200	100	2	36	0,5655
h200d200	200	200	1	18	1.131
h350d50	350	50	7	72	0,2827
h350d100	350	100	3,5	36	0,5655
h350d200	350	200	1,75	18	1.131

### 3.1.2 Apparatur

Zur Durchführung von elektrochemischen Untersuchungen wurde ein elektrochemischer Meßplatz aufgebaut. Die Komponenten dieses Meßplatzes sind eine Meßapparatur und die Meßzelle mit deren Peripherie. Die Meßapparatur besteht aus einem Potentiostat/Galvanostat<sup>4</sup> und einem Frequenzganganalysator<sup>5</sup>. Die Geräte sind über eine IEEE-Schnittstelle mit einem PC verbunden. Die Messungen und die Datenspeicherung erfolgen programmgesteuert.

Die Meßzelle<sup>6</sup> befindet sich in einem Faradayschen Käfig zur Abschirmung von Störsignalen. Sie besteht aus doppelwandigem Glas und ist auf  $\pm 0,1$  °C thermostatisierbar. Es können ca. 100 ml Elektrolyt eingefüllt werden. In diesen Elektrolyten tauchen eine Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE) ein. Diese sogenannte Dreielektrodenteknik ermöglicht es, ein kontrolliertes Potential nur an der Arbeitselektrode einzustellen [MIL80]. Die Arbeitselektrode (z.B. eine RDE oder RME) ist mit einer Rotationseinheit<sup>7</sup> verbunden. Die Rotationsgeschwindigkeit kann entweder über ein Steuergerät oder per Software eingestellt werden. Die Größe der Gegenelektrode muß so ausgelegt werden, daß sie aufgrund einer zu kleinen Fläche nicht limitierend wirkt. Als Elektrodenmaterial wird Gold für Untersuchungen mit dem Redox-Elektrolyten eingesetzt.

Als Referenzelektrode wurden eine Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode mit einem Stromschlüssel (Gleichgewichtspotential: 659 mV gegen SHE) oder eine Graphitelektrode (C/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>) gewählt. Beide Elektroden besitzen im Kaliumhexacyanoferrat-Elektrolyten bei Raumtemperatur ein konstantes Referenzpotential. Zwischen AE und GE wird der Zellstrom gemessen, zwischen RE und

<sup>4</sup> Modell 273A, Fa. EG&G GmbH

<sup>5</sup> Modell 2755, Fa. Schlumberger

<sup>6</sup> Meßzelle RM06, thermostatisierbar, Fa. Radiometer Deutschland GmbH

<sup>7</sup> EDI101T, Fa. Radiometer Deutschland GmbH

AE ist ein hochohmiges Voltmeter zur Messung der Zellspannung geschaltet.

Die Apparatur ist so ausgelegt, daß ein schneller Proben- und Elektrolytwechsel erfolgen kann. Nahezu sämtliche elektrochemische Untersuchungen sind mit diesem Meßaufbau möglich. Eine schematische Skizze des elektrochemischen Meßplatzes zeigt Abbildung 17. Die Apparatur ist in Abbildung 18 mit geöffnetem Faradayschem Käfig zu sehen.

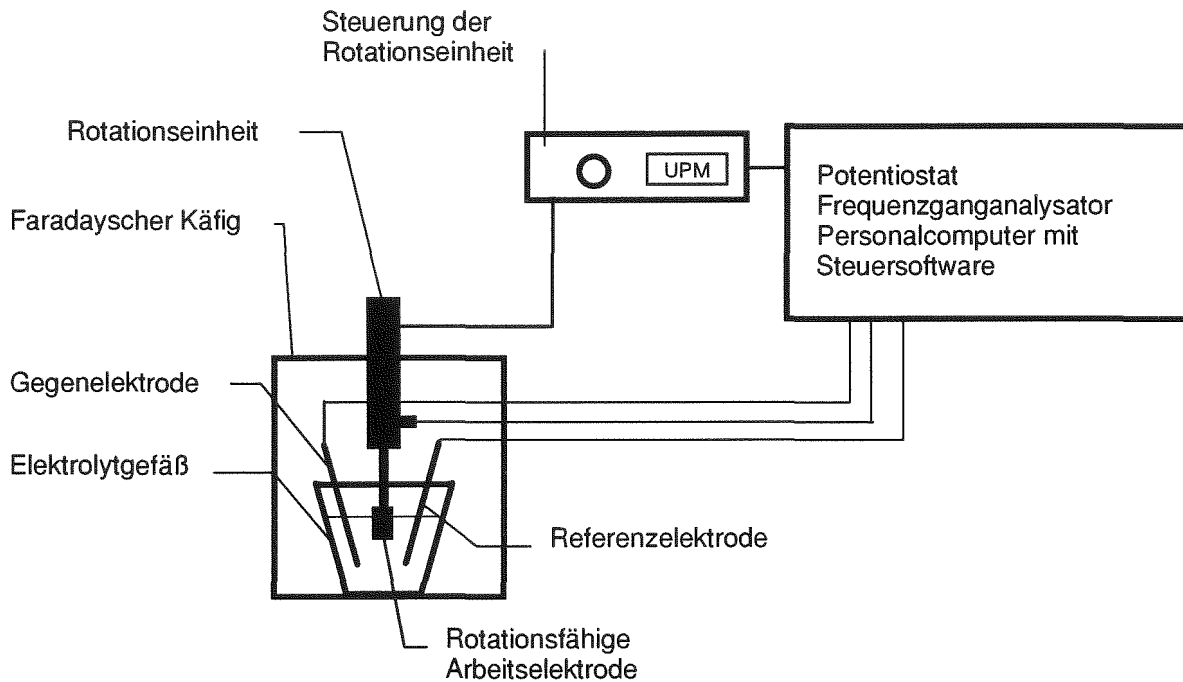


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Meßaufbaues für elektrochemische Untersuchungen

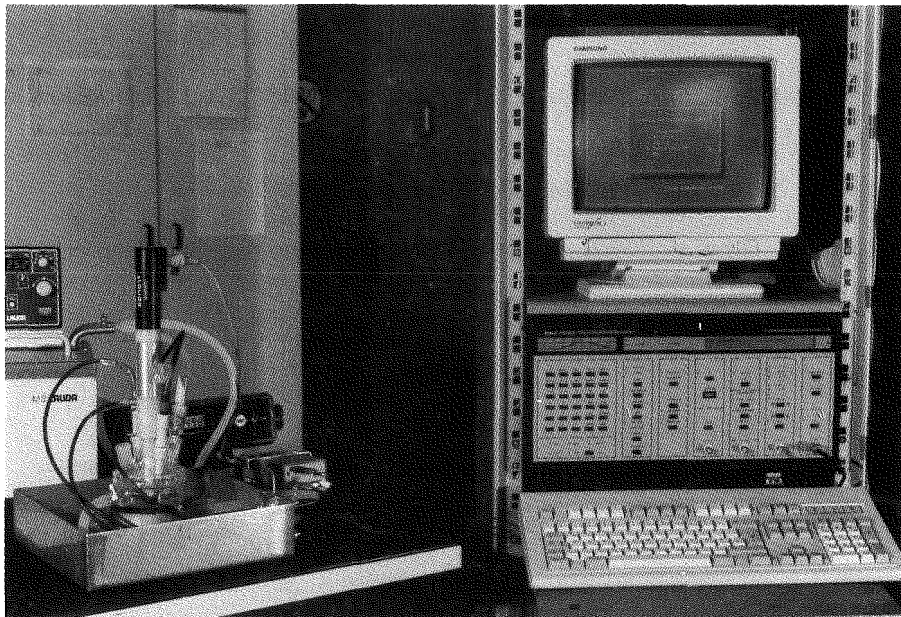


Abbildung 18: Elektrochemischer Meßplatz mit geöffnetem Faradayschem Käfig

### 3.1.3 Redoxelektrolyt

Zur Herstellung von metallischen LIGA-Mikrostrukturen durch Galvanoformung werden Kupfer-, Gold-, Nickel- und Nickel-Eisen-Elektrolyte eingesetzt. Zur Untersuchung der Stofftransportmechanismen während der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten sind diese Elektrolyte jedoch nur bedingt geeignet. Während der Versuche wird an der Elektrode Metall abgeschieden, d.h. die Elektrodenoberfläche und die Strukturhöhe der zurückgesetzten Mikroelektroden ändern sich ständig. Auf diese Weise sind keine stationären Bedingungen zu erreichen. In elektrochemischen Untersuchungen des Stofftransports an zurückgesetzten Mikroelektroden, z.B. an RME, wird aus diesem Grund ein Redoxelektrolyt eingesetzt. Bei diesem Elektrolyten finden mit Ausnahme der Metallabscheidung die gleichen Prozesse wie bei einem Galvanikoelektrolyten statt. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Redoxelektrolyten sind auf Metallelektrolyte übertragbar (Kapitel 5.2).

#### Redoxelektrolyt:

Ansatz: 2 mM  $K_4[Fe(CN)_6]$  entspricht 0,7367 g/l

2 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  entspricht 0,6585 g/l

1 M KCl entspricht 74,536 g/l

Arbeitstemperatur:  $T = 24\text{ °C}$

kinematische Viskosität:  $\nu = 0,8701\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$  gemessen mit einem Kapillarviskosimeter<sup>8</sup>

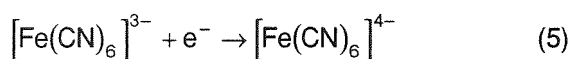
Dichte:  $\rho = 1,046\text{ g cm}^{-3}$  bestimmt mit einem Pyknometer

Diffusionskonstante:  $D = 0,74 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  ermittelt an der RDE

Dieser Redoxelektrolyt erfüllt die von Selman et.al. [SEL78] geforderten Kriterien zur Messung des Diffusionsgrenzstroms, also zur elektrochemischen Untersuchung des Stofftransports:

- Elektronentransfer schnell, reversibel und damit mit geringer Überspannung
- chemische Stabilität
- Elektrodenpotential soll stark vom Potential von Wasserstoff oder Sauerstoff abweichen, um ein ausgeprägtes Plateau zu erhalten
- hoher Überschuss an Leitsalz, um Migrationseffekte zu minimieren

Mit diesem Elektrolyten findet bei Verwendung einer Arbeitselektrode aus Gold folgende Reaktion bei kathodischer Belastung statt:



### 3.1.4 Untersuchungen mit dem Redoxelektrolyten

#### Stromdichte-Potential-Kurven:

Stromdichte-Potential-Kurven wurden im Redoxelektrolyten an einer Rotierenden Scheibenelektrode (RDE) und an Rotierenden Mikrostrukturelektroden (RME) mit Elektrodenoberflächen aus Gold aufgenommen. Ein Potentialscan wurde vom Gleichgewichtspotential bis -600 mV (gegenüber Gleichgewichtspotential) und zurück durchgeführt. Der Strom, der proportional zu der an der Arbeitselektrode

<sup>8</sup>LAUDA Viscoboy, Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde

umgesetzten Stoffmenge ist, wird gegen das jeweilige Potential aufgetragen. Die Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode wurde zwischen 50 und 1000 UpM variiert. Mit diesen Messungen wurde untersucht, ob sich ein ausgeprägtes Grenzstromdichteplateau einstellt. Der Grenzstrom an einer RDE ist proportional zu  $\sqrt{\omega}$ . Ein auswertbares Plateau ist folgendermaßen charakterisiert [SEL78]:

- Steiler Anstieg der Stromdichte bis zum Plateau. Ohne zusätzliche Überspannungseffekte sollte das Plateau bei einer Überspannung von max. 200 mV erreicht sein.
- Das Plateau sollte über einen weiten Potentialbereich erhalten bleiben, d.h. Nebenreaktionen sollten erst bei großen Überspannungen einsetzen.
- Zur Auswertung sollte die Steigung der Stromdichte-Potential-Kurve im Plateaubereich gegen Null gehen.

Eine Hysterese in der Stromdichte-Potentialkurve weist auf eine unerwünschte, nicht reversible Reaktion oder auf eventuelle Spalte zwischen Elektrode und isolierenden Mantel der RDE oder RME hin.

#### Grenzstromdichtemessungen:

Zur Bestimmung der Grenzstromdichte bei Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit (UpM) der RDE und RME Arbeitselektrode ist es nicht notwendig, für jede Umdrehungsgeschwindigkeit eine komplette Stromdichte-Potentialkurve aufzunehmen. Ein Potentialsprung auf ein Potential, bei dem Grenzstrombedingungen vorliegen, liefert exakte Werte für den Diffusionsgrenzstrom. Für das System Goldelektrodenoberfläche-Redoxelektrolyt liegt die Mitte des Plateaus bei ca. -300 mV, bezogen auf das Gleichgewichtspotential. Dem System wurde 120 bis 240 s eine Potentialdifferenz von -300 mV aufgezwungen. Die gemessenen Ströme wurden über der Zeit aufgetragen (i-t-Auftragung). Die Grenzstromdichte wurde im linearen Teil der Kurve durch Mittelwertbildung ermittelt und der jeweiligen Umdrehungszahl pro Minute UpM bzw. Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi \frac{UpM}{60}$  zugeordnet.

Die i-t-Kurven können auch als potentiostatische Impulsexperimente ausgewertet werden.

#### Impedanzspektroskopie:

Das System Redoxelektrolyt und RDE oder RME wurde beim Gleichgewichtspotential mit einer Wechselspannung kleiner Amplitude überlagert. Die Stromantwort wurde bezüglich der Amplitude und der Phasenverschiebung mit dem Frequenzganganalysator ermittelt. Die Wechselspannungsfrequenz wurde zwischen 5 mHz und 100 kHz variiert. Die Rotationsgeschwindigkeiten der Arbeitselektrode betragen 50, 200, 500 und 1000 UpM. Den Vorgängen an den Elektroden wird der Rhythmus der Wechselspannungsfrequenz aufgezwungen. Durch Anpassung der Ergebnisse an ein entsprechendes Ersatzschaltbild können die Übertragungsfunktion des Systems bzw. die stattfindenden Teilreaktionen charakterisiert werden.

### 3.2 pH-Wert-Messung in zurückgesetzten Mikroelektroden

Bei der galvanischen Nickelabscheidung beeinflusst der pH-Wert im Diffusionsfilm entscheidend die Schichteigenschaften (siehe 2.5). Besonders wichtig ist dies bei der Nickelgalvanoformung von mikrostrukturierten Substraten, z.B. bei der Herstellung von metallischen LIGA-Mikrostrukturen oder Abformwerkzeugen.

Innerhalb dieser Arbeit wurde eine mikrostrukturierte Elektrode entwickelt, mit der die Untersuchung des pH-Wertes in zurückgesetzten Mikroelektroden orts aufgelöst während der Nickelgalvanoformung erstmals möglich ist. Das Prinzip dieser sogenannten „Mikrostruktur-pH-Elektrode“ (MPE) wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

#### 3.2.1 Prinzip

Zur Messung des pH-Wertes in mikrostrukturierten Substraten während der Galvanoformung werden Antimonfolien als pH-sensitive Schichten in den Resist in verschiedenen Höhen eingebaut, um während des Schichtwachstums ein pH-Profil ermitteln zu können. Jede Metallschicht ist einzeln kontaktiert, um an mehreren Stellen in der Porenwand gleichzeitig messen zu können. Eine anschließende einfache Mikrostrukturierung des Resist-Folien-Verbundes erfolgte durch mechanische Mikrobohrungen. Eine Anordnung zur Durchführung dieser Versuche ist in Abbildung 19 dargestellt.

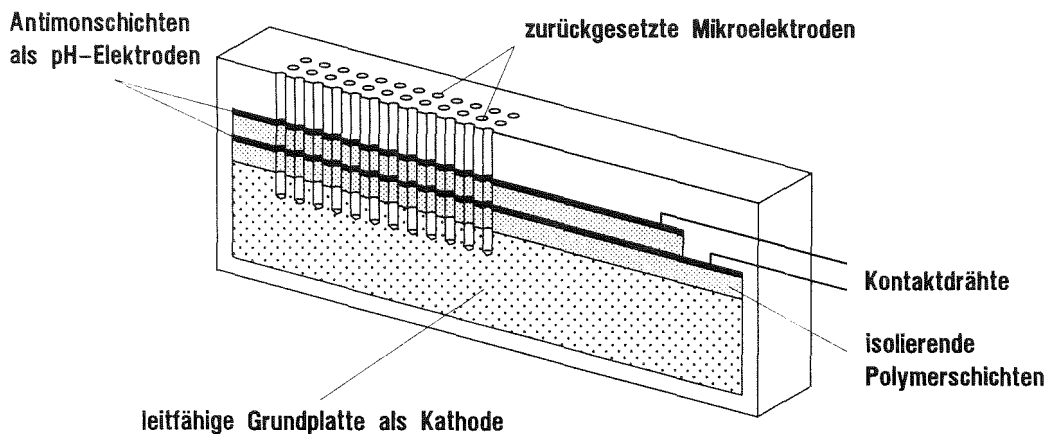


Abbildung 19: Prinzipskizze einer Vorrichtung zur Messung des pH-Wertes in mikrostrukturierten Substraten mit Metallschichtelektroden. Während des galvanischen Schichtaufbaus in den Mikrobohrungen werden die Potentialdifferenzen der einzeln kontaktierten Metallschichten gegenüber einer Referenzelektrode gemessen und daraus pH-Wert-Differenzen errechnet.

Die einzelnen Metallschichten stellen je eine elektrochemische Halbzelle dar. Das Potential einer Halbzelle ist jedoch nicht meßbar ohne Bezugs- oder Referenzelektrode, die ein konstantes, in diesem Falle vom pH-Wert unabhängiges Potential hat. Für die Vorversuche und die Messungen während der Nickelgalvanoformung wurde die Bezugselektrode einer pH-Einstabmeßkette verwendet. Gleichzeitig wird mit der pH-Elektrode der pH-Wert im Elektrolyten bestimmt. In Abbildung 20 ist dies schematisch dargestellt.



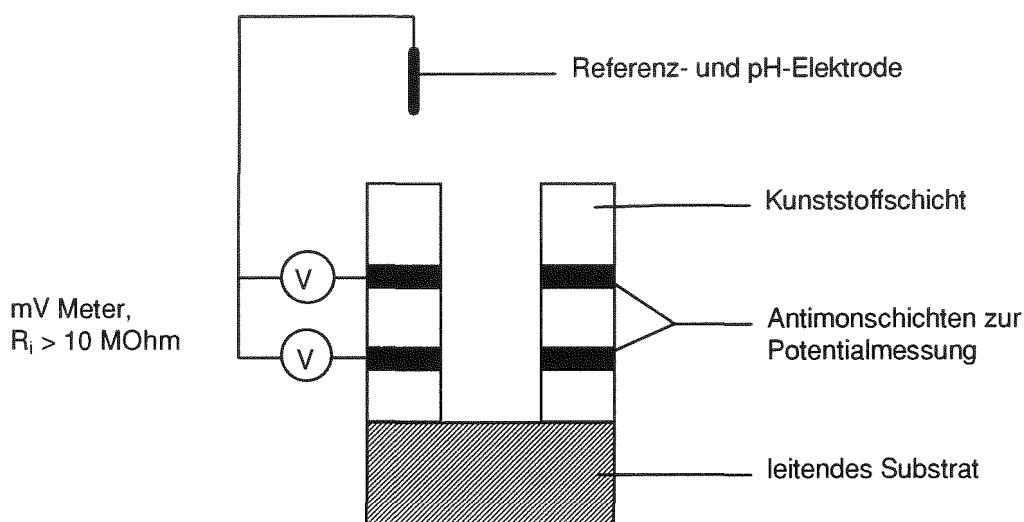


Abbildung 20: Vergrößerte Darstellung eines Bohrloches einer Elektrode zur pH-Wert-Messung in mikrostrukturierten Substraten. Beim Durchbohren werden die Antimonschichten freigelegt und können mit der angegebenen Elektrodenschaltung zur pH-Wert-Messung während der Galvanoformung eingesetzt werden.

Während der Galvanoformung wächst eine Nickelschicht vom Grund der zurückgesetzten Elektrode aus nach oben. Dabei wird der Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und den Antimonschichten ständig geringer. Dies ermöglicht die Messung eines pH-Profiles.

### 3.2.2 Vorversuche

Antimonfolien<sup>9</sup> werden durch Mikrobohren strukturiert. Es entsteht eine aktive Elektrodenoberfläche, deren Fläche dem Produkt aus Bohrlochumfang und Metallfoliendicke entspricht.

Mit Antimonfolienelektroden wurden potentiometrische Titrations durchgeführt, um die Potentialänderung der Elektroden bei Änderung des pH-Werts zu messen.

Als Testelektrolyte wurden 10 ml 0,1 M HCl (Raumtemperatur) oder Nickelsulfamatelektrolyt (52 °C) verwendet. Natronlauge (0,1 M) wurde schrittweise bis zu pH-Werten von 5 bis 6 zudosiert und die korrelierenden Potentiale und pH-Werte aufgetragen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der sich einstellenden Potentialdifferenzen erfolgte eine Rücktitration mit 0,1 M HCl.

Die Versuche wurden jeweils mehrmals mit Elektroden aus 2 µm und 10 µm dicken Antimonfolien durchgeführt.

Die Meßwerte lagen auf einer Geraden, aus deren Steigung die pH-mV-Abhängigkeit der verwendeten Antimonelektrode errechnet werden konnte.

### 3.2.3 Herstellung der Elektroden

Ein Messingblock mit den Abmessungen (10 x 20 x 60) mm wurde durch Schleifen planparallel bearbeitet. Die Oberfläche wurde sandgestrahlt, mit Ausnahme einer Seite (20 x 60 mm<sup>2</sup>), die als Bezugsoberfläche für spätere Bearbeitungsschritte dient. Antimonfolien mit einer nicht entfernbaren Trägerfolie aus Polyester wurden auf das Messingsubstrat aufgeklebt. Die Polyesterschicht fungiert als elektrische Isolation und Resist bzw. Abstandshalter zwischen den Meßschichten. Mit Leitkleber

<sup>9</sup> Goodfellow Cambridge Limited, Cambridge, England

und Bonddrähten erfolgte die Kontaktierung von den Antimonfolien zu einer kleinen, mittels Photolithographie strukturierten Leiterplatte. Den elektrischen Kontakt der Antimonfolien zur Außenwelt stellen auf den Leiterplattenpads aufgelötete isolierte Drähte her. Das Substrat mit dem Sandwich aus Polyester und Antimonfolien, der aufgeklebten Leiterplatte und den Drähten wurde in einer Form mit Epoxidharz eingegossen. Nach Aushärten des Kunststoffes erfolgte ein weiterer mechanischer Arbeitsschritt, um die Oberfläche über den Antimonfolien auf eine definierte Höhe abzufräsen. Die Strukturhöhe (Antimonsandwich und Kunststoff) betrug ca. 750  $\mu\text{m}$ . Mit Mikrobohrern wurden Löcher durch das beschriebene Sandwich bis in das Messingsubstrat gebohrt (siehe 3.1.1). Hierbei fand eine Durchtrennung der Antimonfolien statt. Diese bilden in definierter Höhe eine pH-Mikroelektrode mit einer dem Produkt aus Bohrlochumfang und Metallfoliendicke entsprechenden Fläche. Die hergestellten MPE besaßen Bohrl Lochdurchmesser von 50, 100 und 200  $\mu\text{m}$ .

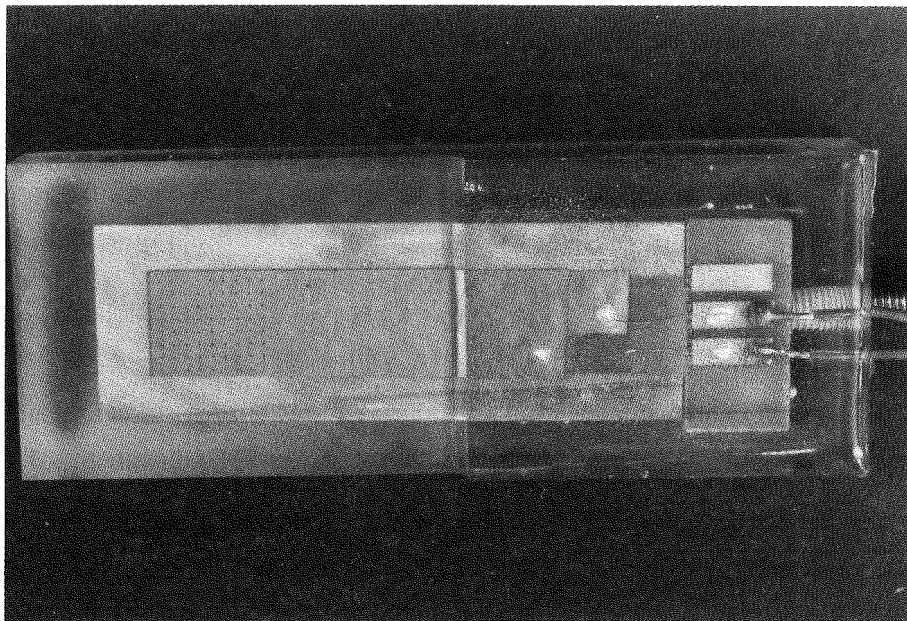


Abbildung 21: Photographie einer Mikrostruktur-pH-Elektrode (MPE) mit Abmessungen von 75 x 30 mm<sup>2</sup>. Der Durchmesser der zurückgesetzten Mikroelektroden beträgt 100  $\mu\text{m}$ , die Strukturhöhe 750  $\mu\text{m}$ . Zwei Antimonschichten mit einer Dicke von 10  $\mu\text{m}$  sind als Sensoren zur pH-Wert-Messung in definierten Höhen integriert.

#### 3.2.4 Versuchsdurchführung

Die mikrostrukturierte Modellelektrode mit einzeln kontaktierten Antimonschichten zur pH-Wert-Messung wurde nach üblichen Verfahren zur Galvanoformung vorbereitet. Nach einer Kalibrierung in Elektrolyten mit verschiedenen pH-Werten erfolgte die Benetzung im Nickelsulfamatelektrolyten. Als Referenzelektrode und zur Messung des pH-Wertes des Elektrolyten diente eine pH-Einstabmeßkette. Der Versuchsaufbau und das elektrische Schaltbild sind in Abbildung 22 zu sehen. Die Meßwerterfassung wurde vor dem Galvanikbeginn gestartet; dabei dienen die Potentiale der Antimonschichten bei bekanntem pH-Wert des Elektrolyten als Ausgangswerte.

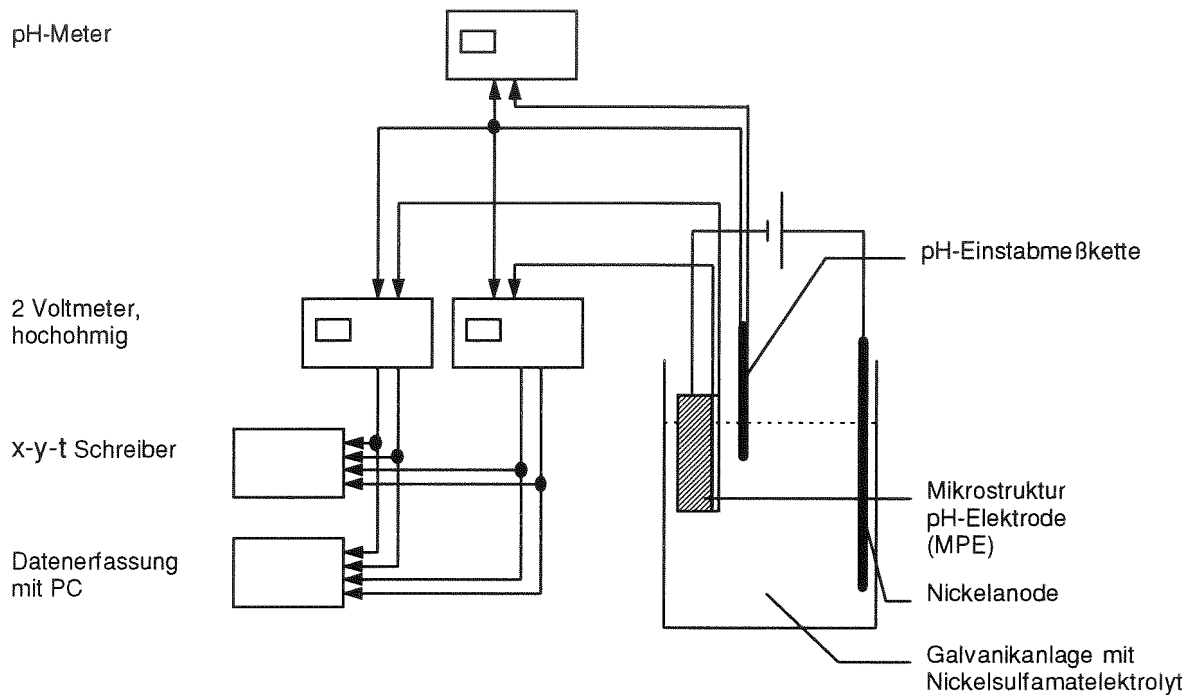


Abbildung 22: Versuchsaufbau zur direkten Messung des pH-Wertes in mikrostrukturierten Substraten während der Galvanoformung.

Innerhalb der Versuchsreihe wurden die Stromdichte und die lateralen Strukturabmessungen variiert.

#### Nickelsulfamatelektrolyt

Ansatz:                    76 g/l Ni als  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$   
                               40 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$   
                               Netzmittel

pH-Wert:                 3,5 - 3,8

Arbeitstemperatur:     $T = 52\text{ }^\circ\text{C}$

Stromdichte:             $5 - 50\text{ mA cm}^{-2}$

kinematische Viskosität:  $\nu = 0,975\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$  gemessen mit einem Kapillarviskosimeter<sup>8</sup>

Dichte:                     $\rho = 1,2267\text{ g cm}^{-3}$  bestimmt mit einem Pyknometer

Dieser Nickelelektrolyt wird bei der Herstellung von metallischen Mikrostrukturen und Abformwerkzeugen durch Galvanoformung eingesetzt

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Untersuchungen an Rotierenden Mikrostrukturelektroden

#### 4.1.1 Stromdichte-Potential-Untersuchungen

Stromdichte-Potential-Kurven (i-E-Kurven) wurden an RME potentiodynamisch bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV/s aufgenommen. Das Gleichgewichtspotential der Goldelektroden in dem Redoxelektrolyten lag zwischen -170 und -175 mV gegen eine Referenzelektrode (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ges.). Das Potential wurde zwischen Gleichgewichtspotential und -600 mV (bezogen auf das Gleichgewichtspotential) variiert. Ein Rückscan hatte keine Hysterese zur Folge, d.h. es existieren keine Spalte zwischen leitender Elektrodenoberfläche und der Isolation. In jedem Experiment konnte ein auswertbares Diffusionsgrenzstromdichteplateau erhalten werden. Weiterhin konnte überprüft werden, ob die sich einstellende Diffusionsschicht im Verlauf des Experiments oder bei bestimmten Drehzahlen abreißt. In diesem Fall würden sich zu hohe Stromdichten einstellen, was sich durch eine sprunghafte Abweichung von der typischen Form der i-E-Kurve zeigt. In Abbildung 23 sind Stromdichte-Potential-Kurven einer RME mit einem Mikroelektroden Durchmesser von 200 µm und einer Strukturhöhe von 200 µm dargestellt, die bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten  $\omega$  der RME gemessen wurden.

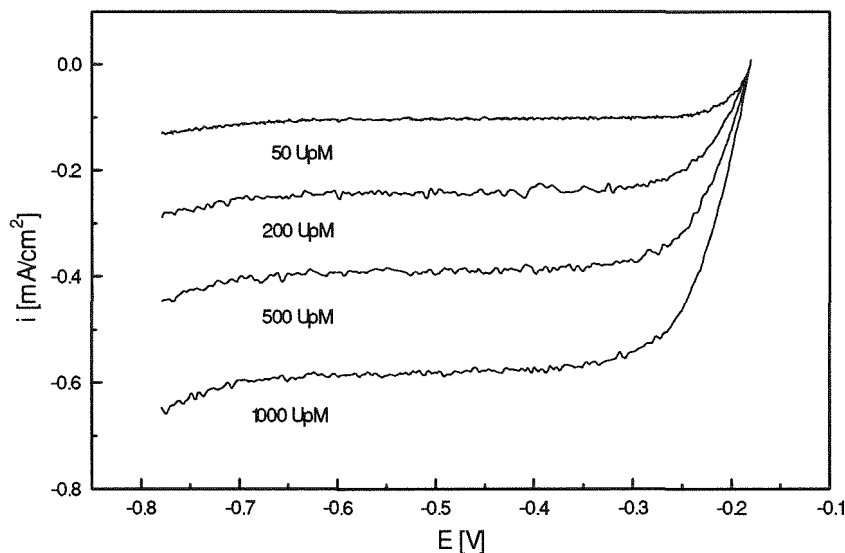


Abbildung 23: Stromdichte-Potential-Kurve, gemessen im beschriebenen Redoxelektrolyten an einer RME mit einem Durchmesser der Mikroelektroden von 200 µm und einer Strukturhöhe von 200 µm (d200h200, siehe Tabelle 3). Die Potentiale E sind bezogen auf die Quecksilbersulfat-Referenzelektrode.

In Abbildung 24 sind Stromdichte-Potential-Kurven einer RME mit der Strukturhöhe „null“ (plane Mikroelektroden) dargestellt.

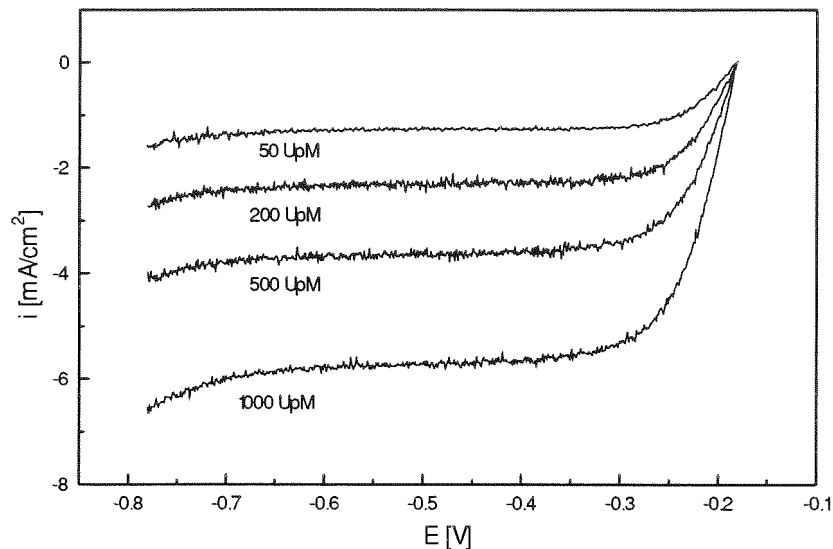


Abbildung 24: Stromdichte-Potential-Kurve, gemessen im beschriebenen Redoxelektrolyten an einer RME mit planen Mikroelektroden mit einem Durchmesser von  $50\ \mu\text{m}$  ( $d_{50h0}$ , siehe Tabelle 3). Die Potentiale  $E$  sind bezogen auf die Quecksilbersulfat-Referenzelektrode.

Der Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 23 mit Abbildung 24 zeigt qualitativ, daß der Stofftransport an die zurückgesetzte Elektrodenoberfläche gehemmt wird. Die Diffusionsgrenzstromdichte ist in diesem Vergleich um Faktor 10 geringer.

Experimente mit einer Rotierenden Scheibenelektrode (RDE) wurden zur Bestimmung der Diffusionskonstante des Redoxelektrolyten durchgeführt. Ein Wert von  $0,74 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$  für dieses Redoxsystem wird in [BRO72] bestätigt. Migration leistet einen vernachlässigbaren Beitrag zum Stofftransport. Der im Grenzstromdichteplateau ermittelte Strom ist demnach ein Diffusionsgrenzstrom. Die Kriterien zur Messung von Diffusionsgrenzstromdichten sind mit diesem Elektrolyten erfüllt.

#### 4.1.2 Bestimmung der Diffusionsgrenzstromdichte an RME

Zur Bestimmung der Diffusionsgrenzstromdichte wird ein Potentialsprung auf  $-300\ \text{mV}$  gegenüber dem Gleichgewichtspotential ausgeführt. Die  $i$ - $E$ -Kurven zeigen, daß sich das System bei diesem Potential im auswertbaren Bereich des Grenzstromdichteplateaus befindet.

##### Darstellung der Ergebnisse an RME im Vergleich zur RDE:

Für eine RDE besteht nach Levich [LEV62] ein linearer Zusammenhang zwischen dem Diffusionsgrenzstrom  $i_{\text{grenz}}$  und der Wurzel aus der Winkelgeschwindigkeit  $\sqrt{\omega}$  der Elektrode. Im sogenannten „Levich-Plot“ ( $i_{\text{grenz}}$  gegen  $\sqrt{\omega}$ ) erhält man eine Gerade. Die Ergebnisse an RME weichen von dieser linearen Beziehung deutlich ab, wie im direkten Vergleich in Abbildung 25 gezeigt wird.

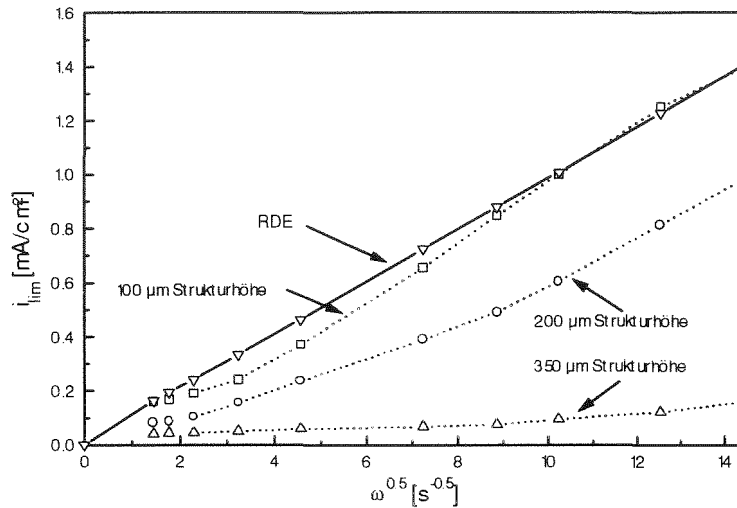


Abbildung 25: Vergleich der Diffusionsgrenzströme an einer RDE mit RME. Die Durchmesser der Mikroelektroden der RME betragen 200 µm. Variiert wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit und die Strukturhöhe der Mikroelektroden.

Die Diffusionsgrenzströme können nach Gleichung 2 in Diffusionsschichtdicken umgerechnet werden. Die Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$  ist an einer RDE umgekehrt proportional zu  $\sqrt{\omega}$ . In der Auftragung von  $\delta_N$  gegen den reziproken Wert von  $\sqrt{\omega}$  erhält man wieder eine Gerade für die RDE. Die Diffusionsschichtdicken an RME weichen von dieser Geraden ab, wie in Abbildung 26 gezeigt wird. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten, also kleiner Winkelgeschwindigkeit, entspricht die Diffusionsschichtdicke den Strukturhöhen der zurückgesetzten Mikroelektroden der RME.

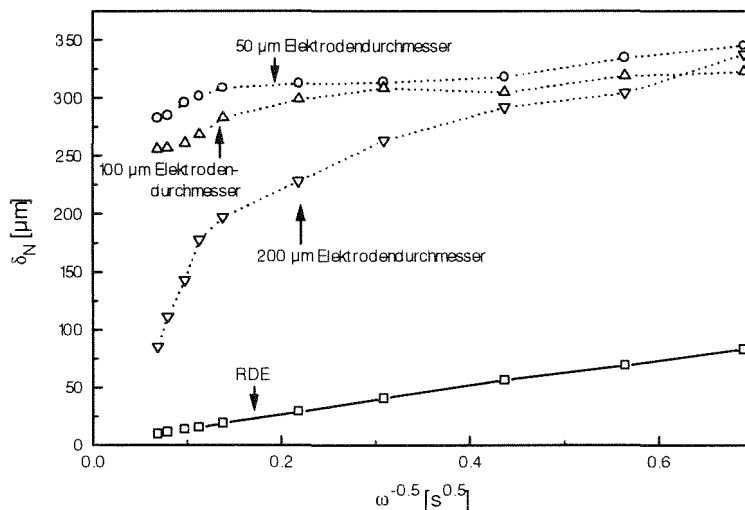


Abbildung 26: Vergleich der errechneten Nernstschen Diffusionsschichtdicken an einer RDE mit den Ergebnissen an RME mit einer konstanten Strukturhöhe von 350 µm. Variiert wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektroden und die Durchmesser der Mikroelektroden der RME.

Anhand dieser Ergebnisse können folgende qualitative Aussagen getroffen werden:

- Die Diffusionsgrenzstromdichten an RME sind kleiner als an einer RDE bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit.

- Der Einfluß der Konvektion auf den Diffusionsgrenzstrom nimmt mit kleineren lateralen Elektrodenabmessungen und größeren Strukturhöhen ab.
- Die Diffusionsschichtdicken an RME sind im Vergleich mit einer RDE größer und nähern sich bei Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit asymptotisch der Strukturhöhe der Mikroelektroden an.
- Die Diffusionsschichtdicke wird durch die Mikrostrukturierung künstlich erhöht.

Diese qualitativen Aussagen beschreiben das Problem der konvektiven Diffusion an zurückgesetzten Mikroelektroden in der Form von Rotierenden Mikrostrukturelektroden nur unvollständig. Für RME ist das Differentialgleichungssystem des konvektiven Stofftransportes nicht exakt lösbar. Die Stofftransportvorgänge können jedoch anschaulich in dimensionsloser Form mit dem Nusseltschen Potenzgesetz dargestellt werden (siehe Kapitel 4.1.4).

### 4.1.3 Vergleich von Experiment und FEM-Simulation

Für ein zweidimensionales Modell der RME (Strömung über einen Graben) wurde die stationäre Stofftransportgleichung mit dem Programm FLOTRAN<sup>10</sup> unter Ausnutzung der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung numerisch gelöst [LIN94]. In Abhängigkeit von den externen laminaren Strömungsverhältnissen und der Geometrie der zurückgesetzten Mikroelektroden konnten die mittleren Stoffstromdichten im Grenzstromfall ermittelt werden. Die Strömungsverhältnisse an einer RME wurden zur Simulation auf einen zweidimensionalen Strömungskanal übertragen. Als Parameter für die Berechnungen dienten die Elektrolytkenndaten des Redoxelektrolyten und die Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden der RME. Grundlage für die Berechnungen mit der Methode der Endlichen Elemente ist die Tatsache, daß die Konvektion in die zurückgesetzten Mikroelektroden in eine von den lateralen Abmessungen abhängige Tiefe eindringt und somit die Diffusionslänge verkürzt.

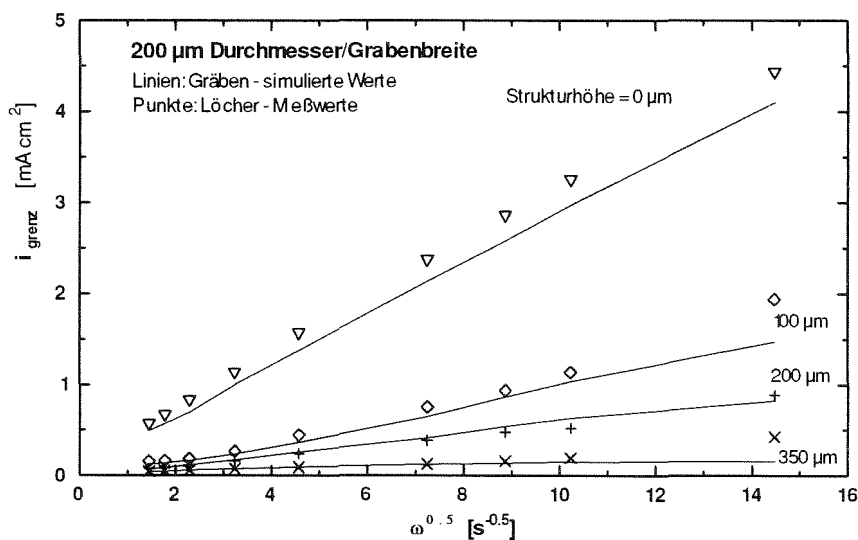


Abbildung 27: Auftragung der Grenzstromdichte gegen die Wurzel aus der Winkelgeschwindigkeit verschiedener RME (Experiment) bzw. Gräben (Simulation). Bei konstantem Durchmesser bzw. konstanter Grabenbreite wurde die Strukturhöhe variiert.

<sup>10</sup> FLOTRAN, Swanson Analysis System Inc, Houston, USA (1992)

In Abbildung 27 sind beispielhaft die Ergebnisse der Simulation mit praktischen Meßwerten verglichen. Die zweidimensionale Berechnung führt zu Werten, die von den praktischen Ergebnissen nur wenig abweichen. Die Genauigkeit wird in dreidimensionalen Berechnungen nur unwesentlich verbessert. Eine 2-D Berechnung ist in diesem Fall aufgrund der wesentlich verringerten Berechnungszeiten vorzuziehen.

Die theoretischen Werte weichen von den praktischen Ergebnissen ab einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1000 UpM verstärkt ab. Dies kann als Übergang der laminaren in eine turbulente Strömung interpretiert werden. Die Simulationen wurden in FLOTRAN unter Ausschluß von Turbulenzen durchgeführt. Turbulenzen sind jedoch in der Praxis nicht auszuschließen. Die Integration des in FLOTRAN zur Verfügung stehenden Turbulenz-Modells (sog.  $\kappa - \varepsilon$  Modell) führte jedoch zu keiner Verbesserung der Simulationsergebnisse im Vergleich mit den praktischen Meßwerten [LIN94].

Der Vorteil der Simulation der Stofftransportverhältnisse in zurückgesetzten Mikroelektroden besteht darin, daß die Grenzstromdichten bzw. die Konzentrationsverteilung orts aufgelöst dargestellt werden können. Der Einfluß der Konvektion auf diese lokalen Grenzstromdichten nimmt mit Verringerung des Aspektverhältnisses  $h/d$  zu. In zurückgesetzten Mikroelektroden mit kleinen  $h/d$  ( $\leq 1$ ) ist der Stofftransport in der Mitte der Elektrodenfläche im Vergleich zu den Randbereichen der Elektrodenoberfläche verbessert. Mit größer werdenden  $h/d$  egalieren sich die lokalen Grenzstromdichten in Bezug auf die Elektrodenabmessungen und werden bei großen Aspektverhältnissen ( $> 3$ ) nicht mehr von der Konvektion beeinflusst. Der Stofftransport findet ausschließlich durch lineare Diffusion innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden statt [LIN94].

#### 4.1.4 Dimensionslose Beschreibung der Stofftransportvorgänge

Die dimensionslose Korrelation

$$Sh = a Sc^b Re^c \quad <24>$$

ermöglicht die Beschreibung von Stofftransportvorgängen an Systemen wie der RME und ist das Ergebnis der Dimensionsanalyse mittels des  $\Pi$ -Theorems (siehe unten). Die Konstante  $a$  und die Exponenten  $b$  und  $c$  sind zur Beschreibung des Stofftransportsystems experimentell zu bestimmen. Hierzu ist jedoch eine geeignete Festlegung der charakteristischen Länge und der Geschwindigkeit bei der Definition der Kennzahlen notwendig. Aus diesem Grund wird eine Dimensionsanalyse für das Problem „Stofftransport in zurückgesetzten Mikroelektroden“ durchgeführt.

##### Dimensionsanalyse:

Die Dimensionsanalyse beruht auf dem Prinzip, daß jede denkbare analytische Lösung des Stofftransportproblems eine dimensionsrichtige Gleichung zwischen den das Problem bestimmenden Variablen darstellen muß. Jede dieser dimensionsrichtigen Gleichungen kann als Beziehung zwischen einem vollständigen Satz dimensionsloser Zahlen geschrieben werden ( $\Pi$ -Theorem der Ähnlichkeitstheorie).



Den Stofftransport beeinflussende Variablen sind der Teilkreisradius  $r$  der RME, die Strukturhöhe  $h$ , der Elektrodendurchmesser  $d$ , die Geschwindigkeit  $u$ , die Viskosität  $\nu$ , die Diffusionskonstante  $D$  und der Stofftransportkoeffizient  $k$ . Es gilt nun

$$\Pi = r^\alpha d^\beta h^\gamma u^\delta \nu^\epsilon D^\eta k^\kappa \quad <25>$$

Es muß die Bedingung erfüllt sein, daß  $\Pi$  dimensionslos ist. Die Exponenten der Grunddimensionen (Länge  $L$  und Zeit  $t$ ), mit denen diese in die Variablen eingehen, schreibt man in einer Matrix:

	$r$	$d$	$h$	$u$	$\nu$	$D$	$k$
$L$	1	1	1	1	2	2	1
$t$	0	0	0	-1	-1	-1	-1

Hieraus können die Bestimmungsgleichungen für die Exponenten ermittelt werden.

$$L: \alpha + \beta + \gamma + \delta + 2\epsilon + 2\eta + \kappa = 0 \quad <26>$$

$$t: -\delta - \epsilon - \eta - \kappa = 0$$

Die Bestimmung von  $\delta$  und  $\eta$  ergibt

$$\Pi = r^\alpha d^\beta h^\gamma u^{\alpha+\beta+\gamma-\kappa} k^\kappa \nu^\epsilon D^{-\alpha-\beta-\epsilon-\gamma} \quad <27>$$

Durch Umformen und Erweitern erhält man die das Stofftransportproblem beschreibenden dimensionslosen Gruppen.

$$\Pi = \left(\frac{r}{d}\right)^\alpha \left(\frac{h}{d}\right)^\gamma \left(\frac{du}{\nu}\right)^{\alpha+\beta} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{\alpha+\beta+\epsilon} \left(\frac{kh}{D}\right)^\kappa \quad <28>$$

$$\Pi = \left(\frac{r}{d}\right)^\alpha \left(\frac{h}{d}\right)^\gamma Re^{\alpha+\beta} Sc^{\alpha+\beta+\delta} Sh^\kappa \quad <29>$$

Die Schmidt-Zahl ( $Sc = \nu/D$ ), die das Verhältnis von Impulstransport zum Stofftransport durch molekulare Diffusion beschreibt, wird als Konstante angegeben, da angenommen wird, daß sie sich während des elektrochemischen Experiments nicht ändert (vergleiche dazu Kapitel 2.4).

Für den Redoxelektrolyten ergibt sich mit der kinematischen Viskosität  $\nu = 0,8701 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  und der Diffusionskonstante  $D = 0,74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  eine Schmidt-Zahl von  $Sc = 1175$ .

Die Sherwood-Zahl gibt das Verhältnis von effektivem Stofftransport zum Stofftransport durch Diffusion an. In der allgemeinen Definition

$$Sh = \frac{k L}{D} \quad <30>$$

besitzt der Stofftransportkoeffizient  $k$  die Dimension einer Geschwindigkeit und ist mit

$$k = \frac{D}{\delta} \quad <31>$$

definiert, wobei  $\delta$  der tatsächlichen Diffusionslänge entspricht. Im elektrochemischen Experiment ist diese Länge identisch mit der Nernstschen Diffusionsschichtdicke und wird mit Gleichung 2 aus dem

gemessenen Diffusionsgrenzstrom errechnet. Als charakteristische Länge L wird der maximal mögliche Diffusionsweg eingesetzt. Die Definition der Sherwood-Zahl reduziert sich nun auf das Verhältnis zweier Längen, dem maximal möglichen Diffusionsweg L (Situation ohne Konvektion) und der Nernstschen Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$ .

$$Sh = \frac{L}{\delta_N} \quad <32>$$

Die Länge L ist nun sinnvoll zu definieren. Für zurückgesetzte Mikroelektroden sind prinzipiell zwei Möglichkeiten denkbar:

Nach [BON88] setzt sich die Diffusionsschicht an einer zurückgesetzten Mikroelektrode ohne äußere Konvektion aus dem linearen Diffusionsfeld innerhalb der Elektrode und aus einem außen liegenden, nichtlinearen Diffusionsfeld zusammen. Die charakteristische Länge L ergibt sich somit aus der Addition der Strukturhöhe h und einem charakteristischen Diffusionsweg bei nichtlinearer Diffusion.

Die Sherwood-Zahl ( $Sh_1$ ) ist in diesem Fall definiert mit

$$Sh_1 = \frac{i_{lim} \left( h + \frac{\pi}{8} d \right)}{nFDc_\infty} = \frac{h + \frac{\pi}{8} d}{\delta_N} \quad <33>$$

Setzt man für L die Strukturhöhe h ein, d.h. am Elektrodeneingang liegt aufgrund der Konvektion Elektrolytkonzentration vor, ergibt sich folgende Definition der Sherwood-Zahl ( $Sh_2$ ):

$$Sh_2 = \frac{i_{lim} h}{nFDc_\infty} = \frac{h}{\delta_N} \quad <34>$$

Für  $h/d \gg 1$  geht Gleichung 33 in Gleichung 34 über.

Durch Ersetzen von u durch  $r \omega$  (Rotation) ergibt sich nach der Dimensionsanalyse Gleichung 35 für Re. Sie ist identisch mit der in [CHI72] für Punktelektroden auf der Oberfläche einer Rotierenden Scheibe definierten Reynolds-Zahl.

$$Re = \frac{dr\omega}{\nu} \quad <35>$$

Weitere dimensionslose geometrische Kennzahlen für das System RME sind das Aspektverhältnis ( $h/d$ ) und das Verhältnis von Teilkreisradius zu Elektrodendurchmesser ( $r/d$ ).

#### Darstellung der Ergebnisse in dimensionsloser Form:

Mit Gleichung 24 wird die Abhängigkeit der Konvektion auf den Stofftransport beschrieben. Dargestellt wird diese Abhängigkeit in der doppelt logarithmischen Auftragung von Sh gegen Re. Eine bestehende Abhängigkeit ergibt in dieser Auftragung eine Gerade mit der Steigung x. Die Steigung x ist identisch mit dem Exponenten c aus Gleichung 24. Für rotierende Systeme mit laminarer Strömung ist  $x = 0,5$  bzw. in turbulenter Strömung  $x = 0,8 - 0,9$  [LEV62]. Besteht kein Einfluß der Konvektion auf den Stofftransport, geht x gegen 0. Als Stofftransportmechanismus leistet in diesem Fall nur die Diffusion einen Beitrag zum Stofftransport.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Grenzstromdichteuntersuchungen in dieser dimensionslosen Auftragung dargestellt und diskutiert. Die beiden möglichen Definitionen von  $Sh$  zur Beschreibung der Stofftransportbedingungen an zurückgesetzten Mikroelektroden werden verglichen.

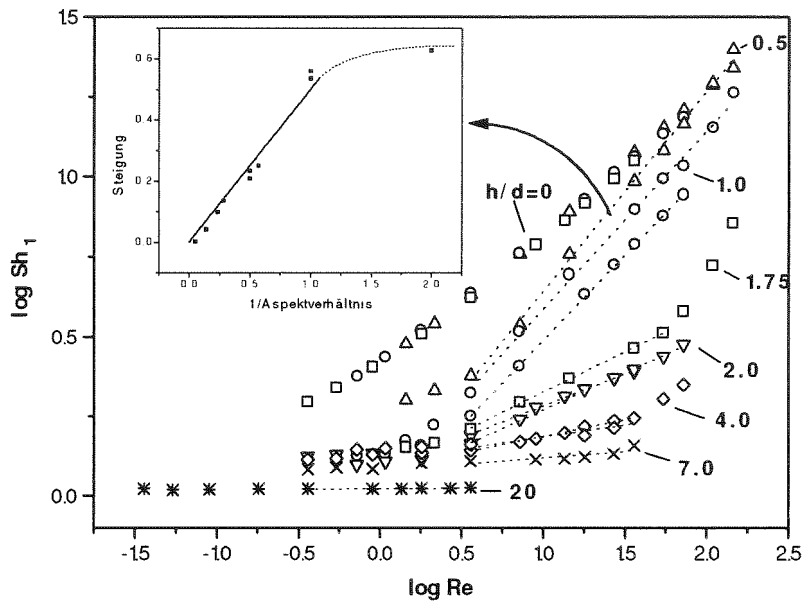


Abbildung 28: Doppelt logarithmische Auftragung von  $Sh_1$  gegen  $Re$ .  $Sh_1$  ist mit der charakteristischen Länge  $(h + d \pi/8)$  nach Gleichung 33 definiert. Die Daten sind durch Messung der Diffusionsgrenzströme in einem Redoxelektrolyten an RME mit den angegebenen Aspektverhältnissen ermittelt worden. Zur Erweiterung sind zusätzlich die Ergebnisse mit einer durch Röntgentiefenlithographie hergestellten RME (Aspektverhältnis 20) und planen RME (Aspektverhältnis 0) aufgeführt. Die Abhängigkeit der Steigung vom reziproken Aspektverhältnis im von der Konvektion beeinflussten Bereich ist in dem eingefügten Graph dargestellt.

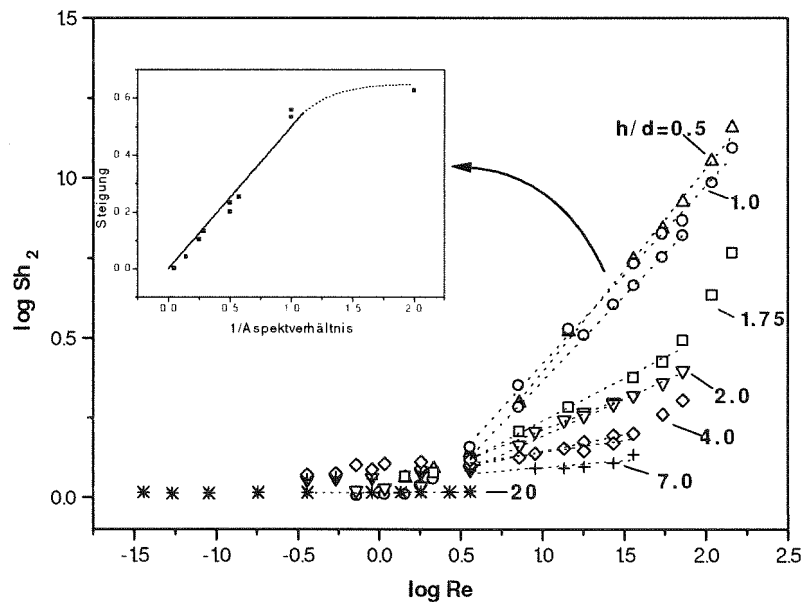


Abbildung 29: Doppelt logarithmische Auftragung von  $Sh_2$  gegen  $Re$ .  $Sh_2$  ist mit der charakteristischen Länge  $(h)$  nach Gleichung 34 definiert. Die Daten sind durch Messung der Diffusionsgrenzströme in einem Redoxelektrolyten an RME mit den angegebenen Aspektverhältnissen ermittelt worden. Zur Erweiterung sind zusätzlich die Ergebnisse mit einer durch Röntgentiefenlithographie hergestellten RME (Aspektverhältnis 20) aufgeführt. Die Abhängigkeit der Steigung vom reziproken Aspektverhältnis im von der Konvektion beeinflussten Bereich ist in dem eingefügten Graph dargestellt.

In schematischer Form können die in Abbildung 28 und Abbildung 29 vorgestellten Ergebnisse wie in Abbildung 30 dargestellt werden:

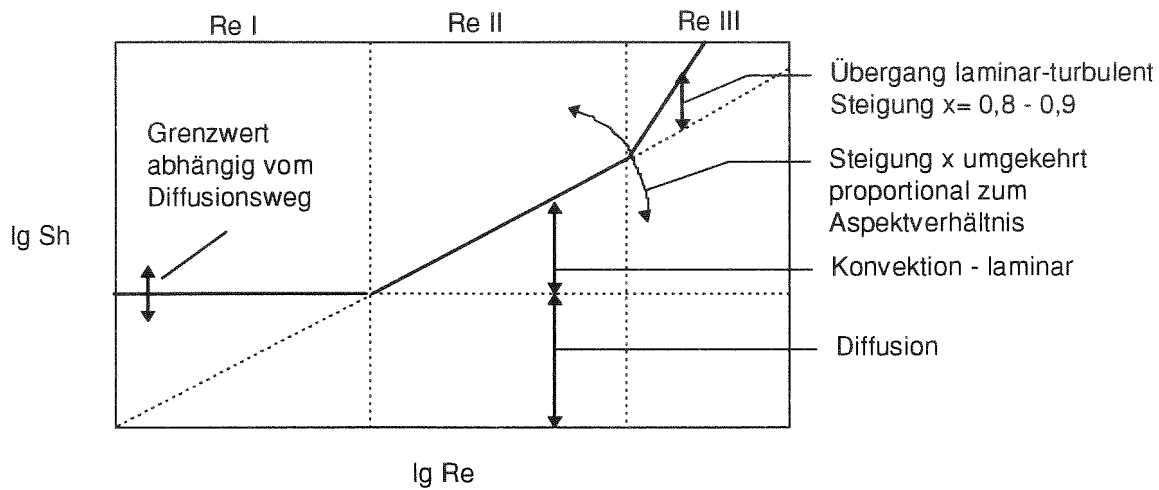


Abbildung 30: Dimensionslose Darstellung des Stofftransportes an RME als Schema. Drei Bereiche sind erkennbar:  
 Der Stofftransport ist diffusionskontrolliert (Re I). Die Lage des Grenzwertes der Sherwood-Zahl für Re gegen 0 ist vom Diffusionsweg und somit von der Definition der Sherwood-Zahl abhängig.  
 Der Stofftransport ist gemischt kontrolliert (Diffusion und Konvektion, Re II). Die Steigung der Geraden ist umgekehrt proportional zum Aspektverhältnis.  
 Ein Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung ist im Bereich Re III als Tendenz zu erkennen (Steigung  $x = 0,8 - 0,9$ ).

Unabhängig von der Definition von Sh über die charakteristische Länge sind in der dimensionslosen Darstellung drei Bereiche (Re I-III) erkennbar. Der Stofftransport im Bereich Re I ist diffusionskontrolliert. Gemischte Kontrolle (Diffusion und Konvektion) ist charakteristisch für den Bereich Re II. Im Bereich Re III ist der Übergang von laminarer in turbulente Konvektion zu erkennen.

Die Bereiche Re II und Re III unterscheiden sich trotz unterschiedlicher Definition der charakteristischen Länge der Sherwood-Zahl nur geringfügig. Ergebniskurven von RME mit gleichem Aspektverhältnis liegen übereinander und besitzen im Bereich Re II gleiche Steigungen.

Eine Verringerung der lateralen Abmessungen der Mikroelektroden führt bei konstantem Teilkreisradius  $r$  und gleicher Variation der Elektrodendrehzahl  $\omega$  zu einem Verschieben der Ergebniskurve in Richtung Bereich Re I. Dies bedeutet, daß unabhängig vom Aspektverhältnis ein Eindringen der Konvektion in zurückgesetzte Mikroelektroden bei Verringerung des Elektrodendurchmessers nicht stattfindet. Zur Ergänzung aufgenommene Meßwerte an einer durch Röntgentiefenlithographie hergestellten RME (Aspektverhältnis 20) sind nahezu unabhängig von der Reynolds-Zahl. Die Steigung der Ergebniskurve geht gegen null. Ebenso ist zu erkennen, daß sich die Meßwerte an RME mit lateral größeren Mikroelektroden vollständig in Richtung des andeutungsweise erkennbaren turbulenten Bereichs Re III verschieben. Das Aspektverhältnis beeinflusst in diesem Fall die Steigung nicht, unterschiedliche Aspektverhältnisse liefern parallele Kurven als Ergebnis. Eine vergleichbare Tendenz ist in [BEC77] beschrieben. Aufgrund der für LIGA nicht relevanten lateralen Abmessungen wurde die Untersuchung von Bereich Re III nicht intensiviert.

Als Beginn des Bereiches Re II (Schnittpunkt bzw. Drehpunkt der Geraden) kann aus Abbildung 28 und Abbildung 29 eine Reynolds-Zahl von  $Re \approx 2$  abgelesen werden. Bei einem Teilkreisradius der RME von 3 mm liegen die Grenzwerte bei Elektrodendurchmessern von  $2,75 \mu\text{m}$  für 2000 UpM und  $275 \mu\text{m}$  für 20 UpM. Dies bedeutet, daß unter diesen Bedingungen an zurückgesetzten Mikroelektroden mit einem Elektrodendurchmesser  $< 2,75 \mu\text{m}$  unabhängig von der Strukturhöhe die Konvektion keinen Einfluß auf den Stofftransport hat. Bei Elektroden mit Durchmessern  $> 275 \mu\text{m}$  verschieben sich die Ergebniskurven in die Bereiche II und III (gemischte Stofftransportkontrolle von Diffusion und Konvektion).

Wie schon in Abbildung 25 qualitativ zu erkennen ist, nimmt der Einfluß der Konvektion auf den Stofftransport mit Erhöhung des Aspektverhältnisses im Bereich Re II ab. Anhand der dimensionslosen Darstellung kann die Abhängigkeit der Kurvensteigung  $x$  vom reziproken Aspektverhältnis im Bereich Re II ermittelt werden. Für Aspektverhältnisse  $h/d \geq 1$  gilt:

$$x = 0,5 \frac{d}{h} = \frac{0,5}{\text{Aspektverhältnis}} \quad <36>$$

Die Abhängigkeit der Steigung  $x$  vom Aspektverhältnis nähert sich asymptotisch einem Grenzwert (siehe Abbildung 28, kleine Grafik). Für  $h/d = 0,5$  besteht z.B. die Beziehung  $x = 0,3 d/h$ .

Im Vergleich der beiden Definitionen der Sherwood-Zahl zeigen sich besonders im Bereich Re I Unterschiede. Ist die charakteristische Länge  $L$  mit der Strukturhöhe  $h$  definiert ( $Sh_2$ , Abbildung 29) erfolgt ein relativ abrupter Übergang von Bereich Re II in Re I. Mit kleiner werdender Reynolds-Zahl nähern sich die Graphen asymptotisch  $Sh_2 = 1$ . Die Konvektion ist innerhalb der betrachteten Umdrehungsgeschwindigkeiten ausreichend, damit sich am Elektrodeneingang Elektrolytkonzentration einstellt. Der Diffusionsweg entspricht nach dieser Definition im Bereich Re I dem maximalen Diffusionsweg, nämlich der Strukturhöhe  $h$ . Nach der Theorie addiert sich bei weiterer Verringerung der Konvektion ( $Re$  gegen 0) zu dem linearen ein nichtlineares, außen liegendes Diffusionsfeld mit der Diffusionslänge  $d \pi/8$  [BON88]. Es erscheint somit sinnvoller, die Definition von  $Sh$  nach Gleichung 33 vorzunehmen. Diese Definition ermöglicht die Erweiterung der Ergebnisinterpretation in den Bereich sehr kleiner  $Re$ , also geringerer Strömungsgeschwindigkeiten oder von Elektroden mit lateralen Abmessungen im Submikrometerbereich.

Für den Bereich Re II können anhand der Ergebnisse für Aspektverhältnisse  $h/d \geq 1$  die Konstanten des Nusseltschen Potenzgesetzes zur Beschreibung der Stofftransportbedingungen an zurückgesetzten Mikroelektroden angegeben werden.

$$Sh = 0,1 Re^{0,5 \frac{d}{h}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad <37>$$

Der Faktor 0,5 im Exponenten von  $Re$  verringert sich bei sehr kleinen Aspektverhältnissen entsprechend der Darstellung in Abbildung 28. Bei zu vernachlässigender Strukturhöhe geht die Stofftransportsituation in die Situation an ebenfalls untersuchten planaren RME über. Bei planaren Mikroelektroden ist die Strukturhöhe  $h = 0$ , zur Definition von  $Sh_1$  entspricht die charakteristische Länge  $d \pi/8$ . Das anhand der Ergebnisse ermittelte Potenzgesetz lautet somit

$$\text{Sh} = 0,25 \text{ Re}^{0,43} \text{ Sc}^{\frac{1}{3}} \quad <38>$$

Eine Abflachung der Geraden ist für  $\text{Re} < 2$  ebenfalls zu beobachten. Die Strömungsgeschwindigkeiten werden vermutlich so klein, daß Seitendiffusion den Stofftransport verstärkt beeinflusst. Es ist anhand der getroffenen Definitionen zu vermuten, daß der Stofftransport an planen Mikroelektroden mit Abmessungen im Submikrometerbereich, die ebenfalls zu kleinen  $\text{Re}$  führen, völlig unabhängig von der Konvektion ist. Dies ermöglicht den Einsatz dieser Elektroden zur quantitativen Analyse in konvektiven Systemen.

Die dimensionslose Darstellung der Stofftransportbedingungen an RME kann nach dem Ermitteln der Konstanten wieder in eine dimensionsbehaftete Gleichung zur Berechnung von z.B. der Grenzstromdichte umgewandelt werden. Die Gleichungen sind nur für den Bereich  $\text{Re} \text{ II}$  (Abbildung 30) und für Aspektverhältnisse  $\geq 1$  bzw. für plane Mikroelektroden gültig.

Grenzstromdichte an einer RME:

$$i_{\text{grenz}} = 0,1 \text{ nFc}_{\infty} D^{\frac{2}{3}} v^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\omega dr}{v} \right)^{0,5 \frac{d}{h}} \frac{1}{h + d \frac{\pi}{8}} \quad <39>$$

Im Vergleich zur RDE errechnet sich die Grenzstromdichte an einer RME nach

$$\frac{i_{\text{grenz}}(\text{RME})}{i_{\text{grenz}}(\text{RDE})} = \frac{1}{6} \left( \frac{\omega}{v} \right)^{0,5 \frac{d}{h}} \sqrt{\frac{v}{\omega}} (dr)^{0,5 \frac{d}{h}} \frac{1}{h + d \frac{\pi}{8}} \quad <40>$$

Grenzstromdichte an einer planen RME:

$$i_{\text{grenz}} = 0,63 \text{ nFc}_{\infty} D^{\frac{2}{3}} (\omega r)^{0,43} d^{-0,57} v^{-0,1} \quad <41>$$

Im Vergleich zu einer RDE errechnet sich die Grenzstromdichte an einer planen RME nach

$$\frac{i_{\text{grenz}}(\text{planeRME})}{i_{\text{grenz}}(\text{RDE})} = 1,03 \left( \frac{v}{\omega} \right)^{0,07} \frac{r^{0,43}}{d^{0,57}} \quad <42>$$

#### 4.1.5 Chronoamperometrie

Ergebnisse aus chronoamperometrischen Experimenten erlauben ebenfalls die Beschreibung der Stofftransportbedingungen in elektrochemischen Systemen. Ausgewertet wird das Strom-Zeit-Verhalten nach einem Potentialsprung, meist in den Grenzstromdichtebereich, vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes bzw. des Grenzstromes.

Die Dauer des sogenannten Cottrell-Verhaltens (Strom proportional zu  $\sqrt{t}$ ) ist z.B. an einer Scheibenmikroelektrode sehr klein. So liegt nach [BON88] an einer Mikroelektrode mit 12,5  $\mu\text{m}$  Durchmesser bereits nach ca. 5,7  $\mu\text{s}$  kein Cottrell-Verhalten mehr vor. Der während dieser Arbeit verwendete Versuchsaufbau ist für solch kurze Meßzeiten nicht optimiert. An zurückgesetzten Mikroelektroden kann je nach Strukturhöhe mehrere 10 Sekunden Cottrell-Verhalten beobachtet werden. Diese

Tatsache ermöglicht die Auswertung der im vorigen Kapitel vorgestellten Grenzstromdichtedaten (die Stromdichte wurde nach einem Potentialsprung gegen die Zeit aufgezeichnet) nach dem Strom-Zeitverlauf vor Erreichen des Gleichgewichts. In Abbildung 31 werden die an einer RME mit einem Mikroelektrodenradius von  $100\ \mu\text{m}$  und einer Strukturhöhe von  $200\ \mu\text{m}$  bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten ermittelten Stromdichte-Zeit-Kurven dargestellt.

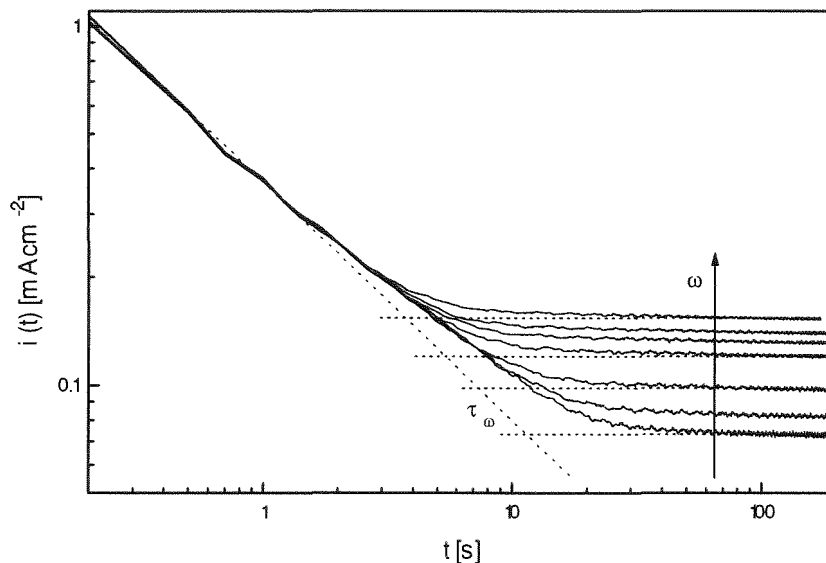


Abbildung 31: Stromdichte-Zeit-Kurven in doppelt logarithmischer Auftragung. Die Kurven wurden an einer RME (Mikroelektrodenradius  $100\ \mu\text{m}$ , Strukturhöhe  $200\ \mu\text{m}$ ) bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten nach einem Potentialsprung auf  $-300\ \text{mV}$  (gegen Gleichgewichtspotential) in einem Redoxelektrolyten ermittelt. Die graphische Methode zur Bestimmung der Transitionszeit ist angedeutet.

Die Auswertung der Steigung  $x$  der Cottrell-Geraden ermöglicht die Charakterisierung der Diffusionsbedingungen. Wie in Kap. 2.4.3 beschrieben, ist eine Steigung von  $-0,5$  in der doppelt logarithmischen Auftragung typisch für lineare Diffusion, geringere Werte werden an Mikroelektroden ( $-0,3$ ) und höhere an zurückgesetzten Elektroden ( $-0,7$ ) ermittelt. An RME (Elektrodenradius  $5, 50, 100, 200\ \mu\text{m}$ ; Strukturhöhen  $50, 100, 200\ \mu\text{m}$ ) liegen die Werte der Cottrell-Steigung zwischen  $-0,49$  und  $-0,81$  bei geringen Umdrehungsgeschwindigkeiten ( $20 - 50\ \text{UpM}$ ) der RME. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten führen besonders bei RME mit Aspektverhältnissen  $h/d \leq 1$  zu einer Verbesserung der Stofftransportbedingungen. Dies hat eine erhebliche Verringerung des Diffusionsweges sowie eine Verringerung der Dauer des Cottrell-Verhaltens zur Folge. Als Konsequenz reduziert sich die Steigung mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit bei diesen Aspektverhältnissen auf Werte von bis zu  $-0,25$ , sofern noch auswertbar. Die an RME mit Aspektverhältnissen  $> 1$  ermittelten Steigungen sind unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit. Nach [BON88] können Steigungen zwischen  $-0,5$  und  $-0,81$ , wie sie an RME gemessen wurden, als typisch für zurückgesetzte Mikroelektroden angesehen werden.

Die von  $-0,5$  abweichenden Steigungen der Cottrell-Geraden an RME lassen vermuten, daß die für lineare Diffusion geltende Gleichung an die geometrischen Bedingungen der RME angepaßt werden muß. In [BON88] wird eine modifizierte Cottrell-Gleichung in Form einer Reihenentwicklung vorgestellt, mit der der Strom-Zeit-Verlauf an zurückgesetzten Mikroelektroden mit und ohne Konvektion beschrieben werden kann. Die Verwendung dieser Reihenentwicklung zur Bestimmung des Diffu-

sionsweges mit den experimentell an RME ermittelten Daten führte jedoch zu keiner vollständigen Beschreibung der Stofftransportsituation an RME.

Die Bestimmung der Transitionszeiten  $\tau$  erfolgte graphisch in der doppelt logarithmischen Auftragung (Abbildung 31). Die Ergebnisse liegen zwischen Bruchteilen einer Sekunde (RME mit Aspektverhältnis  $h/d = 0,5$  und 2000 UpM) und 100 Sekunden (RME mit Strukturhöhe 350  $\mu\text{m}$ ). Die Transitionszeiten wurden unter Ausnutzung der statistischen Betrachtungsweise der Diffusion ausgewertet. Diffusion stellt man sich als das Ergebnis einer großen Anzahl kleiner Sprünge der diffundierenden Teilchen vor. Die Teilchen entfernen sich dabei von ihrem Ausgangspunkt. Für einen Sprung mit der Länge  $l$  benötigt ein Teilchen die Zeit  $t$ . In der Gesamtzeit  $\tau$  hat demnach das Teilchen die Strecke  $(\tau/t)l$  zurückgelegt, befindet sich aber nicht unbedingt im Abstand  $(\tau/t)l$  vom Ausgangspunkt [ATK87]. Nach dieser Betrachtung erhält man nicht den tatsächlichen Aufenthaltsort, sondern lediglich die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Teilchen nach einer Zeit  $\tau$  in einer gewissen Entfernung  $x$  vom Ausgangspunkt befinden. Nach dieser statistischen Betrachtungsweise läßt sich das mittlere Verschiebungsquadrat  $\overline{\Delta x^2}$  der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen mit der Diffusionskonstante  $D$  und der Gesamtzeit  $\tau$  berechnen (Einstein-Smoluchowski-Gleichung) [JOS69]:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau \quad <43>$$

Diese Gleichung ist gültig für eindimensionale ungeordnete Bewegung der Teilchen, die lediglich nach rechts oder links auf einer Linie diffundieren dürfen. Diese eindimensionale Situation wird für zurückgesetzte Mikroelektroden angenommen. Einsetzen der Transitionszeit  $\tau$  aus chronoamperometrischen Experimenten ermöglicht die Abschätzung der Diffusionsschichtdicke  $\delta_\tau$ . Für  $\delta_\tau$  ergibt sich

$$\delta_\tau = \sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \sqrt{2D\tau} \quad <44>$$

In Abbildung 32 sind Abschätzungen der Diffusionsschichtdicke  $\delta_\tau$  aus der Transitionszeit  $\tau$  nach dieser Beziehung in Abhängigkeit zum reziproken Wert der Wurzel aus der Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$  der RME dargestellt. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den Diffusionsschichtdicken, die aus Ergebnissen der Diffusionsgrenzstromdichteuntersuchungen berechnet wurden. Die für diese Art von Untersuchungen nicht optimierte Versuchsanordnung führte bei Aufnahmegeschwindigkeiten von 5-10 Stromwerten pro Sekunde zu einer ausreichenden Genauigkeit bei Transitionszeiten  $> 2$  Sekunden an RME.



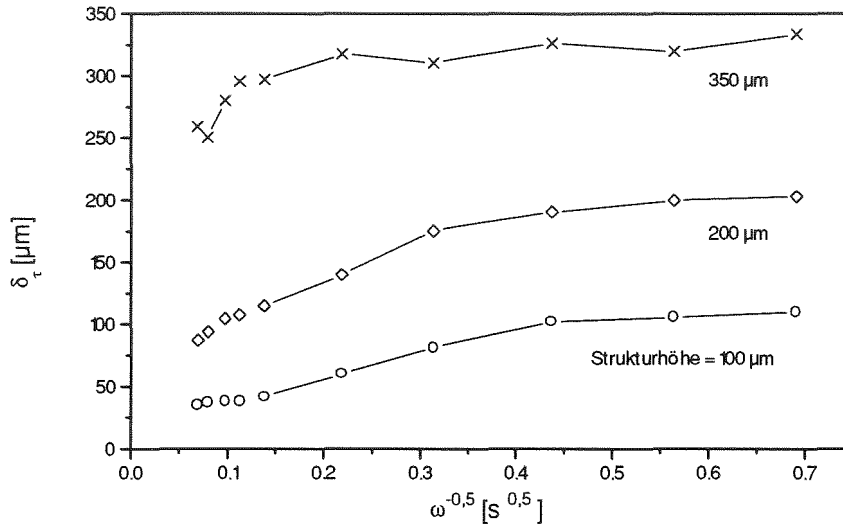


Abbildung 32: Abschätzung der Diffusionsschichtdicke  $\delta_\tau$  anhand des mittleren Verschiebungsquadrates der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen nach der Transitionszeit  $\tau$  aus chronoamperometrischen Experimenten. Die Durchmesser der zurückgesetzten Mikroelektroden der RME betragen  $100 \mu\text{m}$ . Variiert wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit der RME und die Strukturhöhe der zurückgesetzten Mikroelektroden.

Für eine gegebene Strukturhöhe  $h$  einer zurückgesetzten Mikroelektrode ohne Konvektion läßt sich anhand der Einstein-Smoluchowski-Gleichung die Zeit  $\tau$  berechnen, in der sich die Diffusionsfront um die Strecke  $h$ , also bis zum Strukturrand, ausgebreitet hat. In Abbildung 33 ist diese lineare Abhängigkeit zwischen der Strukturhöhe  $h$  und der Wurzel aus der Transitionszeit  $\tau$  dargestellt. Die theoretische Kurve wird mit Ergebnissen an RME mit lateralen Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden von  $100 \mu\text{m}$  und variierenden Strukturhöhen und Rotationsgeschwindigkeiten verglichen. Entsprechend der Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit der RME verringern sich die Transitionszeiten im Vergleich zur theoretischen Kurve ohne Konvektion.

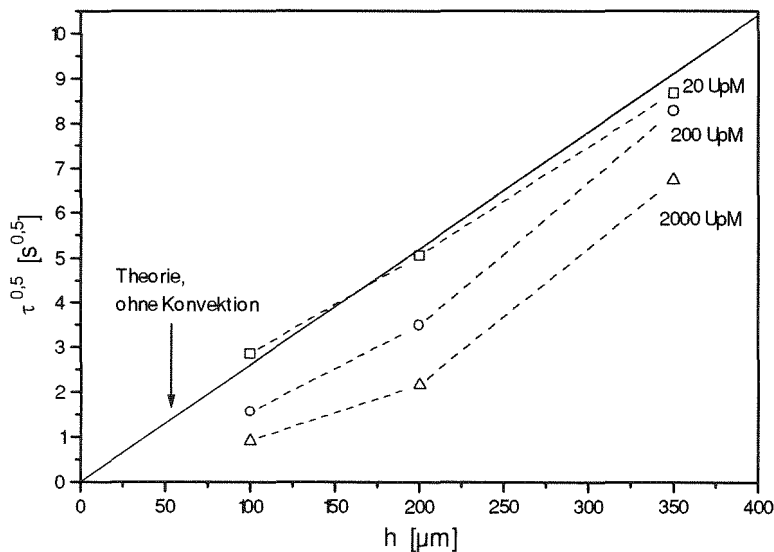


Abbildung 33: Berechnete Zeit  $\tau$  der Ausdehnung einer Diffusionsfront um eine Strecke  $h$  im Vergleich mit experimentiell ermittelten Transitionszeiten. Die Vergleichsdaten wurden an RME mit  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser der zurückgesetzten Mikroelektroden und Strukturhöhen  $h$  von  $100, 200$  und  $350 \mu\text{m}$  bei Umdrehungsgeschwindigkeiten von  $20, 200$  und  $2000 \text{UpM}$  ermittelt.

Mit zurückgesetzten Mikroelektroden, speziell mit RME, ist es aufgrund der durch die Strukturierung festgelegten und somit bekannten Diffusionsschichtdicke möglich, in chronoamperometrischen Experimenten direkt die Diffusionskonstante zu bestimmen. Die künstlich erhöhte Diffusionsschichtdicke bewirkt, daß sich die Dauer des Cottrell-Verhaltens verlängert, da im Vergleich mit einer planen Mikroelektrode die Kurven relativ abrupt und nicht allmählich in den stationären Zustand übergehen. Dies hat den entscheidenden Vorteil, daß der experimentelle Aufwand zur Messung der Strom-Zeit-Daten gering gehalten werden kann. Bei bekannter Diffusionskonstante  $D$  ist eine Abschätzung der Diffusionsschichtdicke  $\delta_r$  möglich. Die Diffusionsschichtdicke  $\delta_r$  entspricht bei geringen Umdrehungsgeschwindigkeiten  $\omega$  der RME der Strukturhöhe  $h$  der zurückgesetzten Mikroelektroden der RME.

#### 4.1.6 Impedanzspektroskopie

In dem beschriebenen Redoxelektrolyten wurden Impedanzmessungen unter Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit der RME und der Anregungsfrequenz durchgeführt. Das elektrochemische System wurde bei Gleichgewichtspotential mit einer Amplitude von 10 mV (Kleinsignalstörung) mit verschiedenen Frequenzen im Bereich zwischen 5 mHz und 100 kHz angeregt.

Ein Ziel der Impedanzspektroskopie ist, ein auf den Impedanzspektren basierendes elektrisches Ersatzschaltbild des elektrochemischen Systems zu ermitteln. Das Ersatzschaltbild besteht aus Elementen, die die Kinetik beschreiben, sowie aus diffusionsbezogenen Elementen. Die Werte dieser Elemente werden mit einer Simulationssoftware<sup>11</sup> aus den Meßergebnissen berechnet. Die das elektrochemische System beschreibenden Parameter wie die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$ , der Porenwiderstand  $R_{pD}$ , die Diffusionsschichtdicke im Wechselstromfall  $\delta_w$  und die Diffusionskonstante  $D$  können aus diesen Werten berechnet werden.

Vorgänge mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Zeitkonstanten  $\tau$  getrennt detektiert. Die Zeitkonstante als Kehrwert der Resonanzfrequenz, erkennbar an einem Maximum der Phasenverschiebung in der Bode-Auftragung, ist dabei ein Maß für die Geschwindigkeit des jeweiligen Vorganges. Vorgänge mit nur geringfügig unterschiedlichen Zeitkonstanten überlagern sich und können nicht getrennt detektiert werden.

Problematisch bei der Auswertung ist der Bezug auf die aktuelle Elektrodenoberfläche. Die am Grund der Löcher der RME angeordneten Elektroden weisen aufgrund der Oberflächenrauigkeit eine unbekannte Fläche auf, die größer ist als die Querschnittsfläche der Löcher. Letztere ist die einzig bekannte Fläche und wird als Bezugsfläche verwendet. Der dabei auftretende Fehler wird z.B. bei der Berechnung der Diffusionskonstanten mit zunehmender Strukturhöhe vernachlässigbar.

#### Qualitative Auswertung der Impedanzspektren

In den an RME ermittelten Impedanzspektren sind drei Zeitkonstanten  $\tau_1 - \tau_3$  bzw. Resonanzfrequenzen im hohen (HFB, 10000 Hz), mittleren (MFB, 0,1 - 100 Hz) und niederen Frequenzbereich (NFB, 0,001-1 Hz) erkennbar. In Abbildung 34 sind diese durch Pfeile gekennzeichnet.

Die Zeitkonstante  $\tau_1$  ist unabhängig von der Elektrodengeometrie und der Strömungsgeschwindigkeit (Abbildung 34 - Abbildung 36, HFB) und kann mit einem Wert von ca. 0,1 ms dem Ladungstransfer

<sup>11</sup> Equivalent Circuit, B.A. Boukamp, University of Twente

an der Elektrodenoberfläche zugeordnet werden.

Die Impedanz wird im HFB hauptsächlich von der Doppelschichtkapazität und dem Durchtrittswiderstand bestimmt.

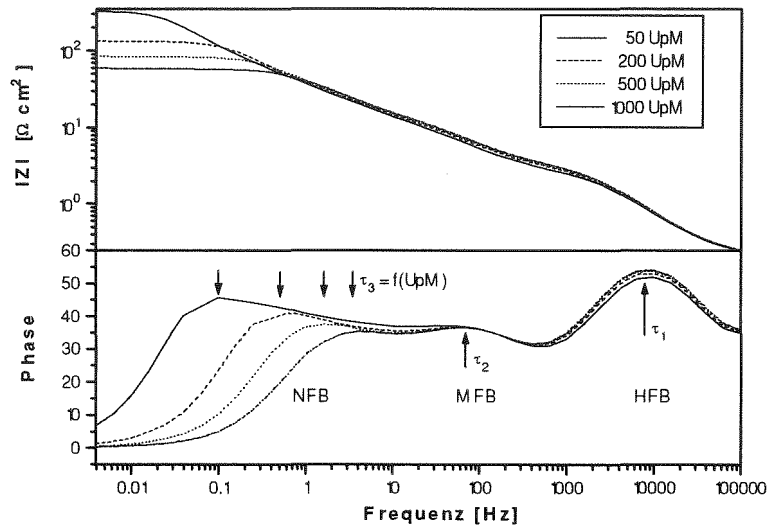


Abbildung 34: Impedanzspektrum einer RME mit 200 µm Durchmesser und 100 µm Höhe der zurückgesetzten Mikroelektroden in der Bode-Auftragung. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der RME wurde zwischen 50 und 1000 UpM variiert. Die Messungen wurden bei einer Amplitude von 10 mV bei Gleichgewichtspotential zwischen 5 mHz und 100 kHz durchgeführt. Drei Vorgänge sind aufgrund unterschiedlicher Zeitkonstanten ( $\tau_1 - \tau_3$ ) bei entsprechenden Resonanzfrequenzen detektierbar.

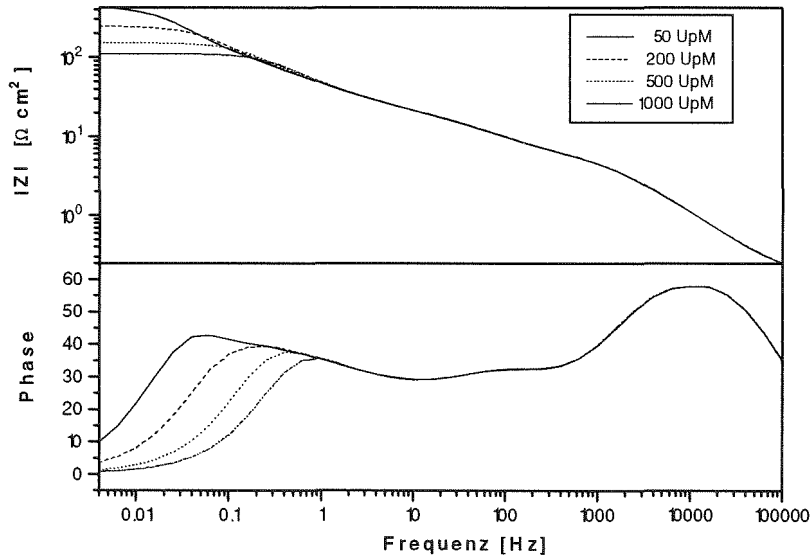


Abbildung 35: Impedanzspektrum einer RME mit 100 µm Durchmesser und 100 µm Höhe der zurückgesetzten Mikroelektroden in der Bode-Auftragung. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der RME wurde zwischen 50 und 1000 UpM variiert. Die Messungen wurden bei einer Amplitude von 10 mV bei Gleichgewichtspotential zwischen 5 mHz und 100 kHz durchgeführt.

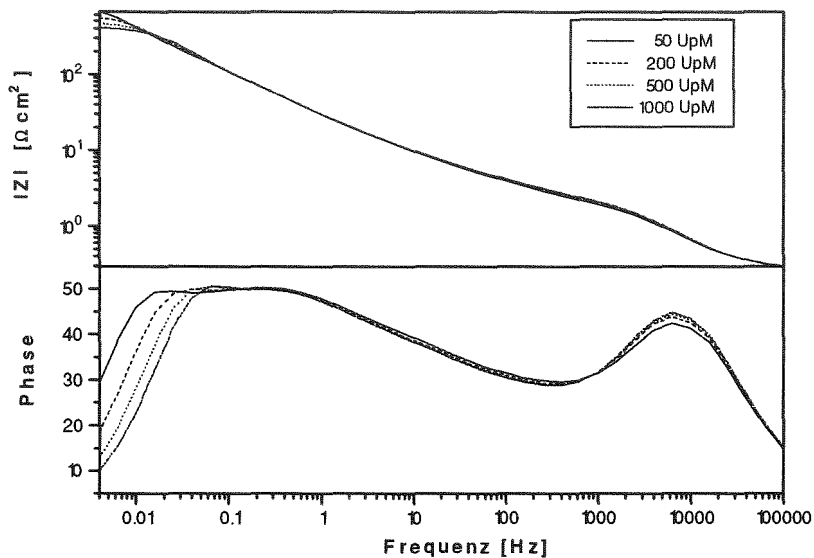


Abbildung 36: Impedanzspektrum einer RME mit 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser und 200  $\mu\text{m}$  Höhe der zurückgesetzten Mikroelektroden in der Bode-Auftragung. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der RME wurde zwischen 50 und 1000 UpM variiert. Die Messungen wurden bei einer Amplitude von 10 mV bei Gleichgewichtspotential zwischen 5 mHz und 100 kHz durchgeführt.

Im MFB ist eine zweite Zeitkonstante  $\tau_2$  eines Vorganges erkennbar (Abbildung 35, MFB), der unabhängig von den Strömungsbedingungen ist. Die Resonanzfrequenz dieses Vorganges verschiebt sich mit Vergrößerung der Strukturhöhe in Richtung NFB (Abbildung 36, MFB). Die Werte für  $\tau_2$  liegen in einem Bereich zwischen 25 s für große und 0,01s für kleine Aspektverhältnisse.

Eine proportionale Abhängigkeit vom Aspektverhältnis konnte nicht gefunden werden. Es wird angenommen, daß die sich aufgrund der Kleinsignalstörung ausbreitenden Konzentrationswellen trotz Konvektion außerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden zu nichtlinearen Diffusionseffekten führen.

Qualitativ auswertbar ist ein im NFB detektierbarer Vorgang. Aus den Ergebnissen ist eine Abhängigkeit der Impedanz sowohl von den Strömungsbedingungen als auch vom Aspektverhältnis (Abbildung 34 - Abbildung 36, NFB) zu erkennen. Diese Abhängigkeit von  $\tau_3$  ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Werte für  $\tau_3$  liegen in einem Bereich zwischen 0,25 s (kleine Aspektverhältnisse, 1000 UpM) und 250 s (große Aspektverhältnisse).

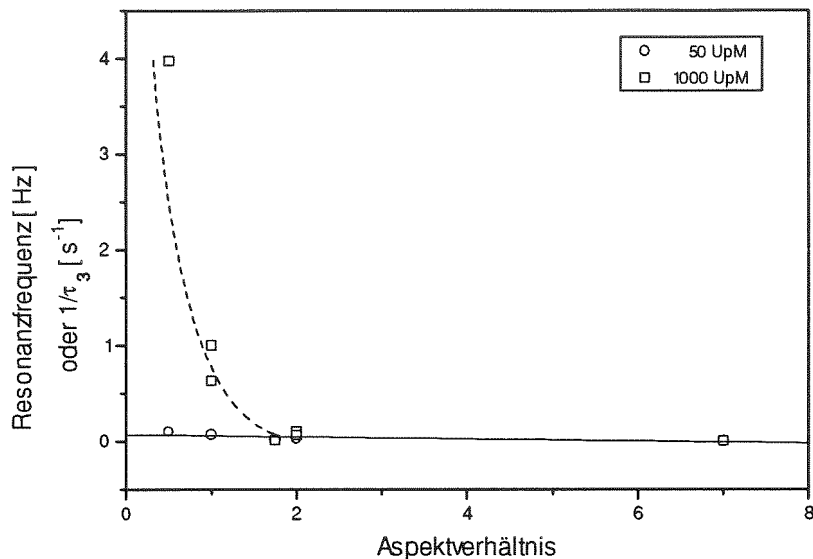


Abbildung 37: Abhängigkeit der Zeitkonstante im NFB vom Aspektverhältnis und der Umdrehungsgeschwindigkeit der RME. Die Zeitkonstante wird in der reziproken Form als Resonanzfrequenz dargestellt.

Für geringe Umdrehungsgeschwindigkeiten der RME, Vergleichbar mit RE I (Abbildung 30), ist die Variation der Resonanzfrequenz bzw. Zeitkonstante nur gering. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten, vergleiche RE II (Abbildung 30), führen bei Aspektverhältnissen  $\leq 1$  zu einer Verschiebung in Richtung MFB.

Die Impedanz im NFB wird eindeutig von linearer Diffusion bzw. der Diffusionslänge innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden bestimmt.

In gleicher Weise ist der bei niedrigen Frequenzen ermittelte Betrag des Gesamtwiderstandes (Betrag von  $Z$  im NFB, Abbildung 34 - Abbildung 36) abhängig vom Aspektverhältnis und den Strömungsbedingungen.

#### Elektrisches Ersatzschaltbild:

Das elektrische Ersatzschaltbild besteht nach den oben aufgeführten Betrachtungen aus realen Widerständen  $R$ , der Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  und zwei komplexen Diffusionselementen  $Z_{iD}$ ,  $Z_{niD}$  und kann folgendermaßen dargestellt werden:

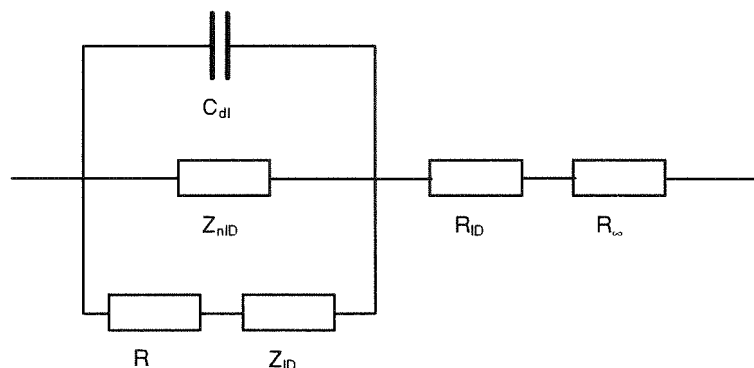


Abbildung 38: Ermitteltes elektrisches Ersatzschaltbild, bestehend aus realen Widerständen  $R$ , der Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  und komplexen Diffusionselementen  $Z_{iD}$ ,  $Z_{niD}$ . Das Ersatzschaltbild beschreibt die Impedanz von zurückgesetzten Mikroelektroden (RME) bei konvektiver Diffusion.

Der wesentliche Unterschied zu dem in Abbildung 8, Kapitel 2.3.4 vorgestellten Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Halbzelle besteht in der Integration eines zusätzlichen realen Widerstandes  $R_{ID}$  und dem Ersatz der Warburg-Impedanz durch zwei parallele Diffusionselemente  $Z_{ID}$  und  $Z_{nID}$ .

Die Warburg-Impedanz wird zur Beschreibung unendlicher Diffusion verwendet. Durch die Rotation der RME stellt sich jedoch aufgrund der hydrodynamischen Bedingungen eine konstante Diffusionsschichtdicke ein. Der Diffusionsweg ist somit begrenzt. Die Warburg-Impedanz kann durch ein für begrenzte Diffusion definiertes Element ersetzt werden.

Die Simulationssoftware<sup>11</sup> bietet für diesen Fall der begrenzten Diffusion ein Element mit der folgenden Formel an [MAC87]:

$$Z_{ID}(\omega) = \frac{RT}{n^2 F^2 c_{\infty}} \frac{\tanh(\delta_{\infty} \sqrt{j\omega/D})}{\sqrt{j\omega D}} \quad <45>$$

Mit dem in Abbildung 38 vorgestellten Ersatzschaltbild und den Meßwerten können mit der Simulationssoftware die Zahlenwerte der einzelnen Elemente berechnet werden.

Die Simulation liefert für  $R_{\infty}$  und  $R_{ID}$  einen realen, von der Rotationsgeschwindigkeit unabhängigen Widerstandswert  $R = R_{\infty} + R_{ID}$ . Der Elektrolytwiderstand  $R_{\infty}$  ist gegenüber dem Porenwiderstand  $R_{ID}$  vernachlässigbar, so daß  $R$  zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  mit der Elektrodenhöhe  $h$  herangezogen werden kann [BON88].

$$R_{ID} = \frac{h}{\kappa} \quad <46>$$

Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  des Redoxelektrolyten wurde mit  $48,34 \pm 3,6$  mS/cm bestimmt. Der Vergleich mit dem Literaturwert (106 mS/cm) für eine einmolare KCl-Lösung zeigt, daß  $h$  nicht als Diffusionslänge eingesetzt werden kann (Eindringen der Konvektion).

Die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  wurde mit  $17,48 \pm 5,8$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  berechnet. Der Fehler bei der Bestimmung von  $C_{dl}$  ist groß, da die exakte Elektrodenoberfläche nicht bekannt ist. Die Standardabweichung der ermittelten Doppelschichtkapazität ist ein Maß für die aufgetretene Variation der Elektrodenfläche und liegt bei  $\pm 32,6$  %.

Die komplexen Elemente  $Z_{ID}$  und  $Z_{nID}$  charakterisieren das Impedanzverhalten im NFB und MFB, wie anhand der Impedanzspektren festgestellt wurde. Zur Beschreibung des auf nichtlinearer Diffusion basierenden komplexen Elementes  $Z_{nID}$  wird in [MAN91] zu dem Produkt  $j\omega$  in Gleichung 44 der Term  $K$  addiert. Mit  $K$  wird der zusätzliche Beitrag zum Stofftransport durch Seitendiffusion beschrieben. Nach [MAN91] ist  $K$  definiert mit

$$K = \frac{2D(1+\Delta)^2}{R^2\Delta} \frac{1}{\ln(1+0,25\sqrt{1+\Delta})} \quad <47>$$

Die Strecke  $\delta_{\infty}$  steht nun nicht für den Diffusionsweg bei linearer, sondern für den Weg bei nichtlinearer Diffusion im Wechselstromfall. Mit  $\Delta$  und  $R$  werden die lateralen Elektrodenabmessungen eingefügt. Ein Element dieser Art im elektrischen Ersatzschaltbild führt jedoch zu keinem befriedigen-

den Ergebnis zur Beschreibung der Situation an RME. Die Impedanz im MFB kann aus diesem Grund nicht allein von nichtlinearer Seitendiffusion verursacht werden. Zur Simulation wurde das universell einsetzbare „Impedanzelement mit konstanter Phase“ Q eingesetzt. Analog zu den Ergebnissen der qualitativen Auswertung der Impedanzspektren konnte keine Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von Q gefunden werden. Das auf nichtlinearer Diffusion beruhende Impedanzelement  $Z_{nld}$  konnte nicht quantitativ beschrieben werden. Mögliche Ursachen könnten sich innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden ausbildende Mikroturbulenzen sein, die ebenfalls einen Beitrag zum Stofftransport liefern. Besteht kein großer Unterschied der Zeitkonstanten (Mikroturbulenzen und nichtlineare Seitendiffusion), können diese nicht getrennt analysiert werden, d.h. sie ergeben Summenimpedanzen.

Im NFB wird die Impedanz des elektrochemischen Systems vornehmlich von linearer Diffusion als dem langsamsten Prozeß bestimmt ( $Z_{ID}$ ). Lineare Diffusion in einem begrenzten System, also mit einer im Versuch konstanten Diffusionslänge, kann nach Gleichung 44 ausgewertet werden. Die Simulationssoftware liefert als Ergebnis für  $Z_{ID}$  einen Wert Y (in  $s^{0.5}AV^{-1}cm^{-2}$ ) und B (in  $s^{0.5}$ ). Mit Y kann die Diffusionskonstante D, mit B der Diffusionsweg  $\delta_*$  berechnet werden. Y und B sind folgendermaßen definiert:

$$Y = \frac{n^2 F^2 c_\infty}{RT} \sqrt{D} \quad <48>$$

$$B = \frac{\delta_*}{\sqrt{D}} \quad <49>$$

Aus Ergebnissen von RME mit Aspektverhältnissen der zurückgesetzten Mikroelektroden von  $\geq 2$  wurde D mit  $(0,7379 \pm 0,084) \times 10^{-5} cm^2/s$  bestimmt. Der an der RDE (Levich-Beziehung) ermittelte Wert für D beträgt  $0,74 \times 10^{-5} cm^2/s$ . Die Berechnung von D führt bei Aspektverhältnissen  $< 2$  zu Ergebnissen, die bei einem Viertel der tatsächlichen Diffusionskonstante liegen. D ist bei Aspektverhältnissen  $< 2$  nicht exakt zu bestimmen.

Die unter Wechselstrombelastung charakteristische Diffusionslänge  $\delta_*$  steht in vergleichbarer Abhängigkeit zu den geometrischen Abmessungen und der Umdrehungsgeschwindigkeit wie die aus den Ergebnissen der Grenzstromdichtemessungen berechneten Nernstschen Diffusionsschichtdicken  $\delta_N$  (Abbildung 26). Die Ergebnisse der aus B berechneten Diffusionslängen  $\delta_*$  sind in Abbildung 39 gegen  $1/\sqrt{\omega}$  aufgetragen.

Umrechnungen der Ergebnisse bei geringen Umdrehungsgeschwindigkeiten resultieren in Diffusionslängen  $\delta_*$ , die der Strukturhöhe entsprechen, wenn die lateralen Abmessungen 100 bzw. 200  $\mu m$  betragen. Geringere laterale Abmessungen ergeben höhere Werte.

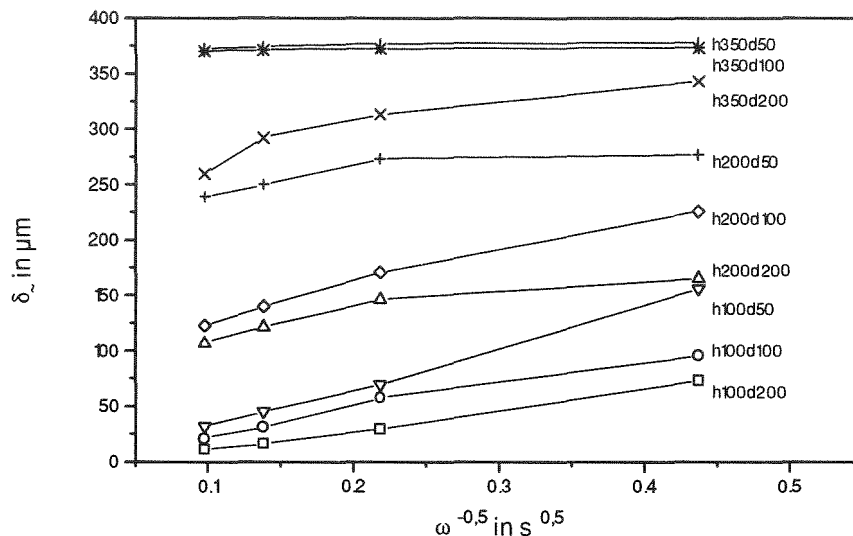


Abbildung 39: Charakteristische Diffusionsschichtdicke (lineare Diffusion) bei Wechselstrombelastung von RME. Die Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden der eingesetzten RME sind angegeben (h für Strukturhöhe in  $\mu\text{m}$ , d für Elektrodendurchmesser in  $\mu\text{m}$ ).

Die Impedanzspektroskopie ermöglicht die Berechnung der Leitfähigkeit  $\kappa$ , des Porenwiderstandes  $R_{\text{ld}}$ , der Doppelschichtkapazität  $C_{\text{dl}}$ , der Diffusionskonstante  $D$  (bei  $h/d \geq 2$ ) und der charakteristischen Diffusionslänge  $\delta_{\sim}$ .

Die qualitative Betrachtung der Impedanzspektren ermöglicht die Einordnung verschiedener Teilprozesse nach Zeitkonstanten bzw. der Resonanzfrequenzen aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeiten.

Das elektrische Ersatzschaltbild liefert weitere Informationen über die kinetischen und diffusionsbezogenen Prozesse in zurückgesetzten Mikroelektroden. Der linearen Diffusionsschicht schließt sich nach diesem Modell und angesichts der Ergebnisse bei Aspektverhältnissen  $< 2$  ein turbulenter Übergangsbereich an. In diesem Bereich findet Stofftransport zusätzlich durch nichtlineare Diffusion statt. Die Diffusion ist ausschließlich linear, wenn Aspektverhältnisse  $\geq 2$  vorliegen.

#### 4.2 Messung des pH-Wertes während der Nickelgalvanoformung

Der pH-Wert bei der galvanischen Nickelabscheidung innerhalb der Diffusionsschicht beeinflusst entscheidend die mechanischen Eigenschaften der Nickelschichten (siehe Kapitel 2.5). Es ist besonders wichtig, den pH-Wert innerhalb der Diffusionsschicht bei der Nickelgalvanoformung von mikrostrukturierten Substraten zu kennen, da aufgrund der Stofftransportbedingungen, die durch die Mikrostrukturierung verschlechtert sind, die Gefahr besteht, daß sich in Elektrodennähe pH-Werte einstellen, bei denen Nickel als Hydroxid ausfallen kann. Ist dies der Fall, werden entweder die zurückgesetzten Mikroelektroden verstopft oder Nickelhydroxid wird in die Nickelschicht eingebaut. Letzteres führt zu einem Härteanstieg und einer Versprödung der Nickelschichten. Die Ergebnisse der Messungen des pH-Wertes innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden während der Nickelgalvanoformung werden im folgenden Abschnitt dargestellt und diskutiert.



#### 4.2.1 Ergebnisse der Vorversuche

Die Steigungen der Kalibrierkurven wurden in dem für die Nickelgalvanoformung interessanten Bereich (pH-Werte von 3 bis ca. 6) ermittelt. Die pH-Wert-Messung mit den verwendeten Antimonfolien ist reproduzierbar möglich. Eine Kalibrierung für den Einsatz zur pH-Wert-Messung in mikrostrukturierten Substraten während der Galvanoformung ist jedoch auf jeden Fall notwendig. Die Foliendicke (2 bis 10  $\mu\text{m}$ ) hat nur einen geringen Einfluß auf die Meßergebnisse. Durch Kalibrierung sind pH-Werte mit einer Genauigkeit von bis zu  $\pm 0,01$  pH-Einheiten meßbar.

Typische Ergebnisse sind nachfolgend aufgelistet:

10  $\mu\text{m}$  Antimonelektroden in HCl:

Mittelwert :  $-48,2 \pm 2,24$  mV/pH

die Varianz entspricht einem Fehler bei der pH-Wert Berechnung von  $\pm 0,05$  pH

2  $\mu\text{m}$  Antimonelektroden in HCl:

Mittelwert:  $-53,9 \pm 2,14$  mV/pH

die Varianz entspricht einem Fehler bei der pH-Wert Berechnung von  $\pm 0,04$  pH

10  $\mu\text{m}$  Antimonelektroden in Nickelsulfamatlösung (52 °C):

Mittelwert:  $-56,6 \pm 0,74$  mV/pH

die Varianz entspricht einem Fehler bei der pH-Wert Berechnung von  $\pm 0,013$  pH

2  $\mu\text{m}$  Antimonelektroden in Nickelsulfamatlösung (52 °C):

Mittelwert:  $-57,5 \pm 2$  mV/pH

die Varianz entspricht einem Fehler bei der pH-Wert Berechnung von  $\pm 0,035$  pH

#### 4.2.2 Kompensation des Ohmschen Spannungsabfalls

Die Meßebenen der Mikrostruktur-pH-Elektroden (MPE) befinden sich innerhalb der 750  $\mu\text{m}$  hohen zurückgesetzten Mikroelektroden in 250  $\mu\text{m}$  bzw. 500  $\mu\text{m}$  Abstand vom Poreneingang. Bei Stromfluß besteht ein Ohmscher Spannungsabfall  $iR$ , der von der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$ , der Stromdichte  $i$  und der Strecke  $L$  (Poreneingang-Meßebeine) abhängig ist. Entweder müssen die an den Antimon-schichten gemessenen Potentiale um diesen Wert korrigiert werden, oder die Galvanik wird für eine kurze Zeit unterbrochen, um im stromlosen Zustand messen zu können. Die Stromunterbrechung hat den Vorteil, daß eine mathematische Korrektur entfällt. Während der Unterbrechung der Galvanik werden die Potentiale an den Meßebenen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Extrapolation auf  $t = 0$  ergibt den zur pH-Wert-Berechnung benötigten Potentialwert. Innerhalb der kurzen Meßzeit werden sich aufgrund der großen Strukturhöhe die Bedingungen innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden nur geringfügig ändern. Die Galvanoformung verläuft jedoch nicht mehr kontinuierlich, sondern wird nach bestimmten Zeitabständen unterbrochen und neu gestartet. Im Experiment mit Stromunterbrechung wurde die Bildung von Nickelhydroxid innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden beobachtet. Die Regelgeschwindigkeit des verwendeten Konstantstromgebers auf den Stromsollwert war zu gering. Zum Zeitpunkt des Wiederstarts der Galvanik betrug die Stromdichte für ca. 50  $\mu\text{s}$  ein Vielfaches der Sollstromdichte. Dies führte zu Ausfällungen, einem Verstopfen der Poren und somit zum Abbruch der Galvanik.

Die Messung der pH-Werte bei kontinuierlicher Galvanik mit einer anschließenden mathematischen Korrektur des Ohmschen Spannungsabfalls  $iR$  führt hingegen zu positiven Versuchsergebnissen. Der Spannungsabfall findet vornehmlich innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden statt (großer Porenwiderstand). Zur Berechnung von  $iR$  werden die Abstände zwischen Porenrand und Maßebeine

zugrunde gelegt. Diese Abstände sind bekannt und liegen bei ca. 500 µm für die erste bzw. bei ca. 250 µm für die zweite Antimonschicht. Die Korrekturformel zur Eliminierung des Ohmschen Spannungsabfalls von den gemessenen Potentialen  $E_{\text{Mess}}$  lautet

$$E_{\text{pH}} = E_{\text{Mess}} - iR = E_{\text{Mess}} - \frac{iL}{\kappa} \quad <50>$$

Mit  $\kappa = 106 \text{ mS/cm}$  und Stromdichten von 18 bzw. 50  $\text{mA/cm}^2$  betragen die Korrekturwerte zwischen 4 und 23 mV, je nach Meßebene. Dies entspricht Verschiebungen um 0,08 bis 0,45 pH-Einheiten. Aus  $E_{\text{pH}}$  werden mit den Kalibrierdaten die pH-Werte nach der Nernstschen Formel errechnet.

#### 4.2.3 Darstellung der Ergebnisse am Beispiel „Variation der Stromdichte“

Innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden sind die Antimonschichten zur Messung des pH-Wertes in definierten Höhen lokalisiert. Die Nickelschicht wächst mit einer zur Galvanisierstromdichte proportionalen Geschwindigkeit auf. Dies bedeutet, daß sich der Abstand zwischen Antimonschichten und aktueller Elektrodenoberfläche ständig verkleinert. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, ein Konzentrationsprofil der Wasserstoffionen bzw. ein pH-Profil zu messen. Gleichzeitig mit der Verringerung der Abstände zwischen Meßebenen und Elektrodenoberfläche verringert sich auch die Gesamtstrukturhöhe.

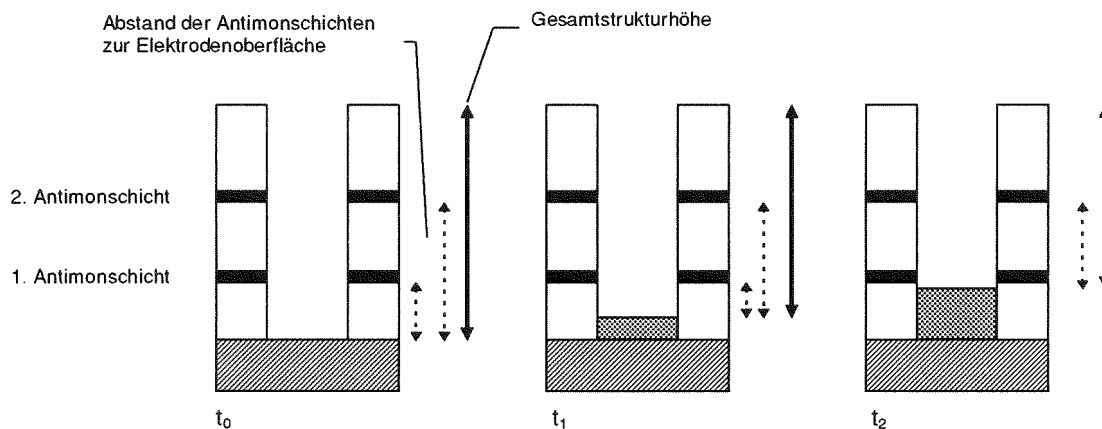


Abbildung 40: Schematische Darstellung des Wachstums einer Nickelschicht in einer zurückgesetzten Mikroelektrode einer MPE zu verschiedenen Zeiten  $t$ . Die aktuelle Strukturhöhe, sowie die Abstände zwischen Antimonschichten und Elektrodenoberfläche verringern sich sukzessive. Nach einer Zeit  $t_2$  wird die 1. Antimonschicht durch die Nickelschicht kurzgeschlossen und fällt für weitere Messungen aus.

Gemessene pH-Werte können somit z.B. in Abhängigkeit vom Abstand der Antimonschichten zur Elektrodenoberfläche dargestellt werden. Die Ergebnisse sind in dieser Form in Abbildung 41 ( $18 \text{ mA/cm}^2$ ) und in Abbildung 42 ( $50 \text{ mA/cm}^2$ ) dargestellt.

Nach den in Abbildung 41 dargestellten Ergebnissen steigt der pH-Wert während der Galvanofornung innerhalb zurückgesetzter Mikroelektroden, also im Diffusionsfilm, mit Annäherung der Nickelelektrode an die Antimonschichten an. In nächster Nähe zur Nickeloberfläche ist der pH-Wert am höchsten, da Wasserstoff an der Elektrodenoberfläche durch Wasserstoffentwicklung als Nebenreaktion verbraucht wird. An der 1. Schicht ist ein steiler Anstieg des pH-Wertes mit der Zeit zu erkennen, der nach Einsetzen der Pufferwirkung der Borsäure (ab einem pH-Wert von ca. 3,8 - 4,2) flacher wird.

Die pH-Werte, die an der 2. Schicht gemessen wurden, erhöhen sich langsamer, da der Abstand der 2. Schicht und somit der Diffusionsweg zum Poreneingang kürzer ist als der vom Poreneingang zur 1. Schicht.

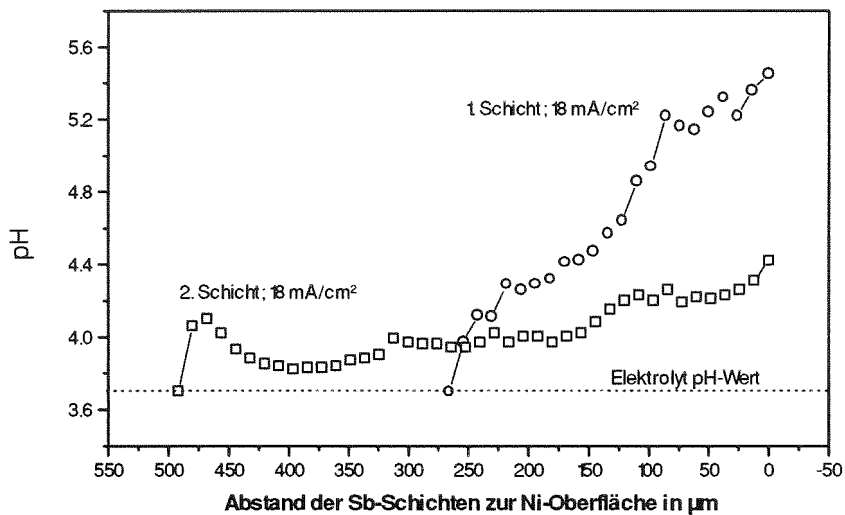


Abbildung 41: Darstellung von während der Nickelgalvanoformung gemessenen pH-Werten in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Antimonfolien und Nickeloberfläche. Die MPE wurde mit einer Stromdichte von  $18 \text{ mA/cm}^2$  galvanisiert. Die Elektrodenhöhe betrug  $750 \text{ µm}$ , der Elektrodendurchmesser  $100 \text{ µm}$ . Meßpunktauftragung: alle 30 Minuten.

Die Experimente wurden mit erhöhter Stromdichte ( $50 \text{ mA/cm}^2$ ) durchgeführt, um den Einfluß der Stromdichte auf die Erhöhung des pH-Wertes festzustellen. Weitere Parameter, wie die Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden der MPE oder der pH-Wert des Elektrolyten, blieben unverändert.

Die Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten mit hohen Stromdichten führt bei Überschreiten eines kritischen pH-Wertes (ca. 6) zur Ausfällung von Nickelhydroxid (siehe Abbildung 42, 1. Schicht). Hierdurch werden die zurückgesetzten Mikroelektroden verstopft. Die Ausfällung findet direkt an der Elektrodenoberfläche statt. Dies zeigt der an der 2. Schicht gemessene Wert, der auf den pH-Wert des Elektrolyten abfällt. Die Galvanik wurde nach Erreichen dieses Zustandes abgebrochen.

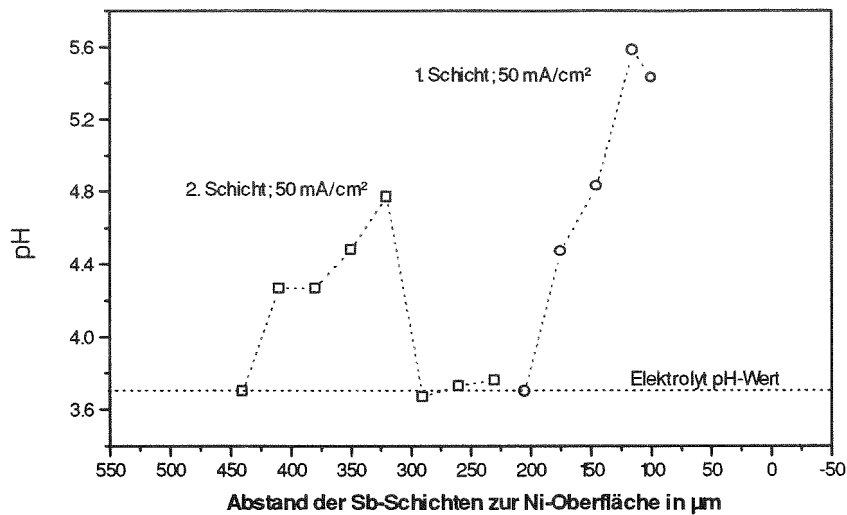


Abbildung 42: Darstellung von während der Nickelgalvanoformung gemessenen pH-Werten in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Antimonfolien und Nickeloberfläche. Die MPE wurde mit einer Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  galvanisiert. Die Elektrodenhöhe betrug  $750 \mu\text{m}$ , der Elektrodendurchmesser  $100 \mu\text{m}$ . Meßpunktauftragung: alle 30 Minuten. Nach ca. 90 Minuten wurde ein kritischer pH-Wert innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden erreicht. Ausgefallenes, die Strukturen verstopfendes Nickelhydroxid ließ die Galvanisierspannung (bei konstanter Stromdichte) auf den vom Netzgerät limitierten Wert ansteigen. An dieser Stelle wurde der Versuch abgebrochen.

Wie schon erwähnt, ist der pH-Wert in unmittelbarer Nähe der Kathodenoberfläche aufgrund der Wasserstoffmitabscheidung am größten. Mit den Kenntnissen aus Kapitel 4.1.2 kann ein lineares Konzentrationsprofil der Wasserstoffionen zwischen der ersten und der zweiten Antimonschicht angenommen werden. Ebenso ist der Abstand zwischen Nickeloberfläche und den Meßebenen bekannt. Mit diesen Daten kann die Konzentration an Wasserstoffionen und somit der Oberflächen-pH-Wert in unmittelbarer Nähe der Kathoden errechnet werden. In Abbildung 43 wird der Oberflächen-pH-Wert in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt.

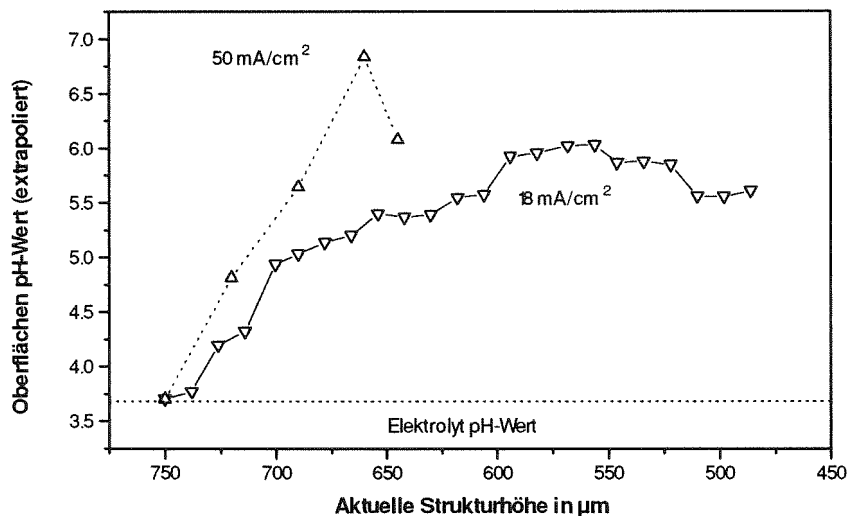


Abbildung 43: Darstellung des Oberflächen-pH-Wertes in unmittelbarer Nähe der Kathodenfläche in Abhängigkeit von der noch zu galvanisierenden, aktuellen Strukturhöhe. Der pH-Wert wurde unter Annahme eines linearen Konzentrationsprofils von Wasserstoffionen zwischen erster und zweiter Antimonschicht errechnet.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen ist ca 7 mal größer als die von Metallionen. Eine Verarmung, also ein Anstieg des pH-Wertes, ist eigentlich bei einem gepufferten System, wie es bei einer Borsäurekonzentration von 40 g/l vorliegen müßte, und einer mittleren Stromausbeute von 99 % nicht zu erwarten. Die Metallionenkonzentration des Nিকেlelektrolyten ist ca. 6500 mal größer als die Konzentration der Wasserstoffionen bei einem pH-Wert von 3,7.

Unter Berücksichtigung der Stromausbeute und der größeren Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen ergibt sich allerdings nur noch ein 10 faches Überangebot an Metallionen, so daß ein pH-Wert-Anstieg sehr wahrscheinlich ist, wenn der Stofftransport nur durch Diffusion erfolgt.

Aus Abbildung 43 ist an der mit  $18 \text{ mA/cm}^2$  ermittelten Kurve ein langsamer Anstieg des pH-Wertes auf ein Plateau zu erkennen. Dieses Verhalten könnte mit der erst langsam einsetzenden Pufferwirkung, die von der potentiometrischen Titration von Borsäurelösungen bekannt ist, und dem allmählichen Verbrauch der Borsäure erklärt werden. Das Plateau ist somit geprägt durch den Verbrauch und die Nachlieferung von Wasserstoffionen und Borsäure. Für geringe Diffusionsschichtdicken wurde ein ähnliches Verhalten in [KNÖ70] gefunden. Mit Verringerung der aktuellen Strukturhöhe, also der Verkürzung des Diffusionsweges, verringert sich der Oberflächen-pH-Wert allmählich, wie in der Kurve zu erkennen ist.

Die Galvanoformung bei  $50 \text{ mA/cm}^2$  führt zu einem stetig ansteigenden Oberflächen-pH-Wert. Mit beginnender Hydroxidausfällung beginnt der pH-Wert wieder abzufallen, da  $\text{OH}^-$  - Ionen zur Bildung von Nickelhydroxid verbraucht werden.

Generell zeigen die Versuche, daß die Nickelgalvanoformung von mikrostrukturierten Substraten einer Limitierung unterliegt. Diese Limitierung beruht jedoch nicht auf den lateralen Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden. Der limitierende Faktor ist die Strukturhöhe bzw. die Diffusionslänge. Für Standardbedingungen (Nickelsulfamatelektrolyt,  $52 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $18 \text{ mA/cm}^2$ ) liegt diese Grenze bei einer Strukturhöhe von ca. 1 mm. Es ist jedoch zu erwarten, daß sich Nickelhydroxid in geringen Mengen schon bei niedrigeren pH-Werten bildet und sich in den Niederschlag einbaut. Die Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten mit größerer Strukturhöhe ist möglich durch Verringerung der Galvanisierstromdichte. Unter diesen Bedingungen verringert sich der Oberflächen-pH-Wert während der Galvanoformung und der Einbau von Nickelhydroxid in die Nickelschicht wird vermieden.

## 5 Charakterisierung der Vorgänge bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten

Bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten müssen zwei wesentliche Einflußgrößen berücksichtigt werden. Zum einen ist dies die lokale Stromdichteverteilung, die zu unterschiedlichem Höhenwachstum der Metallschichten führen kann. Dies bezieht sich sowohl auf die makroskopische Verteilung wie auch auf die Verteilung innerhalb einer einzelnen zurückgesetzten Mikroelektrode [KIW94]. Zum anderen wird das Ergebnis der Galvanoformung wesentlich von den Stofftransportbedingungen, also dem Nachtransport der an der Kathodenoberfläche verbrauchten Metallionen und Zusätze beeinflusst, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde. Beide Mechanismen stehen in direktem Zusammenhang und beeinflussen sich gegenseitig. Es ist aus diesem Grund notwendig, beide Einflußgrößen getrennt zu betrachten und die Ergebnisse anschließend zusammenzuführen. Das praktische Experiment bietet den Vorteil, daß Ergebnisse einer Parametervariation direkt anhand des Galvanikresultats beurteilt werden können. Die Anzahl der das Ergebnis beeinflussenden Parameter ist jedoch im Fall der Mikrogalvanoformung so umfangreich, daß auch im Experiment auf Modellsysteme (z.B. einen Redoxelektrolyten und RME) zurückgegriffen werden muß.

Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit werden im folgenden die bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten auftretenden Vorgänge und Phänomene beschrieben und mit denen bei konventionellen elektrochemischen Prozessen verglichen.

### 5.1 Stofftransportvorgänge während der Mikrogalvanoformung

Bezüglich der Stofftransportbedingungen sind an zurückgesetzten Mikroelektroden bei der Galvanoformung zwei Grenzfälle zu beobachten [THO94]. Zeitlich gesehen sind dies die Momente nach dem Galvanikstart und kurz vor Überwachsen der zurückgesetzten Mikroelektrode. In Abbildung 44 sind die beiden Grenzfälle ( $t_0$  und  $t_2$ ) im Vergleich zu einer zwischen diesen Grenzfällen liegenden Situation ( $t_1$ ) dargestellt.

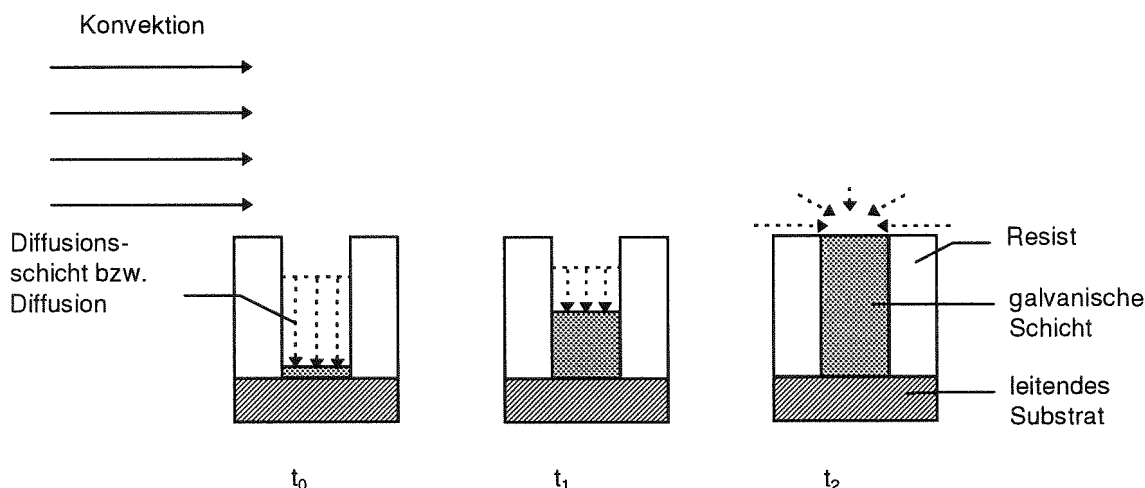


Abbildung 44: Schematische Darstellung des Schichtwachstums in einer zurückgesetzten Mikroelektrode. Der Diffusionsweg ist eine Funktion der Zeit und gleichzeitig abhängig von der Eindringtiefe der äußeren Konvektion. Kurz vor dem Überwachsen der zurückgesetzten Mikroelektrode wird der Stofftransport entscheidend durch nichtlineare Seitendiffusion verbessert.

Zu Beginn der Galvanoformung ( $t_0$ ) ist die Strukturhöhe am größten. Die Dicke der Diffusionsschicht wird von der Eindringtiefe der Konvektion beeinflusst. Je nach Strömungsgeschwindigkeit wird sich der Übergangsbereich zwischen konvektivem und diffusivem Stofftransport (gestrichelte, waagrechte Linien in Abbildung 44) in Richtung der Elektrodenoberfläche verschoben. Dieses Eindringen der Strömung und damit die Verkürzung des Diffusionsweges ist jedoch von den lateralen Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden abhängig.

Bei Unterschreiten eines Grenzwertes (siehe unten) verhält sich die Oberfläche hydrodynamisch glatt. Am Strukturrand wird aufgrund der Strömung in jedem Fall Elektrolytkonzentration vorliegen. Innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektrode werden Metallionen ausschließlich durch lineare Diffusion an die Elektrodenoberfläche transportiert. An diese innere Diffusionsschicht schließt sich bei fehlender Konvektion eine äußere, nichtlineare Diffusionsschicht an.

In Simulationsrechnungen konnte gezeigt werden, daß sich bei laminaren Strömungsbedingungen Wirbel mit einem den lateralen Abmessungen entsprechenden Durchmesser ausbilden. Der Einfluß dieses zusätzlichen Massenstroms nimmt mit zunehmendem Aspektverhältnis ab und kann ab Aspektverhältnissen von  $\geq 2$  im untersuchten Bereich vernachlässigt werden [LIN94].

Der Porenwiderstand ( $R_{ID}$ , ID für lineare Diffusion) der zurückgesetzten Mikroelektroden ist proportional zur Strukturhöhe  $h$  und nimmt mit Aufwachsen der Metallschicht ab.

$$R_{ID} = \frac{4h}{\pi d^2 \kappa} \quad <51>$$

Dies drückt sich bei gleichmäßig aufwachsenden Metallschichten in einer unwesentlich vergrößerten Galvanisierspannung aus, wenn bei Konstantstrom galvanisiert wird. Tritt nun bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten eine Inhibierung der Metallabscheidung in einer einzelnen zurückgesetzten Mikroelektrode auf, wird sich im Vergleich zu anderen Strukturen der Porenwiderstand stark erhöhen. Die Ursache kann im Fall der Nickelgalvanoformung eine Wasserstoffgasblase (falsches oder zu wenig Netzmittel) oder ausgefallenes Hydroxid (zu hohe Stromdichte oder ungeeigneter pH-Wert des Elektrolyten) sein. Die Stromlinien werden den Weg des geringeren Widerstandes einschlagen und, bildlich gesprochen, auf andere zurückgesetzte Mikroelektroden ausweichen. Die Metallabscheidung in der inhibierten, zurückgesetzten Mikroelektrode wird beendet. An anderen Stellen werden sich höhere lokale Stromdichten einstellen und die Schichten entsprechend schneller und höher aufwachsen. Dieses „Ausweichen“ ist abhängig von der tatsächlichen Widerstandserhöhung und dem zusätzlichen Wegwiderstand zur nächsten zurückgesetzten Mikroelektrode. Ein Beispiel zu diesem möglichen Fehler ist in Abbildung 45 dargestellt. Säulen mit unterschiedlichem Durchmesser (5 und 10  $\mu\text{m}$ ) wurden bei Standardbedingungen in einem Nickelsulfamatelektrolyten mit einem kommerziell erhältlichen, ungeeigneten Netzmittel durch Galvanoformung hergestellt. Das unterschiedliche Höhenwachstum durch frühzeitige Beendigung der Galvanik kann mit der Bildung von Gasblasen oder Ausfällungen von Nickelhydroxid erklärt werden.

Mit fortschreitendem Schichtwachstum reduziert sich die Diffusionsschichtdicke (Abbildung 44,  $t_1$ ). Der Diffusionsweg ist, wie die Strukturhöhe und somit der Porenwiderstand  $R_{ID}$ , eine Funktion der Galvanisierzeit. Kurz vor dem Überwachsen der zurückgesetzten Mikroelektrode trägt nichtlineare

Seitendiffusion trotz Konvektion wesentlich zum Stofftransport bei. Die Situation geht in die einer planen Mikroelektrode über. Die Diffusionsschichtdicke ist zu diesem Zeitpunkt am geringsten.

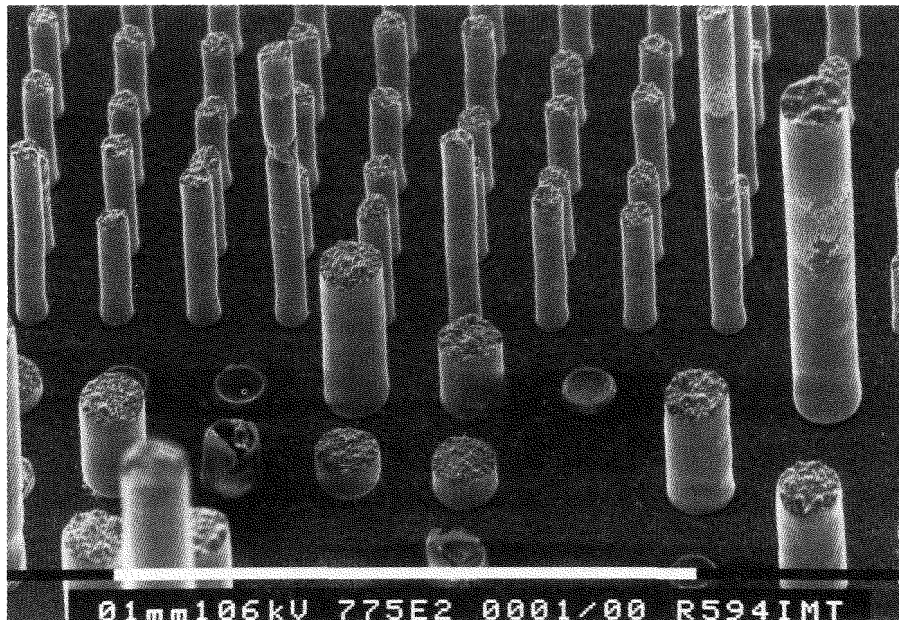


Abbildung 45: Ergebnis der Galvanoformung eines mikrostrukturierten Substrates mit Lochstrukturen von unterschiedlichem Durchmesser. Galvanisiert wurde bei Standardbedingungen in einem Nickelsulfamatelektrolyten mit einem kommerziell erhältlichen Netzmittel. An einzelnen Metallsäulen ist die frühzeitige Beendigung der Galvanik entweder durch eine Gasblase (kugelförmige Eindellung) oder Ausfällungen (kürzere Säulen ohne kugelförmige Eindellung), und somit das unterschiedliche Schichtwachstum zu erkennen.

Gleichzeitig reduziert sich der Porenwiderstand auf einen geringen, durch Seitendiffusion verursachten, additiven Beitrag ( $R_{nID}$ ,  $nID$  für nichtlineare Diffusion) zum Elektrolytwiderstand. Dieser Beitrag ist eine Funktion des Ortes bzw. des Einflußbereiches der nichtlinearen Seitendiffusion. Am Rand der Mikroelektrode wird die Metallschicht zum Zeitpunkt  $t_2$  aufgrund der durch die Seitendiffusion verbesserten Stofftransportbedingungen und des somit verringerten Widerstandes höher aufwachsen als in der Mitte der Mikroelektrode. Wenn dies für die praktischen Anwendungen der metallischen Mikrostrukturen stört, muß die Galvanik vor dem Erreichen dieses Zustandes bei  $t_2$  beendet werden (siehe Anhang A).

Unterschiedliche laterale Abmessungen von zurückgesetzten Mikroelektroden auf einem Substrat führen zu variierenden Stofftransportbedingungen und daher zu inhomogenen Galvanikbedingungen. Einheitliche Galvanikbedingungen sind in diesem Fall nur mit gleichmäßigen, laminaren Strömungsbedingungen zu erreichen (siehe Kapitel 4.1).

Mit den Ergebnissen aus 4.1.4 kann für die Nickelgalvanoformung von kreisförmigen, zurückgesetzten Mikroelektroden die folgende maximal zulässige Strömungsgeschwindigkeit  $u$  (in m/s) berechnet werden ( $\nu$  für Nickelsulfamat =  $0,975 \text{ mm}^2/\text{s}^1$ ;  $d$  = Durchmesser):



$$u = \frac{2v}{d} = 1,95 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \frac{1}{d} \quad <52>$$

Liegen höhere Strömungsgeschwindigkeiten vor, wird der Stofftransport innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden von der Konvektion beeinflusst.

Der Nachteil für die Mikrogalvanoformung ist, daß die maximal mögliche Grenzstromdichte direkt von der Diffusionslänge (siehe oben) abhängig ist. Die Galvanoformung ist somit nicht durch die lateralen Abmessungen, sondern durch die Strukturhöhe limitiert.

Für die Praxis bedeutet dies, daß bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten mit zunehmender Strukturhöhe die anwendbare Stromdichte verringert werden muß, um gleichmäßige Galvanikbedingungen aufrechtzuerhalten, auch wenn daraus eine Verlängerung der Galvanisierzeit resultiert (siehe Kapitel 5.3).

## **5.2 Transfer von Ergebnissen mit dem Redoxelektrolyten auf Metallelektrolyte**

Anhand der Elektrolytenkennaten (Viskosität  $\nu$ , Diffusionskonstante  $D$  und Elektrolytkonzentration  $c_\infty$ ) können die Ergebnisse der Grenzstromdichtemessungen in Redoxelektrolyten auf Metallelektrolyte übertragen werden. Die Diffusionsschichtdicke wird von der Viskosität  $\nu$  und der Diffusionskonstante  $D$  beeinflusst. Diese Kennaten unterscheiden sich für wäßrige Elektrolyte nur geringfügig. Der Faktor zur Berechnung der Nernstschen Diffusionsschichtdicke des Nickelsulfamatelektrolyten aus den Diffusionsschichtdicken des Redoxelektrolyten beträgt

$$\delta_N^{\text{Ni}} = 1,038 \delta_N^{\text{Redox}} \quad <53>$$

Bei der Berechnung der Grenzstromdichte gehen  $\nu$ ,  $D$  und  $c_\infty$  ein. Aufgrund der wesentlich höheren Elektrolytkonzentration ergibt sich zur Berechnung der theoretischen Grenzstromdichte des Nickelsulfamatelektrolyten aus Ergebnissen mit dem Redoxelektrolyten ein größerer Faktor. Die so berechnete Grenzstromdichte des Nickelsulfamatelektrolyten ist:

$$i_{\text{grenz}}^{\text{Ni}} = 1400 i_{\text{grenz}}^{\text{Redox}} \quad <54>$$

## **5.3 Übertragbarkeit der Verhältnisse bei der makroskopischen Galvanik auf die Mikrogalvanoformung**

Je nach dem beim Galvanisieren eingestellten Verhältnis von Stromdichte  $i$  zu Grenzstromdichte  $i_{\text{grenz}}$  weisen galvanisch hergestellte Metallschichten charakteristische morphologische Eigenschaften auf [PUI91]. Dieses Verhältnis  $i/i_{\text{grenz}}$  steigt bei konstanter Grenzstromdichte mit Erhöhung der Galvanisierstromdichte an. Gleichzeitig erhöht sich die Überspannung, entsprechend der Stromdichte-Potential-Kurve. Die Morphologie der Metallschichten variiert nach Fischer [FIS54] mit zunehmender Überspannung bzw. dem Verhältnis  $i/i_{\text{grenz}}$  nach folgendem Schema:

FI → BR → FT → UD → D

FI bezeichnet den „feldorientierten Isolationstyp“, BR den „basisorientierten Reproduktionstyp“, FT den „feldorientierten Texturtyp“, UD den „unorientierten Dispersionstyp“ und D den „dendritischen oder pulverförmigen Kristallisationstyp“. Mit der Änderung der Morphologie der Kristallstruktur ändern

sich die mechanischen Schichteigenschaften, wie innere Spannung, Härte und Zugfestigkeit, der Metallschichten.

Das Verhältnis von  $i/i_{\text{grenz}}$  ist somit eine Kenngröße für die Schichteigenschaften. Aus diesem Grund sind vergleichende Aussagen von Untersuchungen der Schichteigenschaften bei Variation der Elektrolyt- und Galvanisierparameter nur über das Verhältnis von  $i/i_{\text{grenz}}$  möglich. An makroskopischen Substraten ist die Grenzstromdichte im Vergleich zu den angewandten Stromdichten sehr hoch. Das maximale Verhältnis von  $i/i_{\text{grenz}}$  liegt bei 40 % der Grenzstromdichte, bei höheren Werten bilden sich pulverförmige oder dendritische Niederschläge [PUI91].

Die Grenzstromdichte ist eine Funktion von Stromdichte und Diffusionsschichtdicke. Letztere ist abhängig von der Elektrolyttemperatur, der Metallionenkonzentration, dem Elektrolyt-pH-Wert, der Kathodengeometrie, der Diffusionskonstanten und der Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen. Bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten ergeben sich Diffusionsschichtdicken, die im Bereich der Strukturhöhen liegen. Dies reduziert die Grenzstromdichten bei sonst konstanten Galvanikbedingungen.

Mikrostrukturierte Substrate mit Strukturhöhen bis zu 300  $\mu\text{m}$  werden bei Standardbedingungen (z.B. Nickelsulfamatelektrolyt, 52 °C, 18 mA/cm<sup>2</sup>) mit für die Mikrotechnik optimalen Schichteigenschaften galvanisiert. Nimmt man für diesen Fall eine der Strukturhöhe entsprechende Diffusionsschichtdicke von 300  $\mu\text{m}$  an, berechnet sich die theoretische Diffusionsgrenzstromdichte zu 83,6 mA/cm<sup>2</sup> (Annahme: keine Migration). Dies entspricht einem Verhältnis  $i/i_{\text{grenz}}$  von 21,5 %. Wird ein planes, makroskopisches Substrat bei Standardbedingungen galvanisiert, reduziert sich dieses Verhältnis, bei Annahme einer Diffusionsschichtdicke von 20  $\mu\text{m}$ , auf 1,44 %. Die Schichteigenschaften sind in diesem Fall nicht von makroskopischen Substraten auf mikrostrukturierte Substrate übertragbar.

Wenn man den Arbeitspunkt bei einem Verhältnis  $i/i_{\text{grenz}} = 20\%$  wählt, so hat dies folgende Konsequenzen, wenn identische Schichteigenschaften erreicht werden sollen:

- Die Stromdichte bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten mit größerer Strukturhöhe muß proportional zur Strukturhöhe gesenkt werden. Sie beträgt z.B. für eine Strukturhöhe von 500  $\mu\text{m}$  8 mA/cm<sup>2</sup>, entsprechend 4 mA/cm<sup>2</sup> für 1000  $\mu\text{m}$  Strukturhöhe. Diese Richtwerte können entsprechend der Verringerung der Strukturhöhe durch das Schichtwachstum während des Galvanikprozesses erhöht werden. Nach einer Abschätzung (Verhältnis  $i/i_{\text{grenz}}$  max. 40 %) ist eine Korrektur der Standardbedingungen (18 mA/cm<sup>2</sup>) ab einer Strukturhöhe von mehr als 450  $\mu\text{m}$  notwendig.
- Sollen makroskopische Substrate mit zu metallischen Mikrostrukturen identischen Schichteigenschaften hergestellt werden, um z.B. Modelluntersuchungen an den Schichten machen zu können, muß bei der Galvanik das gleiche Verhältnis  $i/i_{\text{grenz}}$  gewählt werden.

#### **5.4 Vergleich mit industriell eingesetzten Verfahren**

Zu ihren Anfangszeiten innerhalb der industriellen Fertigung wurde die elektrochemische Metallabscheidung hauptsächlich für dekorative Zwecke eingesetzt. Der Schwerpunkt dieses Verfahrens liegt heute beim Einsatz in verschiedenen technischen Bereichen. Die Substrate weisen immer kompliziertere Geometrien auf. Der Abscheidungsmechanismus, die Reduktion von Metallionen, bleibt der

gleiche. In diesem Abschnitt werden die Unterschiede zwischen der konventionellen Galvanotechnik und der Mikrogalvanoformung, wie sie zur Herstellung metallischer LIGA-Mikrostrukturen eingesetzt wird, dargestellt und diskutiert.

#### Verfahren und Elektrolyte:

Die Verfahrensschritte bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten

- Eingangskontrolle des Substrates
- Berechnung des Galvanisierstromes und der Galvanisierzeit nach dem Faradayschen Gesetz zur Erzielung der gewünschten Schichtdicke
- Vorbehandlung des Substrates
- Einbringen in den Galvanikelektrolyten
- Galvanisieren mit dem ermittelten Strom in der entsprechenden Zeit
- Spülen, Trocknen
- Ausgangskontrolle des galvanisierten Substrates

sind identisch mit der z.B. in einer technischen Gestellgalvanik üblichen Vorgehensweise. Die Galvanoformung mikrostrukturierter Substrate unterscheidet sich jedoch in entscheidenden Punkten von herkömmlichen Galvanikverfahren:

- Die Galvanikanlagen und deren Peripherie bestehen aus reinen, gegen den Elektrolyten beständigen Materialien (PP, PVDF, PTFE) oder sind mit diesen ausgekleidet, um eine Verunreinigung des Elektrolyten mit z.B. Weichmachern auszuschließen. Die Beseitigung eventueller Feststoffe im Elektrolyten, z.B. Staubpartikel, erfolgt durch eine kontinuierliche Feinstfiltration.
- Bekannte Elektrolyte, die in der konventionellen Galvanotechnik eingesetzt werden, (z.B. Nickel-Eisen-Elektrolyte zur Abscheidung von weichmagnetischen Permalloyschichten, [THÖ93]) sind auf ein Mindestmaß an Komponenten reduziert, um eine analytische Überwachung aller Bestandteile und eventueller Abbauprodukte zu ermöglichen.
- Die genaue Einhaltung der Sollkonzentrationen der Elektrolytkomponenten ist unbedingt notwendig und erfordert eine analytische Kontrolle auch der Verunreinigungen und Abbauprodukte in von der Elektrolytbelastung bestimmten Zeitabständen [STÖ89, STÖ94].
- Die Elektrolyte müssen „mikrostrukturtauglich“ sein und dürfen die Substratmaterialien (Galvanikstartgrund, Resistmaterial) nicht angreifen. Aufgrund des beim LIGA-Verfahren verwendeten Resists (PMMA) darf eine maximale Elektrolyttemperatur von ca. 60 °C und ein pH-Wert von 7 nicht überschritten werden. Zum Ansatz werden Reinstchemikalien (p.a.) verwendet, um die Einbringung von Verunreinigungen auszuschließen. Die Stromausbeute bei der Metallabscheidung soll nahezu 100 % betragen, um die Wasserstoffentwicklung zu reduzieren.
- Geringe Elektrolytvolumina aufgrund der geringen Probenabmessungen und somit geringe Chemikalienkosten sowie lange Standzeiten der Elektrolyte ermöglichen einen wirtschaftlichen Betrieb.

Nicht jeder konventionell eingesetzte Elektrolyt ist zum Einsatz in der Mikrogalvanoformung geeignet. Ein „mikrostrukturtauglicher“ Elektrolyt muß bestimmte Eigenschaften besitzen. Die wichtigste Eigenschaft ist, daß die Galvanoformung unter kinetischer Kontrolle abläuft, d.h. der Nachtransport von Metallionen und Zusätzen darf nicht gehemmt sein. Mit einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit

und Konzentration der dissoziierten Metallionen, unterstützt durch höhere Elektrolyttemperaturen, wird eine Diffusionskontrolle der galvanischen Abscheidung vermieden. Ist dies der Fall, weisen die Elektrolyte eine gute Mikrostreufähigkeit auf. Man wendet den Begriff der Mikrostreufähigkeit auf Oberflächenprofile an, bei denen eine primäre Stromdichteverteilung nicht mehr auftritt (z.B. eine raue Substratoberfläche, aber auch innerhalb einer zurückgesetzten Mikroelektrode). Bei konstanter primärer Stromdichteverteilung sind für die Verteilung der Metallschicht die Vorgänge des Massentransportes innerhalb der Diffusionsschicht maßgebend. Die Nachlieferung von Metallionen an die Kathode durch Diffusion wird in Bereichen mit höherer Dicke der Diffusionsschicht nicht verzögert, wenn ein Elektrolyt mit guter Mikrostreufähigkeit verwendet wird. Ein mikrostrukturtauglicher Elektrolyt ist prinzipiell ein Elektrolyt mit einer guten Mikrostreufähigkeit. Diese Eigenschaft ist ein notwendiger Parameter zur Mikrogalvanoformung, wie sie im Rahmen des LIGA-Verfahrens zur Herstellung von metallischen Mikrostrukturen eingesetzt wird. Allerdings führen alle Maßnahmen zur Verbesserung der Mikrostreufähigkeit (höhere Metallionenkonzentration, höhere Temperatur, usw.) zu einer Verschlechterung der Makrostreufähigkeit. Diese kann jedoch durch den Einsatz von leitenden Hilfsflächen auf dem Substrat oder durch die Verwendung von dielektrischen Blenden positiv beeinflusst werden [KIW94].

Einsatzbar sind Elektrolyte auf der Basis einfacher Nichtedelmetallsalze (Nickel-, Kupfer-, Zinn-, Zink-, Eisen-, Kobaltsalze) oder Edelmetallkomplexe (Goldsulfitoaurat (I), cyanidische Goldkomplexe), wenn der pH-Wert kleiner 7 gehalten wird. Eine Stromausbeute von nahezu 100 % ist in diesen Fällen zu erreichen.

Mit einem einfachen elektrochemischen Experiment kann die Eignung eines Elektrolyten zur Mikrogalvanoformung in kurzer Zeit qualitativ ermittelt werden. Abbildung 46 zeigt Stromdichte-Potential-Kurven von zwei Kupferelektrolyten, die an einer RDE bei geringer Umdrehungsgeschwindigkeit (50 UpM) aufgenommen wurden. Beide Elektrolyte bestehen, von organischen Komponenten abgesehen, aus den gleichen Bestandteilen. Der Verlauf der  $i$ -E-Kurve des Elektrolyten mit geringer Metallionenkonzentration geht bei geringen Überspannungen von der kinetischen Kontrolle in eine Diffusionskontrolle über. Dieser typische Leiterplattenelektrolyt ist auf eine gute Makrostreufähigkeit hin optimiert, weist aber daher systembedingt eine schlechte Mikrostreufähigkeit auf und erfüllt nicht die Anforderungen an einen mikrostrukturtauglichen Elektrolyten. Versuche mit diesem Elektrolyten in der Praxis verliefen entsprechend den Voraussagen negativ.

Identische Elektrolytkomponenten führen im Fall des zweiten getesteten Elektrolyten zu reproduzierbaren Ergebnissen bei der Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten. Dieser konventionelle Kupferelektrolyt weist eine gute Mikrostreufähigkeit auf, da die Metallionenkonzentration sehr hoch ist. Anhand des Verlaufs der  $i$ -E-Kurve (Abbildung 46) ist keine Diffusionskontrolle im untersuchten Stromdichtebereich ersichtlich. Dieser Elektrolyt kann für die Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten eingesetzt werden.

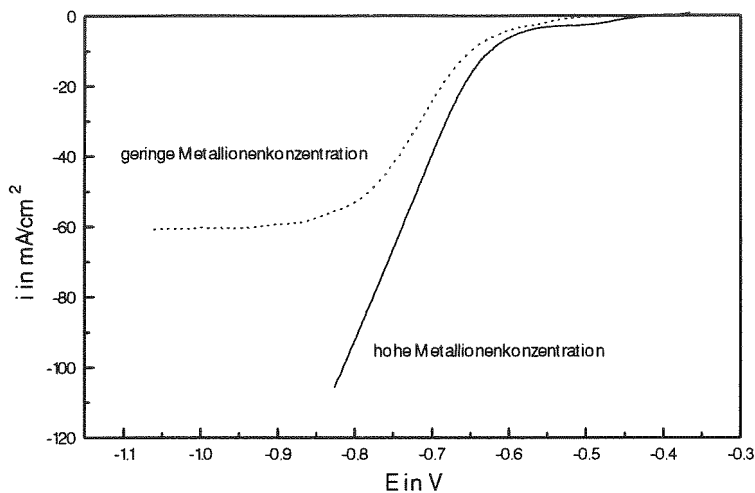


Abbildung 46: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven zweier Kupferelektrolyte, aufgenommen an einer RDE bei 50 UpM. Der Elektrolyt mit geringer Kupferkonzentration (20 g/l Kupfer, 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, typischer „Leiterplattenelektrolyt“) zeigt ein Grenzstromdichteplateau bei einer geringen Stromdichte (60 mA/cm<sup>2</sup>). Keine Verarmung an Metallionen, also keine Diffusionskontrolle, zeigt der Elektrolyt mit einer hohen Metallionenkonzentration (60 g/l Kupfer, 60 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konventioneller Elektrolyt)

#### Auswirkungen organischer Zusätze:

In konventionellen Elektrolyten werden zum Teil komplexe Mischungen organischer Substanzen zur Glanzbildung, Einebnung, Härtesteigerung und Verminderung der inneren Spannungen der Metallschichten und zur Verringerung der Oberflächenspannung des Elektrolyten zugesetzt. Eine komplette Analyse aller Komponenten und deren Abbauprodukte ist meist nicht möglich. In der Mikrogalvanoformung werden solche Zusätze aus diesem Grund vermieden. Es werden lediglich beständige und analysierbare Tenside zur besseren Benetzbarkeit der Substrate und zur Abführung eventuell entstehender Wasserstoffblasen verwendet.

Aufgrund der geringen Konzentration und der mit der Molekülgröße verringerten Diffusionsgeschwindigkeit werden diese Substanzen unter Diffusionskontrolle an die Elektrodenoberfläche transportiert und dort in den Niederschlag mit eingebaut oder wirken an Wachstumsstellen inhibierend. Der Einbau und die Inhibitionswirkung ist von der Konzentration an der Elektrodenoberfläche abhängig. An makroskopischen Substraten liegt eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung dieser Substanzen und daher eine gleichmäßige Wirkung vor, da die Diffusionswege bzw. Diffusionsschichtdicken über das Substrat nur unwesentlich variieren.

Ein Einsatz solcher Zusätze in der Mikrogalvanoformung führt, verglichen mit einem Einsatz in der konventionellen Galvanik, zu negativen Ergebnissen, wenn die Konzentration nicht der Stofftransportsituation in zurückgesetzten Mikroelektroden angepaßt wird. Wie oben beschrieben, wird die Diffusionsschichtdicke durch die Mikrostrukturierung künstlich erhöht. Zu Beginn der Galvanik ist der Diffusionsweg an den Grund der Mikroelektrode sehr lang. Aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der organischen Zusätze stehen diese nur in geringer Konzentration an der Elektrodenoberfläche zur Verfügung. Entsprechend gering ist in diesem Fall der Einfluß auf die Metallabscheidung. Nähert sich die aufwachsende Metallschicht der Strukturoberkante, wird zusätzlich zur linearen Diffusion der Stofftransport durch Konvektion und nichtlineare Seitendiffusion beschleunigt. Dies be-

deutet, daß im Verlauf der Galvanoformung die Konzentration an organischen Zusätzen an der Elektrodenoberfläche ständig zunimmt.

Die Folge der Seitendiffusion ist, daß im Randbereich der zurückgesetzten Mikroelektroden eine vergleichsweise hohe Konzentration an organischen Zusätzen vorliegt. Im Fall eines Inhibitors wird das Schichtwachstum an diesen Stellen verstärkt gehemmt. Elektrolytisch abgeschiedene Schichten weisen daher im Randbereich der Struktur ein vermindertes Höhenwachstum auf, in der Strukturmitte wächst die Schicht höher auf. Je nach Strömungsbedingungen ist zu erwarten, daß diese Hemmung auch einseitig auftreten kann. Dies führt zu Schichtdickenunterschieden zwischen der der Strömung zu- und der abgewandten Seite.

Strömungsbedingungen:

In der technischen Galvanik ist man bestrebt, die Diffusionswege für Metallionen so kurz wie möglich zu halten. Dies erreicht man üblicherweise durch verstärkte Konvektion (jet-plating, Laserunterstützte Galvanik). Mit kurzen Diffusionswegen können höhere Grenzstromdichten und somit höhere Stromdichten und Wachstumsgeschwindigkeiten bei der Metallabscheidung erreicht werden. Gleiche Verhältnisse  $i/i_{\text{grenz}}$  sorgen in diesem Fall für vergleichbare Schichteigenschaften.

Die Mikrogalvanoformung kann auf dieses Mittel zur Erhöhung der möglichen Stromdichte nicht zurückgreifen, da die verstärkte Konvektion je nach Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden entweder nicht in die Strukturen eindringt oder da aufgrund unterschiedlicher lateraler Abmessungen der Mikroelektroden keine konstanten Galvanikbedingungen mehr vorliegen. Die einzige Möglichkeit besteht darin, die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen zu erhöhen. Dies kann z.B. durch Konzentrations- und/oder Temperaturerhöhung im Elektrolyten geschehen. Konstante Galvanikbedingungen können mit moderater laminarer Strömung entweder in einer Strömungszelle oder mit zusätzlicher Substratbewegung erreicht werden.

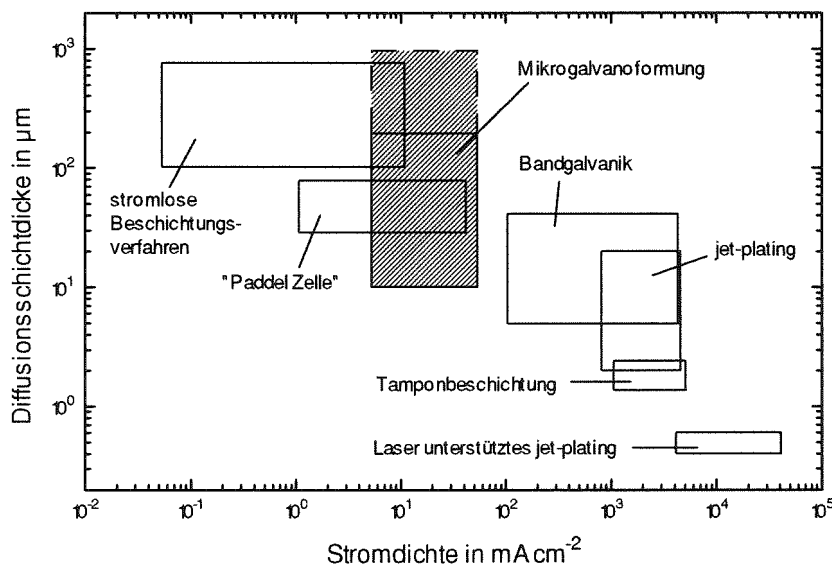


Abbildung 47: Beziehung zwischen Galvanisierstromdichte und der Diffusionsschichtdicke auf der Basis einer Darstellung aus [MAS93]. Die Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten ist zum Vergleich schraffiert dargestellt.

In Abbildung 47 wird die Mikrogalvanoformung mit den in der Industrie üblichen galvanotechnischen Verfahren bezüglich der Stromdichten und der Diffusionsschichtdicken, also den hydrodynamischen Bedingungen, verglichen.

Anhand der Grafik ist zu erkennen, daß bei geringeren Diffusionsschichtdicken durch verbesserte Konvektion mit höheren Stromdichten gearbeitet werden kann. Der in Abbildung 47 dargestellte Zusammenhang stützt die Aussage, daß für die Mikrogalvanoformung prinzipiell keine Limitierung bezüglich der Diffusionsschichtdicke existiert, wenn die Stromdichte entsprechend der Strukturhöhe reduziert wird.

#### Substrate und Metallverteilung:

Mikrostrukturierte Substrate besitzen äußere Abmessungen im Zentimeterbereich. Dies führt zu den von der konventionellen Galvanik bekannten Schichtdickenunterschieden zwischen Randbereich und Probenmitte (Makrostreufähigkeit). Innerhalb einer einzelnen zurückgesetzten Mikroelektrode, also im Mikrometermaßstab, sind jedoch ebenfalls Schichtdickenunterschiede möglich. Wie beschrieben, treten diese verstärkt mit der Reduzierung der Strukturhöhe aufgrund der Seitendiffusion auf.

Trägt die nichtlineare Seitendiffusion entscheidend zum Stofftransport bei, reduziert sich lokal der Widerstand. Der Strom schlägt den Weg des geringeren Widerstandes ein; dies führt an diesen Stellen zu einer Erhöhung der lokalen Stromdichte und zu einer höheren Schichtdicke. Bei zurückgesetzten Mikroelektroden mit kleineren lateralen Abmessungen ist die gesamte Elektrodenfläche betroffen, da der Einfluß der Seitendiffusion vom Rand bis in die Elektrodenmitte reicht. Die gesamte Struktur wächst, verglichen mit lateral größeren, höher auf. Strukturen mit lateral größeren Abmessungen wachsen nur am Rand höher auf, da der Einfluß der Seitendiffusion nicht bis in die Strukturmitte reicht.

Inhomogenitäten in der Schichthöhe im makroskopischen wie im mikroskopischen Maßstab können durch verschiedene Maßnahmen reduziert werden (s.a. Anhang):

Die Anwendung niedriger Stromdichten verhindert eine diffusionskontrollierte Abscheidung. Unter kinetischer Kontrolle wird die Schichtverteilung verbessert. Unterstützt wird die Vermeidung der Diffusionskontrolle durch eine höhere Elektrolytkonzentration, höhere Leitfähigkeit, höhere Temperatur, also generell durch Bedingungen, die zu einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit führen. Eine gleichmäßige Verteilung der zurückgesetzten Mikroelektroden begünstigt gleichmäßiges Schichtwachstum. Ebenso günstig wirkt sich eine geringere Auffüllung der zurückgesetzten Mikroelektroden auf die Schichtdickenverteilung aus, da die Zustände bezüglich des Stofftransportes in den zurückgesetzten Mikroelektroden weitgehend linear bleiben.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Stofftransportbedingungen an zurückgesetzten Mikroelektroden, wie sie bei der Herstellung metallischer LIGA-Mikrostrukturen durch Galvanoformung vorliegen, mit elektrochemischen Methoden untersucht und anhand der Ergebnisse beschrieben. In den Experimenten wurden die konvektiven Bedingungen und die geometrischen Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden variiert.

Mit einem neuartigen Elektrodentyp wurde der Einfluß der Konvektion auf den Stofftransport an zurückgesetzten Mikroelektroden untersucht. Dieser Elektrodentyp besteht aus einer Rotierenden Scheibenelektrode (RDE), auf deren Stirnfläche kreisförmige, zurückgesetzte Mikroelektroden auf einem Teilkreis um die Drehachse angebracht sind. Die Reduktion der komplizierten Designs, die beim LIGA-Verfahren üblich sind, auf einfache, kreisförmige Strukturen ist notwendig, um bei Rotation der Elektrode konstante hydrodynamische Bedingungen an jeder einzelnen zurückgesetzten Mikroelektrode einstellen zu können. Mit diesem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Elektrodentyp, der Rotierenden Mikrostrukturelektrode (RME), ist es möglich, Stofftransportuntersuchungen unter Variation der lateralen Abmessungen, der Strukturhöhe und den Strömungsbedingungen durchzuführen.

Diffusionsgrenzstromdichtemessungen wurden an unterschiedlich dimensionierten RME in einem Redoxelektrolyten durchgeführt. Bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit der RME wurden kleinere Diffusionsgrenzstromdichten gemessen als an einer RDE. Es stellte sich heraus, daß mit Verkleinerung der lateralen Abmessungen und einer Vergrößerung der Strukturhöhe der zurückgesetzten Mikroelektroden der Einfluß der Konvektion auf den Stofftransport reduziert wird. Die Diffusionsschichtdicken entsprechen bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten der Strukturhöhe der RME, da die Strömung nicht in die zurückgesetzten Mikroelektroden eindringt, aber am Elektrodeneingang aufgrund der Strömung Elektrolytkonzentration vorliegt. Die Diffusionsschichtdicke wird durch die Mikrostrukturierung künstlich erhöht (Kapitel 4.1.2).

In der dimensionslosen Darstellung der Ergebnisse (Abbildung 28 - Abbildung 30) sind drei Bereiche erkennbar:

Bei kleinen Reynolds-Zahlen ( $< 2$ ) ist der Stofftransport diffusionskontrolliert. Es ist kein Einfluß der Konvektion auf den Gesamttransport festzustellen. Größere Reynolds-Zahlen ( $> 2$ ) führen zu einem gemischt kontrollierten Stofftransport (Diffusion und Konvektion). Bei einer weiteren Erhöhung der Reynolds-Zahl ( $> 100$ ) geht die laminare in eine turbulente Strömung über. Turbulente Strömungsbedingungen sind ungünstig für die Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten, da keine gleichmäßigen Stofftransportbedingungen erzielt werden können, wenn die lateralen Abmessungen der zurückgesetzten Mikroelektroden variieren.

Die Stofftransportvorgänge an RME können mit dem Nusseltschen Potenzgesetz, dessen Konstanten experimentell ermittelt wurden, für den Bereich  $2 < Re < 200$  dargestellt werden:

$$Sh = 0,1 Re^{0,5 \frac{d}{h}} Sc^{\frac{1}{3}}$$



Ist die Reynolds-Zahl  $< 2$ , findet ausschließlich Diffusion als Stofftransportmechanismus in den zurückgesetzten Mikroelektroden statt. Das sind die besten Bedingungen für die Galvanoformung von mikrostrukturierten LIGA-Substraten, die aus zurückgesetzten Mikroelektroden mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen bestehen. In diesem Fall sind gleichmäßige Stofftransportbedingungen bei der Galvanoformung zu erzielen.

In chronoamperometrischen Experimenten mit RME wurde festgestellt, daß sich bei Verwendung von RME die Dauer des Cottrell-Verhaltens verlängert, da die Diffusionsschichtdicke durch die Mikrostrukturierung künstlich erhöht ist. Die Verwendung von RME, z.B. zur Bestimmung von Diffusionskonstanten, bietet also die Möglichkeit, den experimentellen Aufwand zur Messung des Strom-Zeit-Verhaltens zu verringern. Es ist in diesem Fall nicht notwendig, im Mikrosekunden- bzw. Millisekundenbereich zu messen.

In impedanzspektroskopischen Untersuchungen an RME konnte aus den Meßergebnissen ein elektrisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung des Impedanzverhaltens von zurückgesetzten Mikroelektroden bei konvektiver Diffusion ermittelt werden. Das Ersatzschaltbild besteht aus dem Elektrolytwiderstand, einem Porenwiderstand, der Doppelschichtkapazität und zwei parallelen Diffusionselementen. Mit der Berechnung der einzelnen Elemente dieses Ersatzschaltbildes ist es möglich, die Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\kappa$ , den Porenwiderstand  $R_{ID}$ , die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$ , die Diffusionskonstante  $D$  und die charakteristische Diffusionslänge  $\delta_e$  an RME zu bestimmen. Die charakteristische Diffusionslänge ist abhängig von den geometrischen Abmessungen der Mikroelektroden und der Umdrehungsgeschwindigkeit der RME (Abbildung 37). Messungen an RME mit Aspektverhältnissen der zurückgesetzten Mikroelektroden von  $\geq 2$  ergeben eine Diffusionskonstante von  $0,738 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Dieser Wert entspricht dem Wert von  $D$ , der an der RDE nach der Levich-Beziehung gemessen wurde. Ein turbulenter Übergangsbereich, dessen Einfluß auf den Stofftransport bei Aspektverhältnissen  $\geq 2$  abnimmt, schließt sich der linearen Diffusionsschicht innerhalb der zurückgesetzten Mikroelektroden an. In diesem als turbulent bezeichneten Bereich findet zusätzlich nichtlineare Diffusion statt. Bei Aspektverhältnissen  $\geq 2$  findet die Diffusion ausschließlich linear statt.

Die direkte Konzentrationsmessung innerhalb zurückgesetzter Mikroelektroden während der Nickelgalvanoformung von mikrostrukturierten Substraten konnte erfolgreich am Beispiel der pH-Wert-Messung demonstriert werden.

Zur Durchführung dieser Experimente wurde in der vorliegenden Arbeit ein zweiter Elektrodentyp entwickelt. In der strukturierten Polymerschicht dieser Elektroden befinden sich Antimonfolien von 2 bzw. 10  $\mu\text{m}$  Dicke in definierten Höhen. Diese Antimonfolien dienen als pH-Sensoren und ermöglichen die direkte Messung des pH-Wertes während der Galvanoformung und dadurch die Berechnung eines Konzentrationsprofils der Wasserstoffionen innerhalb der Diffusionsschicht.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten mit Nickel einer Limitierung unterliegt, die jedoch nicht auf die lateralen Abmessungen der Mikroelektroden zurückzuführen sind. Der limitierende Faktor ist die Strukturhöhe bzw. die Diffusionslänge, die bei Standardbedingungen bei ca. 0,5 - 1 mm liegt. Die Stromdichte muß bei der Galvanoformung von LIGA-Sub-

straten mit größeren Strukturhöhen reduziert werden, um den Einbau von Nickelhydroxid in die Nickelschichten zu vermeiden

Für die reproduzierbare Herstellung metallischer LIGA-Mikrostrukturen durch Galvanoformung kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit folgendes Fazit gezogen werden:

Die Diffusionsschichtdicke bei der Galvanoformung innerhalb des LIGA-Verfahrens wird durch die Mikrostrukturierung künstlich erhöht. Es ist nicht möglich, die Stofftransportbedingungen durch verstärkte Konvektion zu verbessern. Entweder kann die Strömung aufgrund der geringen lateralen Abmessungen nicht in die zurückgesetzten Mikroelektroden eindringen oder es entstehen inhomogene Galvanikbedingungen aufgrund unterschiedlicher lateraler Abmessungen der einzelnen Mikroelektroden.

Einheitliche Galvanikbedingungen sind daher nur mit gleichmäßigen, laminaren Strömungsbedingungen zu erzielen (Kapitel 5.1).

Eine Verringerung der Auffüllhöhe der zurückgesetzten Mikroelektroden und die Verwendung niedriger Stromdichten (kinetische Kontrolle der Abscheidung) reduzieren Inhomogenitäten in der Schichthöhe im makroskopischen und mikroskopischen Maßstab.

Die Stromdichte bei der Nickelgalvanoformung von mikrostrukturierten Substraten mit größeren Strukturhöhen ( $> \text{ca. } 450 \mu\text{m}$ ) muß kontinuierlich proportional zur Strukturhöhe gesenkt werden, um gleiche mechanische Schichteigenschaften wie bei geringeren Strukturhöhen zu erhalten (Kapitel 5.3).

## 7 Literaturverzeichnis

- AGG79 Aggarwal, J.K.; Talbot, L.  
Electro-Chemical Measurement of Mass Transfer in Semi-Cylindrical Hollows  
Int. J. Heat Mass Transfer, **22** (1979), 61
- ALK90 Alkire, R.C.; Deligianni, H.; Ju, J.-B.  
Effect of Fluid Flow on Convective Mass Transfer in Small Cavities  
J. Electrochem. Soc., **137** (1990), 818
- ATK87 Atkins, P.W.  
Physikalische Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987)
- BAC91 Bacher, W.; Bley, P.; Hein, H.; Klein, U.; Mohr, J.; Schomburg, W.K.; Schwarz, R.; Stark, W.  
Herstellung von Röntgenmasken für das LIGA-Verfahren  
KfK-Nachrichten, **23**(2-3) (1991), 76
- BAC91a Bacher, W.; Feit, K.; Harmening, M.; Michel, A.; Stark, W.; Stölting, J.  
Herstellung von Mikrostrukturen nach dem LIGA-Verfahren durch Galvanoformung und Kunststoffabformung  
KfK-Nachrichten, **23**(2-3) (1991), 84
- BAC95 Bacher, W.; Bade, K.; Leyendecker, K.; Menz, W.; Stark, W.; Thommes, A.  
Electrodeposition of Microstructures; an Important Process in Microsystem Technology  
New Trends and Approaches in Electrochemical Technologies  
Im Druck (erscheint 1995)
- BAR80 Bard, A.J.; Faulkner, L.R.  
Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications  
John Wiley & Sons, Toronto (1980)
- BEC77 Beck, T.R.  
Effect of Hydrodynamics on Pitting  
Corrosion, **33**(1) (1977), 9
- BEC86 Becker, E.W.; Ehrfeld, W.; Hagmann, P.; Maner, A.; Münchmeyer, D.  
Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofforming, and plastic molding (LIGA process)  
Microelectronic Engineering **35**(4) (1986), 35
- BLE93 Bley, P.; Menz, W.  
Aufbruch in die Mikrowelt  
Phys. Bl., **4913** (1993), 3
- BON88 Bond, A.M.; Luscombe, D.; Oldham, K.B.; Zoski, C.G.  
A Comparison of the Chronoamperometric Response at Inlaid and Recessed Disc Mikroelectrodes  
J. Electroanal. Chem., **249** (1988), 1
- BRO72 Brown, O.R.  
Diffusion Currents at a Cylindrical Wire Electrode: Simultaneous Determination of Diffusion Coefficient and Coulometric Number  
J. Electroanal. Chem., **34** (1972), 419
- CHI72 Chin, D.-T.; Litt, M.  
Mass Transfer to Point Electrodes on the Surface of a Rotating Disk  
J. Electrochem. Soc., **119**(10) (1972), 1338
- DEL93 Deligianni, H.; Romankiw, L.T.  
In situ surface pH measurement during electrolysis using rotating pH electrode  
IBM J. Res. Dev., **37**(2) (1993), 85

- DIE88 Diem, C.B.; Newman, B.; Orazem, M.E.  
The Influence of Small Machining Errors on the Primary Current Distribution at a Recessed Electrode  
J. Electrochem. Soc., **135**(10) (1988), 2524
- DIN91 Dinan, T.E.; Matlosz, M.; Landolt, D.  
Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Disk Electrode  
J. Electrochem. Soc., **138**(10) (1991), 2947
- DUK93 Dukovic, J.O.  
Current Distribution and Shape Change in Electrodeposition of Thin Films for Microelectronic Fabrication  
in: Advances in Electrochemical Science and Engineering  
Verlag Chemie (1993)
- FIS54 Fischer, H.  
Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen  
Springer Verlag (1954)
- GAL76 Galvele, J.R.  
Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals  
J. Electrochem. Soc., **123**(4) (1976), 464
- GEO94 Georgiadou, M.; Alkire, R.  
Anisotropic Chemical Pattern Etching of Copper Foil. III. Mathematical Model  
J. Electrochem. Soc., **141**(3) (1994), 679
- GER57 Gerischer, H.; Tischer, R.P.  
Zum Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung und Auflösung fester Metalle  
Z. Elektrochem., **61** (1957), 1159
- GLA89 Glab, S.; Hulanicki, A.; Edwall, G.; Ingmann, F.  
Metal-Metal Oxide and Metal Oxide Electrodes as pH Sensors  
Crit. Rev. Analytical Chemistry, **21**(1) (1989), 29
- GÖH93 Göhr, H.  
Seminar: Moderne Methoden der Impedanzspektrometrie, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, April 1993
- GRE85 Greef, R.; Peat, R.; Peter, L.M.; Pletcher, D.; Robinson, J.  
Instrumental Methods in Electrochemistry  
Ellis Horwood Limited (1985)
- HAM81 Hamann, C.H.; Vielstich, W.  
Elektrochemie II - Elektrodenprozesse, angewandte Elektrochemie  
Verlag Chemie, Weinheim (1981)
- HAM85 Hamann, C.H.; Vielstich, W.  
Elektrochemie I  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985)
- HAR88 Harsch, S.; Ehrfeld, W.; Maner, A.  
Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen großer Strukturhöhe durch Galvanoformung in Nickelsulfamatelektrolyten  
KfK-Bericht **4455** (1988)
- HEI77 Heitz, Kreisa  
Grundlagen der Technischen Elektrochemie  
Dechema-Experimentalkurs  
Verlag Chemie, Weinheim, New York (1977)
- HEI93 Heinze, J.  
Elektrochemie mit Ultramikroelektroden  
Angew. Chem., **105** (1993), 1327
- HEP82 Hepel, T.; Osteryoung, J.  
Chronoamperometric Transients at the Stationary Disk Microelectrode  
J. Phys. Chem., **86**(8) (1982), 1406

- HUM84 Hume, E.C.; Deen, W.M.; Brown, R.A.  
Mass Transfer Analysis of Electrodeposition Through Polymeric Masks  
J. Electrochem. Soc, **131**(6) (1984), 1251
- JAH73 Jahn, D.  
Hydrodynamik und Galvanotechnik  
Berichte des 8ten Kongresses der internationalen Union für Galvanotechnik und  
Oberflächenbehandlung, Forster-Verlag, Zürich (1973)
- JOS69 Jost, W.  
Diffusion in Solids, Liquids, Gases  
Academic Press Inc., New York (1969)
- JUH93 Juhasz, N.M.; Deen, W.M.  
Electrochemical Measurement of Mass Transfer at Surfaces with Discrete Reactive  
Areas  
AIChE, **39**(10) (1993), 1708
- KAR74 Kardos, O.  
Current Distribution on Microprofiles  
Plating, **2** (1974), 129
- KIW94 Kiwitt, J.  
Untersuchungen zum Einfluß dielektrischer Blenden bei der galvanischen Abscheidung  
von Mikrostrukturen.  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- KNÖ70 Knödler, A.; Neugebohren, K.W.  
pH-Änderungen in der kathodischen Diffusionsschicht einer Nickelelektrode  
Metalloberfläche, **24**(3) (1970), 78
- LEV62 Levich, V.G.  
Physiochemical Hydrodynamics  
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1962)
- LEY94 Leyendecker, K.; Bacher, W.; Stark, W.; Thommes, A.  
New Microelectrodes for the Investigation of the Electroforming of LIGA Microstructures  
Electrochim. Acta, **39**(8/9) (1994), 1139
- LIN94 Lindgaard, A.  
Stofftransportuntersuchungen in zurückgesetzten Mikroelektroden mit der Methode der  
Finiten Elemente  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- MAC87 Macdonald, J.R., Hrsg.  
Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems  
John Wiley & Sons, New York (1987)
- MAN91 Mansfeld, F.; Lorenz, W.J.  
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Application in Corrosion Science and  
Technology  
in: Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes  
Varma, R.; Selman, J.R. (Hrsg.)  
John Wiley & Sons, Inc., New York (1991)
- MAS93 Masuko, N.; Tsuda, T.  
Future Perspectives in Electrochemical Processing and Technology  
aus: New Trends and Approaches in Electrochemical Technology, Vol. 1  
Matsuko, N.; Osaka, T.; Fukunaka, G. (Hrsg.)  
Verlag Chemie (1993)
- MAU63 Maull, D.J.; East, L.F.  
Three-Dimensional Flow in Cavities  
J. Fluid Mechanics, **16** (1963), 620

- MEH92 Mehdi-zadeh, S.; Dukovic, J.O.; Andricacos, P.C.; Romankiw, L.T.  
The Influence of Lithographic Patterning on Current Distribution: A Model For  
Microfabrication by Electrodeposition  
J. Electrochem. Soc, **139**(1) (1992), 78
- MEH93 Mehdi-zadeh, S.; Dukovic, J.O.; Andricacos, P.C.; Romankiw, L.T.; Cheh, H.Y.  
The Influence of Lithographic Patterning on Current Distribution in Electrodeposition:  
Experimental Study and Mass Transfer Effects  
J. Electrochem. Soc, **140**(12) (1993), 3497
- MEN93 Menz, W.  
Die LIGA-Technik und ihr Potential für die industrielle Anwendung  
KfK-Bericht **5238** (1993), 19
- MEN93a Menz, W.; Bley, P.  
Mikrosystemtechnik für Ingenieure  
VCH, Weinheim (1993)
- MIL80 Milazzo, G.  
Elektrochemie I, Grundlagen und Anwendungen  
Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Stuttgart (1980)
- NIC64 Galvanisches Vernickeln in Sulfamatbädern  
Nickel-Informationsbüro GmbH, Düsseldorf (1964)
- OCC92 Occhialini, J.M.; Higdon, J.J.L.  
Convective Mass Transport from Rectangular Cavities in Viscous Flow  
J. Electrochem. Soc., **139**(10) (1992), 2845
- PUI91 Puipe, J.Cl.  
Galvanotechnik: Abscheidungsmechanismus und Überzugseigenschaften  
Metalloberfläche, **45** (1991), 103
- REI68 Reiman, T.C.; Sabersky, R.H.  
Laminar Flow over Rectangular Cavities  
Int. J. Heat Mass Transfer, **11** (1968), 1083
- SCH68 Scheller, F.; Müller, S.; Landsberg, R.; Spitzer, H.-J.  
Gesetzmäßigkeit für den Diffusionsgrenzstrom an teilweise blockierten Modellelektroden  
J. Electroanal. Chem., **19** (1968), 187
- SEL78 Selman, R.J.; Tobias, C.W.  
Mass Transfer Measurements by the Limiting Current Technique  
in: Advances in Chemical Engineering  
Academic Press, New York, London (1978)
- SHI90 Shin, C.B.; Economou, D.J.  
Mass Transfer by Natural and Forced Convection in Open Cavities  
Int. J. Heat Mass Transfer, **33**(10) (1990), 2191
- SIL94 Silva, C.R.S.; Barcia, O.E.; Mattos, O.R.; Deslois, C.  
Partially Blocked Surface Studied by the Electrohydrodynamic Impedance  
J. Electroanal. Chem., **365** (1994), 133
- STÖ89 Stölting, J.; Maner, A.  
Analytik von Nickelsulfamatbädern durch Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie  
HPLC  
Metalloberfläche, **43** (1989), 161
- STÖ94 Stölting, J.; Maurer, K.; Bacher, W.  
Flüssigchromatographische und polarographische Bestimmung der Badkomponenten  
eines sulfidischen Goldelektrolyten  
Metalloberfläche, **48**(3) (1994), 172
- THO93 Thommes, A.; Stark, W.; Leyendecker, K.; Bacher, W.; Liebscher, H.; Jakob, Ch.  
LIGA-Microstructures from a NiFe-Alloy: Preparation by Electroforming and their  
Magnetic Properties  
The Electrochem. Soc. 184th Meeting, 10. - 15. Oktober 1993, New Orleans, Louisiana.  
Proc. Symp. Magnetic Materials, Processes and Devices, **94**(6) (1994), 89

- THO94 Thommes, A.  
Die galvanische Abscheidung von Eisen-Nickel in LIGA-Mikrostrukturen  
Dissertation, Universität Karlsruhe (1994)
- TOW66 Townes, H.W.; Sabersky, R.H.  
Experiments on the Flow over a Rough Surface  
Int. J. Heat Mass Transfer, **9** (1966), 729
- WES91 West, A.C.; Matlosz, M.; Landolt, D.  
Normalized and Average Current Distributions on Unevenly Spaced Patterns  
J. Electrochem. Soc., **138**(3) (1991), 728
- WES91a West, A.C.; Newman, J.  
Current Distribution on Recessed Electrodes  
J. Electrochem. Soc., **138**(6) (1991), 1620

## 8 Liste der Symbole und Abkürzungen

$\rho$	Dichte [ $\text{gcm}^{-3}$ ]
$\nu$	kinematische Viskosität [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]
$\omega$	Kreisfrequenz ( $2\pi f$ ) [ $\text{s}^{-1}$ ]
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit (Rotation) ( $= 2\pi \frac{\text{UpM}}{60}$ ) [ $\text{s}^{-1}$ ]
$\varphi$	Phasenverschiebung [ $^\circ$ ]
$\kappa$	spezifische Leitfähigkeit [ $\text{mS/cm}$ ]
$\tau$	Transitionszeit [s]
$\eta$	Überspannung [mV]
$\eta_{\text{ct}}$	Durchtrittsüberspannung [mV]
$\eta_{\text{D}}$	Diffusionsüberspannung [mV]
$\eta_{\text{K}}$	Konzentrationsüberspannung [mV]
$\eta_{\text{Kr}}$	Kristallisationsüberspannung [mV]
$\delta_{\text{N}}$	Nernstsche Diffusionsschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]
$\delta_{\text{=}}$	Diffusionsschichtdicke im Wechselstromfall [ $\mu\text{m}$ ]
$\delta_{\text{r}}$	Diffusionsschichtdicke, abgeschätzt anhand chronoamperometrischer Experimente [ $\mu\text{m}$ ]
$\eta_{\text{R}}$	Reaktionsüberspannung [mV]
A	Fläche [ $\text{cm}^2$ ]
a	Radius einer Mikroelektrode [ $\mu\text{m}$ ]
AE	Arbeitselektrode
$a^i$	Aktivität einer Spezies i (in verdünnten Lösungen ist $a = c$ ) [mol/l]
$c_{\infty}^i$	Elektrolytkonzentration einer Spezies i [mol/l]
$c_0$	Konzentration an der Electrodenoberfläche [mol/l]
$C_{\text{dl}}$	Doppelschichtkapazität [F]
D	Diffusionskonstante [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
d	Durchmesser einer Mikroscheibenelektrode ( $d = 2 a$ ) [ $\mu\text{m}$ ]
E	Elektrodenpotential [mV]
$E^0$	Normal- oder Standardpotential [mV]



$E_G$	Gleichgewichtspotential [mV]
$F$	Faraday-Konstante [96484 As/mol]
$f$	Frequenz in Hz [ $s^{-1}$ ]
GE	Gegenelektrode
$h$	Strukturhöhe, Elektrodenhöhe oder Maß der Zurücksetzung einer Mikroelektrode [ $\mu\text{m}$ ]
$i$	Stromdichte ( $I/A$ ) [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
$I$	Zellstrom [mA]
$I(t)$	Wechselstrom bzw. zeitabhängiger Strom [mA]
$i(t)$	Wechselstromdichte bzw. zeitabhängige Stromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]
$i_0$	Austauschstromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]
$I_A$	Stromamplitude [mA]
$I_{\text{grenz}}$	Diffusionsgrenzstrom [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
$i_{\text{grenz}}$	Diffusionsgrenzstromdichte [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
$\text{Im}(Z)$	Imaginärteil der Impedanz [ $\Omega$ ]
$ Z $	Betrag der Impedanz [ $\Omega$ ]
$n$	Anzahl der Elektronen
pH	pH-Wert
Q	Impedanzelement mit konstanter Phase
$R$	allg. Gaskonstante [ $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]
$R$	Realer Widerstand [ $\Omega$ ]
$R_\infty$	Elektrolytwiderstand [ $\Omega$ ]
$R_{\text{ct}}$	Durchtrittswiderstand [ $\Omega$ ]
RE	Referenzelektrode
$\text{Re}(Z)$	Realteil der Impedanz [ $\Omega$ ]
$R_{\text{ID}}$	Porenwiderstand (lineare Diffusion) [ $\Omega$ ]
$R_{\text{nID}}$	Widerstand an einer planen Mikroelektrode (nichtlineare Diffusion) [ $\Omega$ ]
$T$	abs. Temperatur [K]
$t$	Zeit [s]
$U$	Spannung [mV]
$u$	Strömungsgeschwindigkeit [ $\text{cm s}^{-1}$ ]

$U(t)$  Wechselspannung bzw. zeitabhängige Spannung [mV]

$U_A$  Spannungsamplitude [mV]

$U_{pM}$  Umdrehungen pro Minute der Arbeitselektrode [ $\text{Min}^{-1}$ ]

## Anhang

### Modellvorstellungen zur Galvanoformung mikrostrukturierter Substrate aus der Literatur

#### Übersicht

Die Galvanoformung von mikrostrukturierten Substraten wird vor allem in der Elektronikindustrie (Löt- und Bondpads), Leiterplattenherstellung und Magnetkopffertigung eingesetzt.

Der wohl umfangreichste Literaturüberblick neueren Datums wird von John O. Dukovic [DUK93] gegeben. Aufgrund der Komplexität der Thematik führt Dukovic eine Gliederung nach folgenden Schwerpunkten ein:

- Stromlinienverteilung bzw. Schichtdickenverteilung
  - bezogen auf das gesamte mikrostrukturierte Substrat
  - bezogen auf eine zurückgesetzte Elektrode
- Strömung bzw. Stofftransport an zurückgesetzten Elektroden
- Artverwandte Themen; z.B. Strömung an rauen Oberflächen, Loch- und Spaltkorrosion oder die Galvanik von Sacklöchern ohne leitende Seitenwände in der Leiterplattenfertigung. Es bestehen ebenfalls Parallelen zwischen Mikrostreufähigkeit bzw. Einebnung und der Mikrogalvanoformung [HUM84, KAR74].

Die Schichtdickenverteilung wird von der Verteilung der lokalen Stromdichten bestimmt. Dabei ist je nach Einfluß der dominierenden Größen zwischen primärer (Beeinflussung nur durch den Ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten und die Geometrie), sekundärer (Einfluß der Reaktionskinetik) und tertiärer (zusätzliche Hemmung durch Konzentrationsunterschiede, Stofftransport) Stromdichteverteilung zu unterscheiden.

Diese oben aufgeführte Gliederung wird nachfolgend übernommen, um die wichtigsten Arbeiten zu den einzelnen Schwerpunkten zusammenzufassen.

#### Stromlinienverteilung/Schichtdickenverteilung bezogen auf das gesamte mikrostrukturierte Substrat:

Nach [MEH92] wird dieses Phänomen als „aktiver Flächendichte Effekt“ („active-area density effect“ bezeichnet. Die Autoren beobachteten, daß die Resistverteilung auf mikrostrukturierten Substraten einen Einfluß auf die Stromdichteverteilung ausübt; und zwar derart, daß an Stellen mit hoher Resistdichte höhere lokale Stromdichten auftreten und somit die Metallschicht schneller aufwächst. Ein auf der sekundären Stromdichteverteilung basierendes Modell wird vorgestellt, das mit Hilfe der Boundary-Element-Methode (BEM) den Einfluß des Lithographiemusters auf die lokale Stromdichteverteilung an den aktiven Zentren vorhersagt.

#### Stromlinienverteilung bzw. Schichtdickenverteilung bezogen auf eine zurückgesetzte Elektrode:

Der Einfluß von Herstellungsfehlern auf die primäre Stromverteilung an zurückgesetzten Mikroelektroden wird in [DIE88] untersucht. Als Herstellungsfehler werden die Strukturhöhe bzw. der Winkel zwischen Elektrode und isolierender Wand definiert und unter deren Einfluß die primäre Stromverteilung berechnet. Kinetische- und Stofftransporthemmungen führen zu einer homogenen Stromverteilung, so daß die primäre Stromdichteverteilung den „worst case“ ergibt.

In [WES91a] wird ebenfalls die primäre Stromverteilung an zurückgesetzten Elektroden theoretisch untersucht. Das vorgestellte Modell ist nur für kleine Aspektverhältnisse gültig.

Ein Modell zur Bestimmung des Schichtwachstums bzw. der Schichtdickenverteilung innerhalb zurückgesetzter Mikroelektroden wurde in [HUM84] unter Berücksichtigung der tertiären Stromverteilung entwickelt. Konzentrationsüberspannung, Durchtrittsüberspannung und konvektive Diffusion des elektrochemischen Systems fließen in die Modellgleichungen mit ein.

In [DUK93] wird ebenso die Stromdichteverteilung und das resultierende Schichtwachstum in einzelnen zurückgesetzten Mikroelektroden numerisch simuliert. Die durch die Geometrie beeinflusste Diffusion der Metallionen und eines Inhibitors als einebnendem Zusatz im Galvanikelektrolyten werden berücksichtigt.

#### Strömung und Stofftransport in Spalten und an rauhen Oberflächen:

Occhialini et. al. [OCC92] untersuchen numerisch den Einfluß etwa des Aspektverhältnisses (0,25-1) auf den Stoffstrom und die Geschwindigkeitsverteilung. Konvektion und Diffusion werden zuerst einzeln, anschließend kombiniert betrachtet.

Ältere Arbeiten beschäftigen sich mit der Strömung über rauhen Oberflächen bzw. Oberflächen mit rechteckigen Gräben als Modellsystem für künstliche Rauigkeit [TOW66, MAU63, REI68]. In Strömungszellen werden die Gräben überströmt und die entstehenden Fließmuster in situ beobachtet und aufgezeichnet.

#### Einfluß der Strömung beim elektrochemischen Ätzen:

Die zeitabhängigen Stofftransportbedingungen, beeinflusst durch natürliche und erzwungene Konvektion, werden mit einer Finite-Elemente-Methode in [SHI90] untersucht. Es soll das elektrochemische Ätzen dünner Schichten simuliert werden, wie es bei der Fertigung im Bereich der Mikroelektronik angewendet wird. Im Gegensatz zur Galvanoformung von zurückgesetzten Mikroelektroden vergrößert sich beim Ätzen das Aspektverhältnis bzw. die Strukturhöhe ständig. Am Grabengrund wird das Ätzmittel mit Metallionen aufkonzentriert. Die Folge davon ist eine Abnahme der Ätzgeschwindigkeit.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung des chemischen Ätzens von Kupfer wird in [GEO94] vorgestellt. In das Modell sind laminare Strömung, Diffusion, Migration und die elektrochemischen Reaktionen integriert. Aspektverhältnisse von 0,2 und 1 wurden untersucht. Die Berechnung des Strömungsfeldes bestätigt die Existenz von Turbulenzen, welche den Stofftransport verbessern, wodurch die Ätzrate lokal durch Austausch der gesättigten Ätzlösung verstärkt wird. Zwei Wirbel bilden sich in den Ecken bei einem Aspektverhältnis von 0,2, ein großer Wirbel bei einem Aspektverhältnis von 1. Die ungleichmäßige Ätzrate kann bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ausgeglichen werden.

Der Einfluß der Konvektion beim Ätzen von Feinstleitern auf Leiterplatten wird in [ALK90] untersucht. Das Aspektverhältnis wird zwischen 0,1 und 2 variiert. Ergebnisse von Simulationen werden mit praktischen Grenzstromdichtemessungen an zurückgesetzten Streifenelektroden verglichen. Es wurden 2,6 % bzw. 14 % Abweichung zwischen Simulation und praktischem Experiment bei Aspektverhält-

nissen von 1 bzw. 0,2 beobachtet. Das Auftreten eines Wirbels in der Mitte oder zweier Wirbel in je einer Ecke einer zurückgesetzten Elektrode bei Aspektverhältnissen von 1 bzw. 0,2 wurde bestätigt.

Eine ungleichmäßige Verteilung der aktiven Flächen beim elektrochemischen Ätzen simulieren West et.al. [WES91] mit zwei auf der primären Stromverteilung, ohne Berücksichtigung von Konvektion, basierenden Modellen. Die Ergebnisse werden mit praktischen Untersuchungen verglichen.

Untersuchung des Stofftransports mit elektrochemischen Methoden, z.B. Messung des Diffusionsgrenzstromes:

Strömung und Stromverteilung werden in [DIN91] mit einer Rotierenden Scheibenelektrode mit zurückgesetzter, mittig angeordneter aktiver Fläche untersucht und mit einer ebenen Elektrode verglichen. Die gemessenen Grenzströme sind proportional zu der Wurzel der Winkelgeschwindigkeit und umgekehrt proportional zum Aspektverhältnis der zurückgesetzten Elektroden.

Ein Strömungskanal wird in [AGG79] verwendet, um die Stofftransportbedingungen an halbkugelförmigen, zurückgesetzten Mikroelektroden zu untersuchen. Der Strömungskanal gewährleistet durch eine lange Einlaufstrecke eine makroskopische laminare Strömung über der Elektrode. Diffusionsgrenzströme werden unter Variation der Strömungsbedingungen und dem Durchmesser der Halbkugel ermittelt.

Den Effekt der Konvektion auf die Lochkorrosion bestimmt T. Beck [BEC77] durch Diffusionsgrenzstrommessungen an Gräben mit einem leitenden Boden und nichtleitenden Seitenwänden. Diese Gräben befinden sich ebenfalls in einem Strömungskanal.

Galvele [GAL76] entwickelt ein Modell, mit dem die Konzentrationen der Korrosionsprodukte in Abhängigkeit von der Lochtiefe ermittelt werden können. Das Modell ermöglicht weiterhin die Errechnung des Korrosionsstroms, also der Korrosionsgeschwindigkeit. Mit den Ergebnissen wird die Einleitung von Lochkorrosion an passiven Materialien erklärt.

### **Folgerungen für die Mikrogalvanoformung**

Der Großteil der im vorigen Abschnitt zitierten Arbeiten basiert auf rechnerischen Simulationen. Bezüglich der Strom- bzw. Schichtdickenverteilung auf dem gesamten Substrat oder in einer zurückgesetzten Mikroelektrode könnte ein Vergleich mit dem Experiment relativ einfach durchgeführt werden. Mikrostrukturierte Substrate werden entsprechend den Parametern bei der Simulation (Konvektion, Strukturierung) galvanisiert. Die Schichthöhe kann z.B. mit dem Mikroskop oder durch Profilometrie gemessen und mit den Simulationen verglichen werden.

Makroskopische Verteilung, bezogen auf das gesamte mikrostrukturierte Substrat:

Die „aktive Flächendichte“  $a$  auf einem mikrostrukturierten Substrat kann als dimensionslose Größe mit aktiver Fläche geteilt durch makroskopische Gesamtfläche ( $A_{\text{akt}}/A_{\text{ges}}$ ) definiert werden. Für eine nicht strukturierte Elektrode ergibt sich  $a = 1$ . Für  $a = 0,9$  bzw.  $0,1$  sind 10 % bzw. 90 % der Fläche mit Resist bedeckt. Bei ungleichmäßiger Bedeckung des Substrats mit Resist ist  $a$  eine Funktion des

Ortes. Kleine lokale  $a$  führen zu höher aufwachsenden Metallschichten, wie in [MEH92] unter Berücksichtigung der sekundären Stromverteilung ermittelt wurde.

Inhomogenitäten in der Schichthöhe über ein mikrostrukturiertes Substrat können folgendermaßen vermieden bzw. reduziert werden:

- Verwendung niedriger Stromdichten
- Elektrolyte mit hoher Leitfähigkeit
- Tafelsteigung der Stromdichte-Potential-Kurve groß
- gleichmäßige Verteilung aktiver Stellen auf dem Substrat, d.h. eine homogene aktive Flächendichte  $a$
- Verwendung von leitenden Hilfelektroden, sogenannten „dummy areas“, auf dem Substrat

Die Galvanoformung einer mit Photolithographie strukturierten Elektrode kann bezüglich des Stofftransportes durch Diffusion mit der galvanischen Beschichtung einer mikroprofilierten Elektrodenoberfläche, also einer Oberfläche mit einer Rauigkeit kleiner als die Diffusionsschichtdicke verglichen werden [HUM84]. Die hier auftretenden Effekte, auch Mikrostreufähigkeit genannt, sind unabhängig von Ohmschen Einflüssen, im Gegensatz zum Phänomen der Metallverteilung über ein gesamtes Substrat (Makrostreufähigkeit). Die Variation der Stromdichte innerhalb eines Mikroprofils ist in erster Linie nur vom Stofftransport des abzuscheidenden Ions abhängig.

#### Verteilung innerhalb einer zurückgesetzten Mikroelektrode:

Die Schichtverteilung innerhalb einer zurückgesetzten Mikroelektrode kann dadurch verbessert werden, daß der Abscheidungsprozess unter kinetischer Kontrolle geführt wird, d.h. Stofftransporteffekte vernachlässigbar sind. Die Reduzierung der Stromdichte von 50 % auf 25 % bezogen auf die Diffusionsgrenzstromdichte hat eine Verbesserung der Schichtverteilung Rand zu Mitte von 5 % auf 1,3 % bei einem Auffüllgrad von 90 % der zurückgesetzten Mikroelektrode zur Folge [DUK93]. Stromdichten bis zu 40 % der Diffusionsgrenzstromdichte führen zu vernachlässigbaren Schichtdickenunterschieden.

Die Geometrie beeinflusst ebenfalls die Schichtverteilung von Rand zur Mitte der zurückgesetzten Mikroelektrode. Die Frage „wie weit muß eine Mikroelektrode zurückgesetzt sein, um gleichmäßige Stromverteilung zu erhalten“ wird in [DIE88] damit beantwortet, daß bis zu einem Aspektverhältnis von 1 die primäre Stromverteilung gleichmäßig ist. Generell wird die Schichtverteilung verbessert, wenn der Auffüllgrad geringer ist, da die zu Beginn gleichmäßige Schichtverteilung im Zuge des Galvanikprozesses bei Erreichen der Resistoberkante laufend ungleichmäßiger wird. Der Schichtdickenunterschied von Rand zu Mitte verdoppelt sich nach den Simulationsergebnissen von Hume [HUM84] bei Erhöhung der Auffüllung von 35 % auf 70 %. Kleinere laterale Abmessungen begünstigen ebenfalls eine gleichmäßige Schichtverteilung.

Einebnen, die diffusionskontrolliert an die Elektrodenoberfläche transportiert werden, verschlechtern im Gegensatz zu makroskopischen Substraten die Schichtverteilung [DUK93]; zumindestens kann die Konzentration des Einebners als weiterer, beeinflussender Parameter gesehen werden. Der Grund liegt darin, daß an den Rändern der zurückgesetzten Mikroelektroden bei hohen Auffüllgraden zusätzlich neben linearer Diffusion durch Seitendiffusion ein beschleunigter Transport von Einebner zu

einer Inhibition der Abscheidung führt. Übliche Ausbildungen von Randüberhöhungen beim Übergalvanisieren werden invertiert, es entsteht ein Buckel in der Strukturmitte.

Schichtdickenunterschiede innerhalb einer einzelnen zurückgesetzten Mikroelektrode lassen sich somit folgendermaßen vermeiden:

- kinetische Kontrolle der Abscheidung, dies wird erreicht durch:
  - niedrige Austauschstromdichte
  - verbesserte Konvektion
  - Galvanisierstromdichte kleiner als 40 % von Diffusionsgrenzstromdichte und hohe Diffusionsgeschwindigkeit, dies wird erreicht durch:
    - höhere Elektrolyttemperatur
    - höhere Ionenkonzentration
    - Verwendung von vollständig dissoziierenden Metallsalzen
    - wiederum verbesserte Konvektion
- geringere Auffüllung der zurückgesetzten Mikroelektroden
- kleinere laterale Abmessungen