

# Untersuchungen zum Nanoprägen als Fertigungsverfahren für fluidische Mikro-Nano-Systeme

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

an der Fakultät für Maschinenbau der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Arne Schleunitz

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2009

Hauptreferent: Prof. Dr. Volker Saile

1. Korreferent: Prof. Dr. Dr. h.c. Wolfgang Eberhardt

2. Korreferent: PD Dr. Andreas Guber



---

*They always say time changes things, but you actually have to change them yourself.*

Andy Warhol





# Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Anwenderzentrum für Mikrotechnik (AZM) des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie (HZB, früher BESSY - Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) in enger Kooperation mit dem Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK).

Mein besonderer Dank gilt daher Herrn Prof. Dr. Volker Saile (IMT) und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Eberhardt (HZB), die den Doktorandenaustausch der beiden Institute auf dem Gebiet der Mikrotechnologie initiiert haben. Diese gemeinsame Idee ermöglichte mir im Laufe meiner Promotionsarbeit die besonderen Vorzüge beider Forschungseinrichtungen zu nutzen und für meine Untersuchungen einzusetzen. Beiden Professoren danke ich für die Schaffung dieser einmaligen Situation, aber auch für ihre Betreuung meiner Arbeit sowie die Übernahme des Haupt- und Korreferats.

Herrn Dr. Andreas Guber (IMT) danke ich für die Übernahme des zweiten Korreferats sowie für die organisatorische und fachliche Unterstützung während meiner mehrwöchigen Aufenthalte am IMT.

Den Mitarbeitern des AZM verdanke ich die Möglichkeit, mich in der Zeit meiner Promotionsarbeit fachlich aber auch persönlich weiterentwickelt zu haben. Meine Forschungsarbeiten wären ohne ihren Rat und ihre Unterstützungen im vorgegebenen zeitlichen Rahmen nicht möglich gewesen. Mein herzlicher Dank gilt insbesondere Herrn Dr. Bernd Löchel, Herrn Dr. Josef Kouba, Herrn Dipl.-Ing. Ivo Rudolph, Herrn Dr. Olaf Mertsch, Herrn Dr. Alexander Firsov, Herrn Dr. Daniel Schondelmaier, Herrn Dr. Marcus Lörgen und Herrn Oliver Kutz.

Für den für mich sehr wertvollen und lehrreichen Aufenthalt am Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD) danke ich Herrn Dr. Jost Götttert, Herrn Dr. Proyag Datta, Herrn Dr. Varshni Singh sowie Herrn Dipl.-Ing. Christian Beuerle.

Mein Dank gilt des Weiteren Herrn Dr. Stefan Giselsbrecht und Frau Dipl. Phys. Martina Reinhardt vom Institut für Biologische Grenzflächen (IBG) des FZK sowie Herrn Dr. Roman Truckenmüller vom Institute for Biomedical Technology (BMTI) der Universität

---

Twente für die bis heute anhaltenden Kooperationen auf dem Gebiet des Mikrothermoformens.

Bei Frau Dr. Kristin Mandisloh möchte ich mich für die Zusammenarbeiten während der mehrfachen Aufenthalte am IMT und dem damit einhergehenden Austausch bedanken. Die Untersuchungen am Optikstrahlrohr bei BESSY II wären ohne die Hilfe von Frau Dr. Antje Vollmer und Frau Heike Löchel nicht möglich gewesen. Auch ihnen gilt mein herzlicher Dank für die Hilfestellung und Unterstützung.

# Kurzfassung

Um die Funktionalität der Mikrosystemtechnik durch die Integration von Submikrometer- und Nanometerstrukturen in sogenannte Mikro-Nano-Systeme erweitern zu können, müssen industriekompatible Produktionstechnologien entwickelt werden, die eine Strukturierung im Mikro- und Nanometerbereich für ein breites Nutzerspektrum ermöglichen und für eine Fertigung von mikro- und nanostrukturierten Komponenten auch im industriellen Einsatz in Frage kommen.

Die Intention der vorliegenden Arbeit ist es, für diese technologische Aufgabenstellung einen möglichen Lösungsansatz durch Untersuchungen zum Nanoprägen als ein für die Nanostrukturierung von Kunststoffen adaptiertes Heißprägeverfahren weiterzuentwickeln und den enormen Nutzen des Verfahrens für die Fertigung fluidischer Mikro-Nano-Systeme durch Applikationsbeispiele aus dem Bereich der *Life-Sciences* zu veranschaulichen.

Da die Eignung des Nanoprägens als leicht zugängliche Produktionstechnologie für die Mikro- und Nanofertigung auch von der Verfügbarkeit geeigneter Prägewerkzeuge abhängt, werden verschiedene Vorgehensweisen für die Werkzeugfertigung aufgezeigt, mit deren Hilfe sich Auflösungsgrenzen der konventionellen Werkzeugfertigung überwinden lassen. Unterschiedliche Technologieansätze ermöglichen dabei die Werkzeugfertigung nach verschiedenen Aspekten hinsichtlich Präzision, Material, Beständigkeit und Kosteneffizienz.

Um ein technologisches Grundlagenverständnis für das Nanoprägen zu schaffen und verfahrensspezifische Zusammenhänge für die Herstellung nanoskaliger Polymerstrukturen aufzeigen zu können, wird ein spezielles Prägewerkzeug aus Silizium angefertigt, das in PMMA-Foliensubstrate unterschiedlicher Dicke und variierendem Molekulargewicht abgeformt wird. Der strukturelle Aufbau des Werkzeuges sowie die Form und Größe der Werkzeugstrukturen ist dabei so ausgelegt, dass verschiedene Faktoren erfasst werden können, die beim Prägen einen Einfluss auf die Strukturübertragung im Submikrometer- und Nanometerbereich haben.

Darüber hinaus wird durch die Fertigung verschiedener fluidischer Demonstratorstrukturen das technologische Potential des Nanoprägens für neue Applikationsumgebungen

herausgearbeitet. Die Untersuchungen gliedern sich in zwei thematische Schwerpunkte, wodurch in dieser Arbeit zwischen einer direkten Anwendung (Nanokanäle, Nanosäulen etc.) und einer indirekten Anwendung (Oberflächenfunktionalisierung) der geprägten Strukturen differenziert wird. Die vereinfachten Möglichkeiten der Systemintegration durch die vorgestellte Kombination des Nanoprägens mit anderen Technologien demonstrieren dabei den enormen Nutzen des Verfahrens für die zukünftige Herstellung rein kunststoffbasierter fluidischer Mikro-Nano-Systeme.

# Abstract

## Investigations of Nanoembossing as a Fabrication Technique for Fluidic Micro-Nano-Systems

The functionality of Microsystems is significantly enhanced when combining sub-micron and nanometer scale structures in an effort to build advanced micro-nano-systems. A major challenge for cost-effective manufacturing of micro- and nanostructures is the development of replication techniques suitable for research level investigation and also easily transferable to economically scale-up production.

The aim of this thesis is to adapt the hot embossing process, which is well-established in academia and industry for micrometer size structures, to the requirements of nanometer scale molding. For this purpose the nano-embossing technique needs to be further improved to reliably enable nanopatterning of polymer materials. In this thesis the significant benefits achieved by the nano-embossing process are demonstrated through the fabrication of microfluidic chips with additional nanometer features used for life-science applications.

Nano-embossing strongly relies on the easy and precise fabrication of micro- and nano-structured molding tools. As part of this thesis, different strategies are explored aimed at overcoming the resolution limits of conventional mold fabrication and allowing the structuring of suitable micro-nano molds. Approaching the mold manufacturing with alternative procedures results in molding tools with different characteristics concerning precision, material, reliability, and cost efficiency and offer potential users a variety of options to best meet their application needs.

In an effort to improve the fundamental technological know-how and to reveal basic rheological effects correlated to nano-embossing procedures, systematic investigations of the influence of substrate thickness as well as molecular weight of polymer material on the fabrication of nano-scale polymer structures have been successfully conducted using a dedicated test mold. Features of this test mold allow to determining a variety of process parameters impacting the quality and performance of hot embossing at the sub-micron

and nanometer scale.

Potential use of the nano-embossing procedure is illustrated by replicating a number of fluidic structures with micro- and nanometer dimensions suitable for advanced BioMEMS/BioNEMS applications. The focus of the investigation addresses both, direct (nanochannels, nanopillars and similar) and indirect applications (modified nanosurfaces) fabricated by nano-embossing. The aspect of system integration is addressed by employing nanoembossed substrates in other advanced microfabrication techniques in order to demonstrate the possibility to manufacture all-polymer based fluidic micro-nano-systems.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Technologischer Hintergrund</b>	<b>5</b>
<b>3 Grundlagen der Abformtechnologie</b>	<b>11</b>
3.1 Polymermaterialien für den Heißprägeprozess . . . . .	11
3.1.1 Klassifizierung der Polymere für den Heißprägeprozess . . . . .	11
3.1.2 Beschreibung der Polymerschmelze . . . . .	12
3.1.3 Viskoelastisches und strukturviskoses Verhalten . . . . .	13
3.1.4 Molekulargewicht und Molekülmassenverteilung . . . . .	15
3.1.5 Polymethylmethacrylat - PMMA . . . . .	17
3.2 Beschreibung des Heißprägeverfahrens . . . . .	18
3.2.1 Beschreibung des Heißprägeprozesses . . . . .	18
3.2.2 Der Schmelzendruck beim Abformen . . . . .	20
3.2.3 Die Befüllung der Werkzeugkavitäten . . . . .	23
3.3 Technische Eigenschaften der Heißprägeanlage . . . . .	24
<b>4 Herstellung mikro- und nanostrukturierter Prägwerkzeuge</b>	<b>27</b>
4.1 Herstellung von Prägwerkzeugen aus Silizium . . . . .	28
4.2 Herstellung von Prägwerkzeugen aus Nickel . . . . .	32
4.2.1 Nanogalvanische Abformung von Silizium-Urformen . . . . .	32
4.2.2 Nanogalvanische Abformung von PMMA-Formen . . . . .	38
4.3 Vergleich der Fertigungsstrategien . . . . .	40
4.4 Antihafbeschichtung für die Prägwerkzeuge . . . . .	42

<b>5</b>	<b>Herstellung von Nanostrukturen durch Replikation</b>	<b>49</b>
5.1	Adaptierung des Anlagenaufbaus . . . . .	49
5.2	Fertigung eines siliziumbasierten Testwerkzeuges . . . . .	51
5.3	Untersuchungen zum Einfluss des Schmelzendrucks . . . . .	53
5.3.1	Replikation in dicke Foliensubstrate . . . . .	53
5.3.2	Replikation in dünne Foliensubstrate . . . . .	56
5.4	Untersuchungen zum Einfluss des Molekulargewichts . . . . .	59
5.4.1	Molekulargewichtsanalyse der eingesetzten PMMA-Sorten . . . . .	59
5.4.2	Replikation in PMMA mit unterschiedlichen Molekulargewichten . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Applikationsbeispiele für fluidische Mikro-Nano-Systeme</b>	<b>65</b>
6.1	Mikro- und nanofluidische Strukturen in PMMA . . . . .	66
6.2	Mikro- und nanostrukturierte Oberflächen in PC . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Ergebnisdiskussion</b>	<b>81</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>85</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>91</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>93</b>
	<b>Formelzeichen</b>	<b>97</b>
	<b>Abkürzungen</b>	<b>99</b>
	<b>Anhang</b>	<b>101</b>
A	Beschreibung der Elektronenstrahlolithographie (EBL) . . . . .	101
B	Beschreibung des reaktiven Ionen-Ätzens (RIE) . . . . .	107
C	Beschreibung der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) . . . . .	110
D	Beschreibung des mikrotechnischen Thermoformens . . . . .	111
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>123</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Für die Herstellung mikroelektronischer Bauteile und Komponenten wurden in der Vergangenheit zahlreiche Fertigungstechnologien und Prozesse entwickelt. Vor allem in den letzten beiden Jahrzehnten haben sich diese Verfahren einem weitaus breiteren Anwendungsspektrum geöffnet und bilden heute die Grundlage der Mikrofertigungstechnologien für die Herstellung miniaturisierter Systemlösungen. Mikrosysteme oder auch *micro-electro-mechanical systems* (MEMS) beinhalten Komponenten oder Strukturierungen, deren funktionale Beschaffenheit sich in einer räumlichen Ausdehnung im Mikrometerbereich begründet. Hierbei bedienen sie sich verschiedener Methoden aus der Mikroelektronik, der Mikromechanik, der Mikrofluidik und der Mikrooptik. Die Mikrosystemtechnik (MST) ist bereits heute in der Lage, in vielen kommerziellen Bereichen wie der Fahrzeug-, Flug- und Raumfahrttechnik, der Unterhaltungselektronik, der Energietechnik sowie der Medizin- und Biowissenschaften, durch maßgeschneiderte Lösungen einen gewinnbringenden Beitrag zu leisten [NEXUS05].

Die Bedeutung von Mikrosystemen wird sich auch zukünftig in einem vom Innovationsdruck geprägten wirtschaftlichen Umfeld weiter verstärken und ihren Einsatz zunehmend unentbehrlich machen. Um die weiter steigenden Anforderungen an Funktionalität, Miniaturisierung und Kosteneffizienz zu ermöglichen, müssen die vorhandenen Mikrofertigungsverfahren weiterentwickelt werden. Durch die stetige Optimierung von Materialien und Prozessen können Systemfunktionalitäten gesteigert und die in Zukunft notwendige Erweiterung der Einsatzbereiche von Mikrosystem-Produkten erreicht werden.

Ein vielversprechender Ansatz ist die Vernetzung der Mikrosystemtechnik mit den sich rasant entwickelnden Nanotechnologien<sup>1</sup>. Diese basieren auf Effekten und Phänomenen, die ausschließlich bei räumlichen Dimensionen im Nanometerbereich beobachtet werden können, wie eine wachsende Anzahl weltweit geführter Forschungsaktivitäten belegt. Mi-

---

<sup>1</sup>Zur Begriffserläuterung siehe auch die Technische Spezifizierung ISO/TS 27687:2008 vom 11.08.2008.

krosysteme lassen sich durch die Integration von Submikrometer- und Nanometerstrukturen gezielt einsetzen, um diese nanospezifischen Effekte zugänglich bzw. nutzbar zu machen. Dies ermöglicht durch neue Mess- und Analysemethoden oder aber durch die Möglichkeit einer gezielten Modifizierung der Eigenschaften von Oberflächen die notwendige Erweiterung der Funktionalität in der Mikro- und Nanosystemtechnik [Wern08]. Ein Beispiel dafür ist der stark wachsende Bereich der *Life-Sciences*. Hier ersetzen miniaturisierte fluidische Systeme herkömmliche Methoden aus der Diagnostik und Analytik. Durch die Integration von Submikrometer- und Nanostrukturen lassen sich zusätzlich völlig neuartige Anwendungen in sogenannten fluidischen Mikro-Nano-Systemen realisieren [Baltes04],[Eijk05], beispielsweise für die Einzelmolekülmanipulation oder -analyse [Tege04].

Die Bedeutung von Mikro- und Nanotechnologien als sogenannte Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts wird daher in Zukunft weiter rasant anwachsen. Die weitere Entwicklung mikro- und nanotechnologischer Produkte ist jedoch stark von der Verfügbarkeit geeigneter Produktionstechnologien der Mikro- und Nanofertigung abhängig [MINAM08]. Diese müssen zuverlässig, kosteneffizient und durch einen geringen maschinellen Aufwand für ein breites Nutzer-Spektrum aus Industrie und Forschung zugänglich sein. Darüber hinaus ist eine gegenseitige Verträglichkeit von Materialien und Prozessen während der gesamten Herstellungskette sicherzustellen. Um einen kommerziellen Zugang zu den nanospezifischen Effekten in Mikro-Nano-Systemen zu ermöglichen, bedarf es demnach der Überführung der in der Forschung bislang unter Laborbedingungen eingesetzten Verfahren in ein industrielles Umfeld. Es müssen hierfür Produktionstechnologien entwickelt werden, die durch die richtige Wahl von Material und Methode über die Herstellung von Demonstratoren und Prototypen hinaus für eine Fertigung von Mikro-Nano-Systemen im industriellen Einsatz in Frage kommen.

Die Intention der vorliegenden Arbeit ist es, einen möglichen Lösungsansatz für diese technologische Aufgabenstellung durch Untersuchungen zum Nanoprägen weiterzuentwickeln. Die Eignung des Verfahrens, das auf dem Prinzip der im industriellen Umfeld etablierten Prägetechnologien basiert, soll durch eine Technologieadaptierung für die Herstellung von Submikrometer- und Nanometerstrukturen in thermoplastischen Polymeren demonstriert werden. Die Arbeit widmet sich dieser Aufgabenstellung sowohl über die Ausarbeitung verschiedener Fertigungsstrategien für den geeigneten Werkzeugbau als auch durch eine entsprechende Charakterisierung des Prägeverfahrens für Abformungen im nanoskaligen Bereich. Es soll ein technologisches Grundlagenverständnis geschaffen werden, das in zukünftigen Aktivitäten auf dem Gebiet der Nanostrukturierung durch Prägeprozesse in Foliensubstrate (auch für nicht-fluidische Applikationsumgebungen) eingesetzt

---

werden kann. Anhand von Applikationsbeispielen soll darüber hinaus das technologische Potential des Nanoprägens durch die exemplarische Fertigung polymerer Submikrometer- und Nanometerstrukturen für den Einsatz in fluidischen Mikro-Nano-Systemen veranschaulicht werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Hauptkapitel:

**Kapitel 2** beschreibt den technologischen Hintergrund für Mikro- und Nanoabformverfahren. Dabei ordnet es das Nanoprägen zu bestehenden Fertigungstechnologien für die Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen in Polymeren ein und zeigt dessen Unterschiede gegenüber den angrenzenden Technologien auf.

**Kapitel 3** widmet sich dem theoretischen Hintergrund thermoplastischer Polymermaterialien, den allgemeinen Grundlagen des Heißprägeprozesses und der Beschreibung der technischen Eigenschaften der in dieser Arbeit eingesetzten Heißprägeanlage.

**Kapitel 4** zeigt die in dieser Arbeit entwickelten Fertigungsstrategien für Prägewerkzeuge mit Strukturgrößen einer Auflösung bis in den sub-100nm Bereich. Zudem wird die Notwendigkeit einer Antihafbeschichtung der Prägewerkzeuge für das Nanoprägen anhand eigener Untersuchungen thematisiert.

**Kapitel 5** beschreibt die Adaptierung des Anlagenaufbaus für das Nanoprägen und dient der Charakterisierung des Verfahrens für Abformungen im nanoskaligen Bereich. Es werden die Abformergebnisse von systematischen Untersuchungen mit Hilfe eines nanostrukturierten Testwerkzeugs in Polymersubstrate unterschiedlicher Dicke und variierendem Molekulargewicht dargestellt.

**Kapitel 6** veranschaulicht das technologische Potential des Nanoprägens anhand von zwei Applikationsbeispielen. Es werden die im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch hergestellten polymeren Mikro- und Nanostrukturen für fluidische Mikro-Nano-Systeme vorgestellt. Neben der Fertigung nanoskaliger Fluidstrukturen, die für die Einzelmolekülanalyse bestimmt sind, wird auch die gezielte Modifizierung von Oberflächeneigenschaften und die Kombination des Nanoprägens mit dem Mikrothermoformverfahren präsentiert.

**Kapitel 7** widmet sich der Ergebnisdiskussion durch die Auswertung der präsentierten Arbeiten hinsichtlich der Charakterisierung des Prägeverfahrens und der hergestellten De-

monstratorstrukturen. Das Nanoprägen wird für die Herstellung fluidischer Mikro-Nano-Systeme in seinem technologischen Zusammenhang bewertet.

# Kapitel 2

## Technologischer Hintergrund

Es gibt derzeit nur wenige industrielle Bereiche, in denen eine Nanostrukturierung unter kommerziellen Gesichtspunkten erfolgreich betrieben wird. In der Halbleiterindustrie werden beispielsweise Strukturen mit einer Auflösung kleiner als 100 nm<sup>1</sup> routinemäßig und hochzuverlässig durch den Einsatz der Immersionslithographie gefertigt [Plum00]. In der DVD- bzw. Blue-Ray-Produktion findet eine Fertigung milliardenfach definierter Strukturen bis 150 nm hingegen durch eine Replikationstechnologie mit Kunststoffmaterialien statt. Letzteres belegt die bereits heute existierenden Möglichkeiten der präzisen Nanostrukturierung von Kunststoffen in einem markttauglichen Massenfertigungsverfahren [Gob06]. Nanostrukturen in Kunststoffen [Li02] lassen sich durch den Einsatz von Abformverfahren zukünftig auch für weitere Anwendungsbereiche wie die *Life-Sciences* kommerziell herstellen, sofern geeignete Produktionstechnologien für die Nanofertigung entwickelt werden.

Die in der DVD- bzw. Blue-Ray-Produktion eingesetzten Replikations- bzw. Abformverfahren sind für die Herstellung von Mikrostrukturen in Polymermaterialien bereits seit dreißig Jahren bekannt [Gale78]. Sie eignen sich für die kommerzielle Fertigung von mikrostrukturierten Bauteilen und Komponenten aus Kunststoffen und konnten sich in der Mikrotechnik als industriekompatible Verfahren für die Massenfertigung etablieren [Menz05]. Durch die Mikroabformtechnik werden alternative Verfahrenswege hinsichtlich der Materialwahl (Verzicht auf kostenintensive Werkstoffe wie Silizium oder Glas) sowie der Verarbeitung (Vermeidung komplexer Strukturierungsprozesse) angeboten [Beck00a]. Sie ermöglichen die kommerzielle Fertigung von kostengünstigen Mikrokomponenten und -systemen als kunststoffbasierte Einwegprodukte, für die vor allem auf dem Gebiet der Mikrofluidik für die *Life-Sciences* ein wachsender Bedarf existiert [Rött02]. Neben dem

---

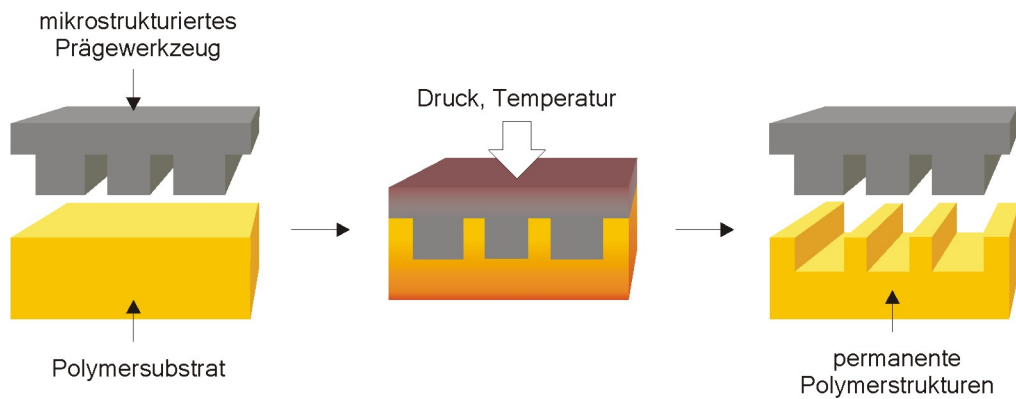
<sup>1</sup>Pressemitteilung von Intel am 10. Dezember 2008: Intel schließt 32 nm-Prozessentwicklung ab. Quelle: <http://www.intel.com/cd/corporate/pressroom/emea/deu/410929.htm>, abgerufen am 30.12.2008

Heißprägen [Heck98] und dem Spritzgießen [Giboz07] zählen das Spritzprägen, das Reaktionsgießen und das Mikrothermoformen [Truc02] zu den etablierten Standardverfahren der Mikroabformtechnik [Heck04].

Über das Spritzgießen lassen sich in einem hochgradig automatisierten Prozess mikrostrukturierte Komponenten in hoher Stückzahl fertigen. Es ist die im industriellen Umfeld am häufigsten eingesetzte Produktionstechnologie. In diesem Verfahren wird ein thermoplastisches Polymer meist in Form eines Granulats geschmolzen und unter hohem Druck in eine kalte, mikrostrukturierte Werkzeugform gespritzt. Allerdings zeichnen sich die gefertigten Bauteile aufgrund der schnellen Abkühlung durch hohe innere Materialspannungen aus. Aufgrund der langen Fließwege werden im Mikrometerbereich die Füllvorgänge von Werkzeugkavitäten erschwert, wodurch sich keine Mikrostrukturen mit hohen Aspektverhältnissen (Quotient aus Strukturhöhe und -breite) abformen lassen. Zudem können großflächige Formteile eine gewisse Mindestdicke nicht unterschreiten [Rött02]. Für die DVD- bzw. Blue-Ray-Produktion wird das Spritzprägen eingesetzt, das sich durch verkürzte Fließwege auszeichnet [Heck04] und eine Abwandlung des Spritzgießens darstellt.

Im Vergleich zu diesem Verfahren ermöglicht das Mikroheißprägen hingegen die Herstellung von Mikrostrukturen [Beck86] mit höheren Aspektverhältnissen ( $>10$ ) [Beck00a] durch den Einsatz von zumeist folien- oder plattenförmigen Halbzeugen aus thermoplastischen Kunststoffen, was zu vergleichsweise kurzen Fließwegen führt. Beim Heißprägen wird, wie in Abb. 2.1 skizziert ist, das Kunststoffsubstrat durch Erwärmung über die Glasatemperatur erweicht. In diesem Zustand wird ein mikrostrukturiertes Prägewerkzeug in die Schmelze gedrückt. Nach dem relativ langsamen Abkühlen werden die erstarrten Mikrostrukturen aus dem Werkzeug herausgelöst, die durch eine dünne Restschicht miteinander verbunden sind [Worg03]. Der Einsatz von Foliensubstraten ermöglicht dabei großflächige, spannungsarme und sehr dünne Bauteile [Mehne07]. Nachteilig sind die vergleichsweise lange Zykluszeiten durch die Heiz- und Kühlphasen während eines Prägervorgangs. Aufgrund der hohen Flexibilität in Form von kurzen Umrüstzeiten und einer großen Parameterspanne ist das Heißprägen einerseits hochgradig attraktiv für den industriellen Einsatz [Fröh05]. Andererseits eignet es sich dadurch aber auch für die Herstellung von Mikrostrukturen in einer Laborumgebung. Dadurch hat sich das Heißprägen zu einer gängigen Technologie für die Herstellung von mikrofluidischen Komponenten auf Kunststoffbasis entwickelt [Beck00b],[Beck02a],[Guber04].

Eine Fertigung von Nanostrukturen aus thermoplastischen Polymeren nach dem Prinzip des Heißprägens wäre für die Herstellung fluidischer Mikro-Nano-Systeme in folien- oder plattenförmigen Halbzeugen hochgradig attraktiv. Eine Nanostrukturierung durch

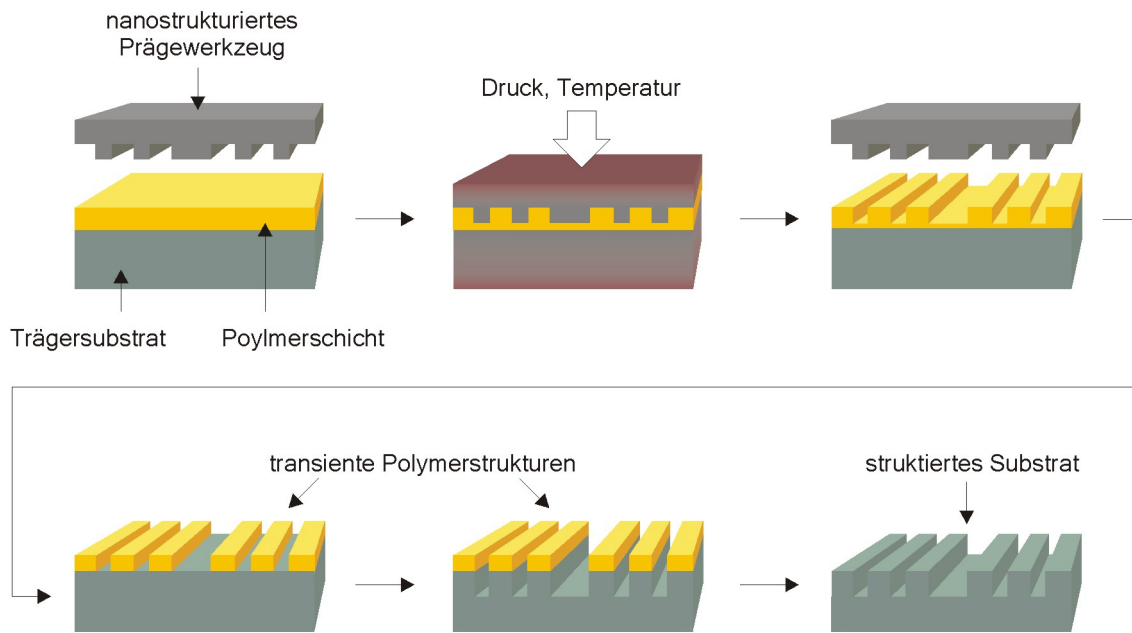


**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der Herstellung von Mikrostrukturen in folien- bzw. plattenförmigen Polymermaterialien durch den Heißprägeprozess mit mikrostrukturierten Prägewerkzeugen.

die Abformung nanostrukturierter Prägewerkzeuge wird allerdings schon seit über zehn Jahren durch intensive Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Nanoimprintlithographie (engl. *nanoimprint lithography*, NIL) [Chou95],[Chou96] untersucht, die aufgrund ihres Ursprungs in der Heißprägetechnik auch als *hot-embossing lithography* (HEL) bezeichnet wurde [Jasz98]. Über NIL werden Nanostrukturen durch die Abformung der Oberflächenstruktur eines Stempelwerkzeuges in eine extrem dünne ( $< 1 \mu\text{m}$ ) Polymerschicht auf einem starren Trägersubstrat (z.B. Silizium) erzeugt, wie in Abb. 2.2 schematisch dargestellt wird. Die geprägten, transienten Strukturen werden nach dem Abtrag der minimalen Restschicht als Maskierung für das Trägersubstrat in nachfolgenden Prozessschritten wie Ätz- oder Dünnschichtprozeduren eingesetzt. Im Vergleich zu konventionellen Lithographiemethoden werden bei der NIL die Strukturmuster nicht über die chemische Veränderung eines Resists durch Bestrahlung, sondern über mechanischen Kontakt und eine räumliche Materialverdrängung erzeugt. Dadurch können bestehende Auflösungs Grenzen überwunden und der hohe technologische Aufwand, der üblicherweise mit einer Nanolithographie verbunden ist, maßgeblich reduziert werden [Soto03a]. Die NIL stellt daher eine kosteneffiziente alternative Lithographietechnologie [Soto03b] dar, die nanoskalige Auflösung bis 5 nm [Aust04] in einem parallelen Prozess mit hohem Durchsatz verbindet.

Es haben sich neben der ursprünglichen thermischen NIL (T-NIL) mittlerweile verschiedene Varianten entwickelt, unter anderem die UV-NIL mit UV-aushärtenden Resisten [Bend06], die RT-NIL mit Prägungen bei Raumtemperatur [Khang01] oder aber das Rollprägen (*roller nanoimprint lithography*, RNIL) mit zylindrischen Prägewerkzeugen [Tan98]. Einen aktuellen Überblick über die unterschiedlichen Methoden und Materialanforderungen findet man in [Guo07] und [Schi08].

Als geeignetes Verfahren für die Herstellung von Nanostrukturen für fluidische Mikro-



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der Herstellung von transienten Nanostrukturen in dünnen Polymerschichten auf einem Trägersubstrat durch die Nanoimprintlithographie (NIL) mit nanostrukturierten Prägewerkzeugen.

Nano-Systeme konnte die NIL bereits ein großes Interesse auf sich ziehen [Guo04],[Mija05],[Perry06],[Trus06]. Nanofluidische Strukturen befinden sich in diesen Arbeiten entweder in einer dünnen NIL-Resistschicht [Keha07],[Tham08] oder werden durch ein Ätzverfahren in Silizium [Abad08] oder Quarz [Pepin02] übertragen. Durch den Einsatz eines starren Substrates sind jedoch die Möglichkeiten einer Weiterverarbeitung bzw. einer Systemintegration eingeschränkt. Für die Fertigung von kosteneffizienten, rein kunststoffbasierter fluidischer Mikro-Nano-Systeme, wie in [Guo04] gefordert wird, lassen sich allerdings die verschiedenen Technologieentwicklungen und das umfassende Prozess-Know-how aus dem Gebiet der thermischen NIL nutzbringend einsetzen. Es werden beispielsweise geeignete Fertigungswege für nanostrukturierte Prägewerkzeuge aufgezeigt [Maxi02],[Ansa06], die durch theoretische und experimentelle Arbeiten zur Schmelzenrheologie [Heyd00],[Sche01] sowie durch Analysen der Prozess- und Materialanforderungen [Schu05],[Schu06] ergänzt werden. Eine Abformung der aus der NIL bekannten nanostrukturierten Prägewerkzeuge in reine Kunststoffsubstrate aus kommerziell erhältliche Halbzeugmaterialien ist für die industriekompatible Herstellung nanofluidischer Permanentstrukturen sehr attraktiver. Dies gilt auch für eine längerfristige Entwicklung im Hinblick auf großflächige und hochdurchsatzfähige Rollprägeverfahren (z.B. *Roll-to-Roll*-Verfahren [Mäke05]) mit flexiblen Foliensubstraten.

Die Adaptierung des Heißprägeverfahrens für die Nanoreplikation polymerer Permanentstrukturen durch den Einsatz nanostrukturierter Prägewerkzeuge wurde erstmals in



---

[Stud02] untersucht und als „Nanoprägen“ bezeichnet. Die erwähnte Arbeit präsentiert jedoch Abformergebnisse geringer Qualität und bietet keine Verfahrensanalyse des Prägevorgangs an. Die Untersuchungen dienten ausschließlich dem *Proof-of-principle* für das Nanoprägen. Zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlichte Forschungsarbeiten zeigen die Möglichkeiten des Einsatzes der Röntgenlithographie für die Herstellung von Prägewerkzeugen mit Submikrometer-Strukturen [Mapp06], die sich über das Heißprägen erfolgreich in PMMA abformen ließen [Mapp08].

Die vorliegende Arbeit greift die Idee des Nanoprägens als ein für die Nanostrukturierung von Kunststoffen adaptiertes Heißprägeverfahren auf und entwickelt es hinsichtlich alternativer Strategien für die Fertigung geeigneter Prägewerkzeuge sowie einer Charakterisierung des Abformprozesses in Foliensubstrate weiter. Darüberhinaus sollen weitere Demonstratorstrukturen für neue Applikationsumgebungen fluidischer Mikro-Nano-Systeme vorgestellt werden.



# Kapitel 3

## Grundlagen der Abformtechnologie

Um ein Technologieverständnis für die Nanostrukturierung durch Prägeprozesse zu schaffen, werden in diesem Kapitel allgemeine Grundlagen und theoretische Hintergründe zu thermoformbaren Polymeren in kurzer Form besprochen. Dabei werden grundsätzliche Überlegungen aufgeführt, die am Ende der Arbeit für die Charakterisierung des Nanoprägens in der Ergebnisdiskussion herangezogen werden. Eine umfassendere Darstellung der theoretischen Grundlagen kann an anderer Stelle gefunden werden [Meng02],[OssHer06]. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der technischen Eigenschaften der eingesetzten Heißpräganlage ab.

### 3.1 Polymermaterialien für den Heißprägeprozess

#### 3.1.1 Klassifizierung der Polymere für den Heißprägeprozess

Für das Heißprägen werden thermoplastische Polymerwerkstoffe eingesetzt, die sich aufgrund ihres molekularen Aufbaus bei erhöhten Temperaturen umformen lassen. Sie setzen sich aus linearen Makromolekülen zusammen. Aufgrund der fehlenden Verbindungen zwischen den Kettenmolekülen können thermoplastische Polymere sowohl in geeigneten Lösungsmitteln gelöst als auch durch erhöhte Temperaturen wiederholt geschmolzen werden. Darüber hinaus können die Makromoleküle bei mechanischer Einwirkung aneinander abgleiten, so dass sie weich bzw. plastisch erscheinen. Aus diesem Verhalten leitet sich auch der Sammelbegriff *Thermoplast* ab. Sind die einzelnen Makromoleküle hingegen über Querbrücken miteinander verbunden, spricht man von *Elastomeren* oder *Duroplasten* [Meng02].

Die bei thermoplastischen Polymeren übliche Klassifizierung unterscheidet amorphe und teilkristalline Zustände der molekularen Anordnung der Kettenmoleküle: Sind die

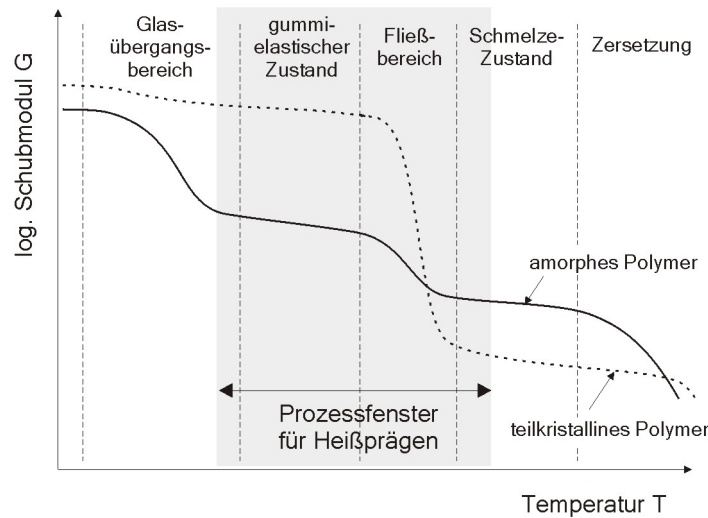
Makromoleküle unregelmäßig, knäuelartig angeordnet, spricht man von einem *amorphen thermoplastischen Polymer*. Hierzu zählen beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polycarbonat (PC). Kommt es neben der unregelmäßigen, knäuelartigen Anordnung lokal auch zur Ausbildung einer regelmäßigen, kristallinen Ausrichtung mehrerer Makromoleküle zueinander, spricht man von einem *teilkristallinen thermoplastischen Polymer*. Hierzu zählen beispielsweise Polypropylen (PP) und Polyetheretherketon (PEEK). Die Materialeigenschaften amorpher und teilkristalliner Thermoplasten unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit der Molekülketten. Teilkristalline Materialien sind aufgrund der Quervernetzungen bei sonst gleichem molekularem Aufbau gegenüber amorphen Materialien härter, spröder und wärmeformbeständiger.

### 3.1.2 Beschreibung der Polymerschmelze

Thermoplastische Polymere werden für das Heißprägeverfahren eingesetzt, da ihre Eigenschaften über die Temperatur grundsätzlich geändert werden können. Das Verhalten der thermoplastischen Polymere kann durch verschiedene Zustands- und Übergangsbereiche beschrieben werden. Das Schubmodul  $G$  ist ein Maß der elastischen Eigenschaften [Meng02] und gibt Auskunft über die elastische Verformung in Folge einer Scherkraft. Der temperaturabhängige Verlauf des Schubmoduls für amorphe und teilkristalline thermoplastische Polymere ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

Bei geringen Temperaturen befinden sich Thermoplaste im *Glaszustand*. Sie sind hart und spröde und lassen sich nicht umformen. Wird die Temperatur erhöht, nimmt das Schubmodul des Polymers kontinuierlich ab. Im *Glasübergangsbereich* beginnen die Polymerketten aneinander abzugleiten, was zu einer Zunahme der Molekülbeweglichkeit und zu einem deutlichen Abfall des Schubmoduls führt. Oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt das Polymer einen *gummielastischen Zustand* an, dessen Verhalten durch die Länge der Molekülketten stark beeinflusst ist. Wird die Temperatur weiter erhöht, nimmt das Schubmodul weiter ab und man gelangt über den *Fließbereich* in den *Schmelze-Zustand*. Hier besitzt das Material eine große Formänderungsfähigkeit unter geringem Kraftaufwand. Ein weiterer Temperaturanstieg führt im *Zersetzungsgebiet* zur irreversiblen strukturellen Zerstörung des Polymermaterials.

Bei teilkristallinen thermoplastischen Polymeren besitzt das Material bei Temperaturen über dem Glasübergangsbereich aufgrund der weiterhin vorhandenen Kristallite noch eine vergleichsweise hohe Festigkeit. Bei Temperaturen oberhalb des Kristallit-Schmelzbereichs nimmt das Schubmodul hingegen innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs schnell ab und es ergibt sich eine steile Flanke des Schubmoduls. Nach dem vollständigen Aufschmelzen der Kristallite verhält sich die Schmelze wie eine niederviskose



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der Zustands- und Übergangsbereiche von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ . Aufgrund des moderat abfallenden Schubmoduls  $G$  ergibt sich für amorphe Polymerwerkstoffe ein vergleichsweise breites Prozessfenster hinsichtlich der Prägetemperatur. Bei teilkristallinen Polymeren ist wegen des verzögerten Aufschmelzens der Kristallite dieser Temperaturbereich sehr viel kleiner. Skizze nach [Worg03].

Flüssigkeit. Teilkristalline Thermoplasten sind daher im Heißprägeverfahren schwieriger abzuformen, da sich der notwendige Prägedruck zur Formenfüllung durch den Fließwiderstand nur innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs einstellen lässt. Für amorphe Thermoplasten ergibt sich aufgrund des moderat abfallenden Schubmoduls ein relativ großes Prozessfenster, das sich vom Glasübergangsbereich bis in den Schmelze-Zustand erstreckt. In dieser Arbeit wurde daher ausschließlich mit amorphen Polymerwerkstoffen gearbeitet.

### 3.1.3 Viskoelastisches und strukturviskoses Verhalten

Die Schmelzen der meisten Polymerwerkstoffe verhalten sich *viskoelastisch*, d.h. sowohl viskos als auch elastisch. Wird das Material durch eine externe Kraft deformiert, klingt die induzierte Spannung im Material mit der Zeit durch *Relaxation* wieder ab. Dieses Relaxationsverhalten kann in erster Näherung durch ein mechanisches Ersatzmodell aus einer in Reihenschaltung von Feder und Dämpfer (Maxwell-Modell) veranschaulicht werden [Meng02].

Wird der Polymerwerkstoff beim Heißprägen unter Druck und Temperatur durch das Prägewerkzeug verformt, werden die Makromoleküle in der Schmelze entsprechend der Strukturierung des Werkzeuges neu ausgerichtet. Es entsteht eine aufgeprägte, molekulare Orientierung im Material. Die dadurch erzeugten Spannungen werden, durch die Relaxation zeitlich verzögert, wieder abgebaut. Die Kettenmoleküle kehren dabei von einem

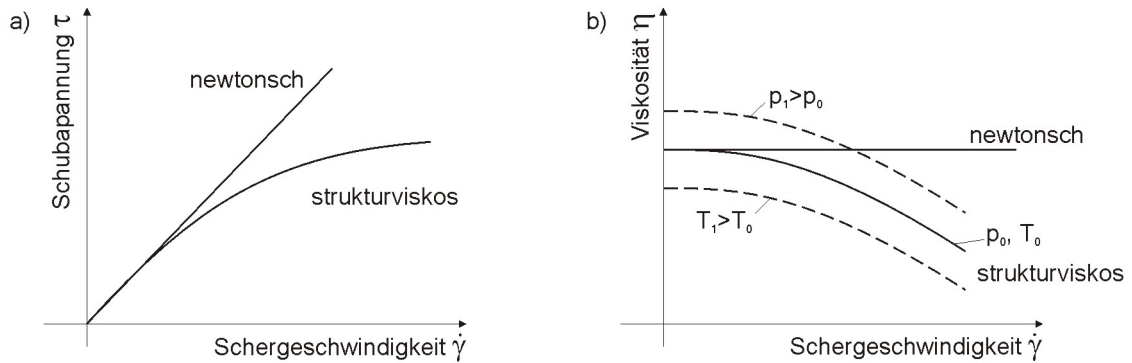
geordneten Zustand in einen ungeordneten zurück. Bei ausreichend langer Aufrechterhaltung der Verformungskraft kann eine auf diese Weise durch das Prägewerkzeug vorgegebene Gestalt vom Polymerwerkstoff ohne verbleibende Molekülorientierung angenommen werden [Meng02]. Dieses Verhalten wird beim Heißprägen gezielt eingesetzt.

Durch ein vorzeitiges Abkühlen können Spannungen und Orientierungen im Material eingefroren werden, die dann bei erneuter Erwärmung ohne Krafteinwirkung zu einer Verformung des Materials führen würden. In diesem Fall spricht man von *Retardation*, bei der es sich um die Annahme einer neuen Anordnung von frei beweglichen Makromolekülen handelt, die nicht eine konstante Verformung erfahren. Der Vorgang der Retardation läuft wesentlich schneller ab ( $10^4$ -fach) als die Relaxation und wird beispielsweise bei Schrumpffolien bewusst eingesetzt [Worg03].

Neben diesem viskoelastischen Verhalten zeigen die Polymerwerkstoffe auch strukturviskose Eigenschaften. Im Gegensatz zu sogenannten Newton'schen Flüssigkeiten wie Wasser oder Öle besteht für Polymerschmelzen kein proportionaler Zusammenhang zwischen der Schubspannung  $\tau$  und der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ , wie in Abb. 3.2 a) schematisch dargestellt wird. Für die Viskosität  $\eta$  der Schmelzen, die beim Heißprägen dem Fließen im Werkzeugspalt einen inneren Widerstand entgegensetzt, ergibt sich daraus eine Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ . Dieses Verhalten wird als *strukturviskos* bezeichnet und ist in Abb. 3.2 b) skizziert. Die Strukturviskosität ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig und kann zum Teil durch das Lösen von molekularen Verschlaufungen der Polymerketten erklärt werden [Meng02].

Die Abnahme der Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  der Polymerschmelze mit wachsenden Schergeschwindigkeiten wird auch als *Scheerdünnung* bezeichnet. Dieser Effekt kann beim Prägevorgang zu einer lokal begrenzten Änderung der Viskosität an solchen Stellen führen, an denen es zu einer erhöhten Scherbeanspruchung kommt - beispielsweise in Werkzeugkavitäten geringer Abmessungen. Dadurch kann es zu einer Begünstigung der Befüllung bestimmter Werkzeugformen kommen.

Trotz der Strukturviskosität zeigen die Polymerschmelzen bei geringen Schergeschwindigkeiten ein ähnliches Verhalten wie Newton'sche Flüssigkeiten. Diese Eigenschaft ist für die modellhafte Beschreibung des Fließverhalten der Polymerschmelze in Kapitel 3.2.2 eine wichtige Voraussetzung.



**Abb. 3.2:** Durch die Strukturviskosität der Polymerschmelzen ist die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  nicht proportional zu Schubspannung  $\tau$ . Nur bei geringen Schergeschwindigkeiten verhalten sich die Schmelzen wie Newton'sche Flüssigkeiten (a). Die Abnahme der Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  der Polymerschmelze mit wachsenden Schergeschwindigkeiten wird auch als *Scheerdünnung* bezeichnet (b). Die Strukturviskosität ist abhängig von der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$ . Skizze nach [Meng02].

### 3.1.4 Molekulargewicht und Molekülmassenverteilung

Die thermisch-mechanischen Eigenschaften eines Polymerwerkstoffes werden entscheidend durch die Länge der Polymerketten mitbestimmt. Der Polymerisationsgrad bezeichnet die Anzahl der Monomereinheiten, die in der Kette enthalten sind. Die wichtigste Größe zur Charakterisierung der Kettenlänge ist die Molmasse (auch Molekulargewicht). Da sich Polymere aus Molekülketten unterschiedlicher Länge zusammensetzen, wird eine mittlere Molmasse bzw. ein mittleres Molekulargewicht angegeben. Durch Fraktionierung eines Polymers erhält man den Massenanteil  $m_i$  und die Molmasse  $M_i$  jeder Fraktion  $i$ . Daraus kann man das *zahlenmittlere Molekulargewicht*  $\bar{M}_n$  ableiten:

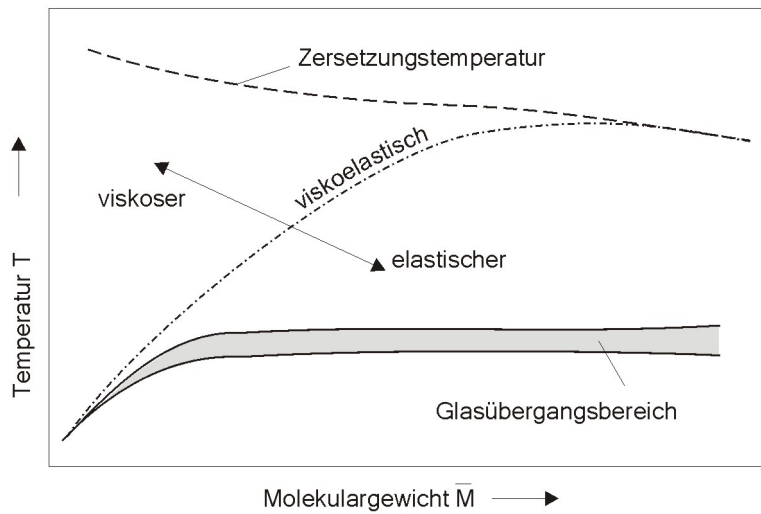
$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (3.1)$$

mit  $n_i$  als Anzahl der Moleküle der Molmasse  $m_i$ . Das *gewichtsmittlere Molekulargewicht*  $\bar{M}_w$  ist definiert als

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (3.2)$$

Die mittlere Molekülmasse hat einen entscheidenden Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften des Polymerwerkstoffes. Mit zunehmender Molekülmasse wird dessen Verarbeitung schwieriger, weil die Festigkeit sich bei steigendem mittleren Molekulargewicht einem Grenzwert asymptotisch nähert.

Wie am Beispiel eines amorphen Thermoplasten in Abb. 3.3 schematisch skizziert ist, beeinflusst die Zunahme der Molekülmasse das Formänderungsverhalten, da die Viskosität und die Elastizität der Polymerschmelze bei Thermoplasten vom Molekulargewicht bestimmt werden. Die Zunahme bewirkt beispielsweise eine höhere Elastizität der Schmelze



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung des Formänderungsverhaltens eines amorphen Polymers als Funktion des mittleren Molekulargewichts  $\bar{M}$  und der Temperatur  $T$ . Eine hohe Molekülmasse bewirkt eine hohe Festigkeit und eine hohe Zähigkeit der Polymerschmelze, die bei gleichen Temperaturen mit wachsender Molekülmasse immer elastischer und weniger verformbar wird. Skizze nach [Meng02].

bei gleicher Temperatur. Für die Verarbeitung durch Spritzgießen würde man daher möglichst niederviskose Materialien einsetzen. Für das Verstrecken von Polymerfolien durch das Thermoformen würde man hingegen eher auf Materialien höherer Viskosität zurückgreifen und dabei eine höhere Elastizität der Schmelze in Kauf nehmen [Meng02].

Prinzipiell begünstigt eine hohe Molekülmasse zwar eine hohe chemische Stabilität, sie führt aber auch zu einer hohen Zähigkeit sowie zu einem schlechteren Fließverhalten. Die Möglichkeit der Ausrichtung der Polymerketten durch Prägen ist also von einem geeigneten mittleren Molekulargewicht abhängig, das eine permanente Neuorientierung der Moleküle ermöglicht.

Neben dem Molekulargewicht hat auch die Molekulargewichtsverteilung einen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymere und deren Fließeigenschaften [Meng02]. Als Maß für die Molekülmassenverteilung wird die sogenannte Uneinheitlichkeit  $U$  bezeichnet:

$$U = \left( \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right) - 1 \quad (3.3)$$

Ein Polymer hat eine umso einheitlichere Molekülgröße, je mehr das Verhältnis  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  sich 1 nähert. Eine uneinheitliche Molekülmassenverteilung ist bis zu einem gewissen Grad aus Sicht der Prozessierung vorteilhaft, da kleine Molekülketten als eine Art Schmiermittel wirken [Meng02].



### 3.1.5 Polymethylmethacrylat - PMMA

Ein für das Heißprägen typischer thermoplastischer Polymerwerkstoff ist PMMA, der kommerziell sowohl als Folien- und Plattenmaterial, aber auch in Form von Granulat und Resisten unterschiedlichen Molekulargewichts erhältlich ist. PMMA ist ein amorphes Polymer und dient in der vorliegenden Arbeit als Substratmaterial für die Untersuchungen zur Charakterisierung des Nanoprägens. Aus diesem Grund soll im Folgenden der Werkstoff hinsichtlich seines molekularen Aufbaus kurz vorgestellt werden.

PMMA wird durch die Polymerisation des monomeren Methylacrylsäuremethylesters gewonnen und ist auch unter dem Handelsnamen *PLEXIGLAS* bekannt. Der molekulare Aufbau ist in Abb. 3.4 a) dargestellt. Bei den Kettenmolekülen des PMMA ist die Flexibilität der Hauptkette entlang der C-C-Bindungen durch die angefügten Substituenten ( $C_2O_2H_3$ ) durch eine sogenannte sterische Hinderung eingeschränkt [Meng02]. Wegen des erhöhten Raumbedarfs ist eine enge Zusammenlagerung der Moleküle zu kristallinen Bereichen nicht möglich. Das Polymer erstarrt daher in amorpher Form und erscheint glasklar. Aus diesem Grund wird PMMA zu den organischen Gläsern gezählt.

Über die Größe eines einzelnen PMMA Moleküls lässt sich nur im begrenzten Maße eine Angabe machen, da die Moleküle keine geregelte Form innerhalb des Materials annehmen. Eine Abschätzung der Größenordnung wird über die folgenden Überlegungen ermöglicht: Die Ausdehnung  $V$  eines Materials einer bestimmten Dichte  $\rho$  kann bei gegebener Menge  $m$  durch  $V = m/\rho$  angegeben werden. Dabei nimmt ein einzelnes Molekül der Substanz das Volumen  $V_m = \bar{M}_w/\rho N_A$  ein, wobei  $\bar{M}_w$  das gewichtsmittlere Molekulargewicht und  $N_A$  die Avogadro-Konstante ist. Für den Fall, dass der vom Molekül angenommene Zustand einem kugelförmigen Knäuel mit einem Durchmesser  $d$  entspricht, ergibt sich folgende Größe

$$d = 2r = 2 \left( \frac{3V_m}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{6\bar{M}_w}{\pi\rho N_A} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.4)$$

wobei  $r$  dem Radius der Kugel entspricht.

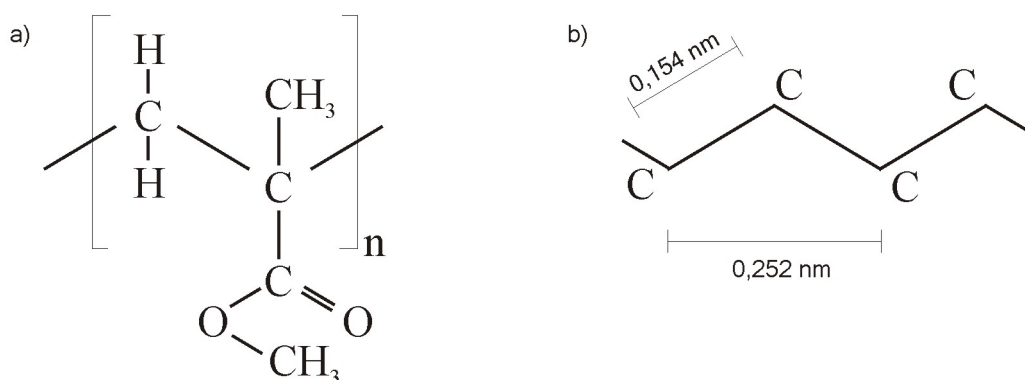
Für den Fall eines vollständig gestreckten PMMA-Moleküls lässt sich die Größe über einen anderen Weg abschätzen: Das Molekulargewicht eines einzelnen Methylmethacrylat-Monomers ( $C_5O_2H_8$ ) berechnet sich zu

$$M_{C_5O_2H_8} = 5M_C + 2M_O + 8M_H \quad (3.5)$$

$$= 5 \cdot 12,0107 \frac{g}{mol} + 2 \cdot 15,9994 \frac{g}{mol} + 8 \cdot 1,00794 \frac{g}{mol} \quad (3.6)$$

$$\approx 100 \frac{g}{mol} \quad (3.7)$$

Dividiert man nun das mittlere Molekulargewicht des PMMA durch das Molekulargewicht des einzelnen Monomers, ergibt sich daraus die Anzahl der Ketteneinheiten pro Molekül.



**Abb. 3.4:** (a) Molekularer Aufbau der Grundeinheit (Monomer) eines PMMA Moleküls, das aus  $n$  Kettenelementen (Methylmethacrylat) zusammengesetzt ist. Die Flexibilität der Hauptkette ist aufgrund des Substituenten ( $C_2O_2H_3$ ) eingeschränkt. Wegen des erhöhten Raumbedarfs erstarrt PMMA in amorpher Form und ist glasklar. (b) Der Abstand zweier Kohlenstoffatome entlang der C-C-Brücke innerhalb der Hauptkette beträgt 0,252 nm [Meng02]. Daraus kann bei bekannter Anzahl  $n$  der Ketteneinheiten die Länge eines PMMA-Moleküls abgeschätzt werden.

Der Abstand zweier Kohlenstoffatome entlang der C-C-Brücke innerhalb der Hauptkette des Polymers, wie in Abb. 3.4 b) skizziert ist, beträgt bei einem PMMA-Molekül 0,252 nm [Meng02] und kann als die Ausdehnung eines Monomers betrachtet werden. Multipliziert mit der Anzahl der Einheiten pro Molekül kann darüber die mittlere Länge einer vollständig gestreckten Polymerkette ermittelt werden.

Auf diese Überlegungen wird in der Ergebnisdiskussion für die Berechnung der Molekülgrößen der in dieser Arbeit eingesetzten PMMA-Typen zurückgegriffen.

## 3.2 Beschreibung des Heißprägeverfahrens

### 3.2.1 Beschreibung des Heißprägeprozesses

Die zuvor beschriebenen thermoplastischen Polymerwerkstoffe werden im Heißprägeprozess eingesetzt, um Halbzeugmaterialien umzuformen. Die Polymerschmelze ist während des Prägevorgangs durch den Einsatz von Plattensubstraten oder dünnen Folien gleichmäßig über die Werkzeugfläche verteilt, so dass weniger Stressbeanspruchungen im Vergleich zu Spritzgussmaterialien beobachtet und dadurch spannungsarme Bauteile erzeugt werden. Die Abformung kann hierbei mit dicken Plattensubstraten oder aber auch in dünnen Folien durchgeführt werden. Das Heißprägen zeichnet sich durch ein hohes Maß an Flexibilität und vergleichsweise kurze Rüstzeiten aus.

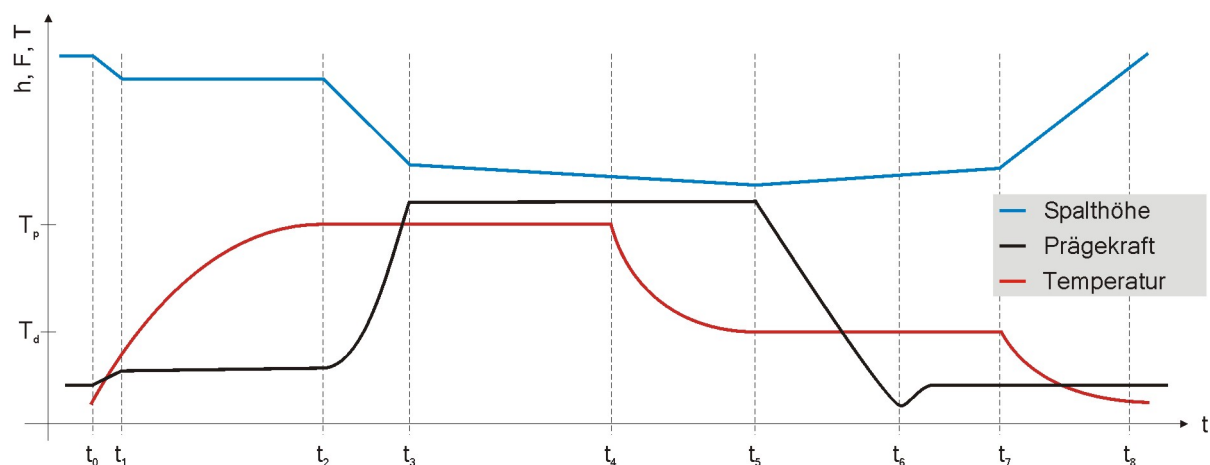
Das Heißprägen kann im Wesentlichen in vier aufeinanderfolgende Prozessabschnitte unterteilt werden: Aufheizen des Halbzeuges auf eine Umformtemperatur, isotherme Umformung durch das Aufbringen einer Prägekraft, Abkühlen auf eine Entformtempe-

ratur unter Aufrechterhaltung der Prägekraft und schließlich gerichtete Entformung des Formteils durch eine Relativbewegung zum Prägewerkzeug. Ein für das Heißprägen exemplarischer Verlauf von Temperatur  $T$ , Prägekraft  $F$  und Spalthöhe  $h$  zwischen Prägewerkzeug und Substratplatte (Werkzeugbewegung) während des Prägeprozesses ist in Abb. 3.5 skizziert.

Zu Beginn des Prägezyklus ( $t_0$ ) wird das Halbzeug zwischen Werkzeug und Substratplatte positioniert, wobei die Fläche des Materials den gesamten Bereich des Werkzeuges überdeckt. Nach dem Schließen der Maschine wird die Vakuumkammer auf einen Druck  $< 1$  mbar evakuiert. Das Prägewerkzeug wird unter einer geringen Antastkraft von ca. 100 N in Kontakt mit der Oberfläche des Polymermaterials gebracht ( $t_1$ ), um beim anschließenden Aufheizen eine bessere Wärmeleitung und ein gleichmäßiges Aufschmelzen des Halbzeuges zu erreichen. Darüber hinaus wird auf diese Weise das Halbzeug zwischen Werkzeug und Substratplatte fixiert, so dass eine Verformung durch das Erwärmen (Retardation) unterbunden wird.

Ist die Umformtemperatur  $T_P$  erreicht, die bei amorphen Polymerwerkstoffen üblicher Weise 30 K bis 100 K oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt, wird das Polymersubstrat durch eine Schließbewegung mit einer bestimmten Geschwindigkeit (typischer Weise 0,1 mm/min) in das Werkzeug gedrückt ( $t_2$ ), bis sich eine voreingestellte Prägekraft aufgebaut hat ( $t_3$ ). Man spricht hier von einem *weggesteuerten* Prägen. Die Prägekraft wird in einer Nachdrückzeit über einen definierten Zeitraum kontinuierlich aufrecht erhalten ( $t_3$  bis  $t_4$ ). Aufgrund des induzierten Drucks innerhalb der Polymerschmelze füllt diese während des isothermen Prägevorgangs die Werkzeugkavitäten. Durch das Vakuum werden Lufteinschlüsse vermieden und eine vollständige Formfüllung ermöglicht. Das Polymermaterial fließt während des Prägevorgangs über die Restschicht zu einem gewissen Anteil aus dem Spalt zwischen Werkzeug und Substratplatte heraus, wodurch die Restschichtdicke über die Dauer der Nachdrückzeit ständig abnimmt. Zur Aufrechterhaltung der konstanten Prägekraft wird die Relativbewegung von Werkzeug und Substratplatte nachgeregelt. In diesem Fall spricht man von einem *kraftgesteuerten* Prägen.

Nach dem Ablauf der Nachdrückzeit werden Werkzeug und Substratplatte heruntergekühlt ( $t_4$  bis  $t_5$ ). Dies geschieht unter Aufrechterhaltung der Prägekraft, damit Volumenänderungen aufgrund des sinkenden spezifischen Volumens des Polymerwerkstoffes ausgeglichen werden können. Ist die Entformtemperatur  $T_D$  erreicht, werden Prägewerkzeug und Substratplatte in einer gerichteten Bewegung auseinander gefahren und auf diese Weise das umgeformte Polymersubstrat aus dem Prägewerkzeug entformt ( $t_5$  bis  $t_7$ ). In diesem Schritt muss eine höhere Haftung des Formteils zur Substratplatte gegenüber dem Werkzeug garantiert werden. Die Entformung gilt beim Heißprägen als der kritischste



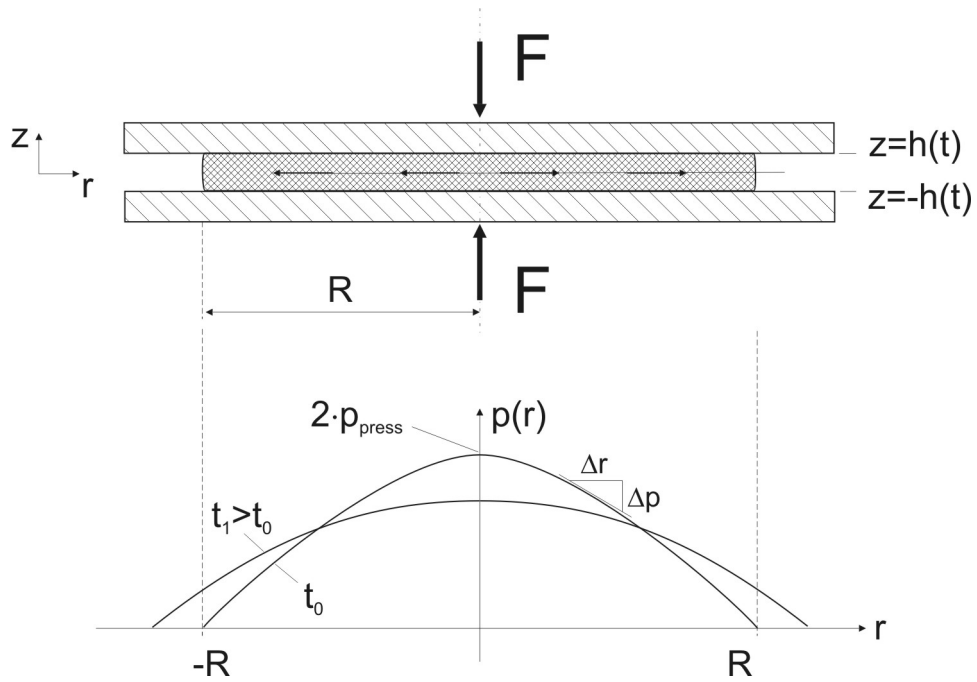
**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung des Verlaufs der Temperatur  $T$ , Prägekraft  $F$  und Spalthöhe  $h$  zwischen Prägewerkzeug und Substratplatte. Der Prägezyklus lässt sich in vier Prozessabschnitte unterteilen: Aufheizen des Halbzeuges auf eine Umformtemperatur  $T_P$  ( $t_0$  bis  $t_2$ ), isotherme Umformen durch aufbringen einer Prägekraft ( $t_2$  bis  $t_3$ ), Abkühlen auf eine Entformtemperatur  $T_D$  unter Aufrechterhaltung der Prägekraft ( $t_4$  bis  $t_5$ ) und Entformung durch eine Relativbewegung des Prägewerkzeuges zur Substratplatte ( $t_5$  bis  $t_7$ ). (Skizze abgewandelt nach [Mehne07].)

Prozessschritt, da es durch Adhäsionskräfte zwischen Werkzeugoberfläche und Formteil zu einer Deformation oder vollständigen Zerstörung der Strukturen durch Abreißen kommen kann. Aus diesem Grund liegt die Entformtemperatur knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymerwerkstoffes. Zu geringe Entformtemperaturen führen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Polymer und Prägewerkzeug zu hohen Spannungen und in der Folge zu hohen Entformkräften. Die Überwindung der Haftung von Polymersubstrat und Werkzeugstrukturen führt zu einer charakteristischen Kraftspitze ( $t_6$ ). Durch eine Optimierung der Prozessparameter sowie des apparativen Aufbaus können Entformungsdefekte jedoch grundsätzlich minimiert werden.

Nach der Entformung wird das Werkzeug und die Substratplatte weiter gekühlt und die Vakuumkammer nach der Belüftung geöffnet ( $t_7$ ). Das geprägte Formteil kann anschließend entnommen werden ( $t_8$ ).

### 3.2.2 Der Schmelzdruck beim Abformen

Um ein besseres Verständnis für die Druckverhältnisse innerhalb der Polymerschmelze und für das Fließverhalten des Polymermaterials während des Prägevorgangs zu erhalten, kann für die Beschreibung der Fluidodynamik in einer ersten analytischen Näherung das sogenannte *Zwei-Platten-Modell* herangezogen werden [Bird77],[White08], das schematisch in Abb. 3.6 skizziert ist. In diesem Modell wird angenommen, dass sich die Polymerschmelze zwischen zwei parallelen, kreisförmigen Platten befindet, auf die eine Kraft  $F$  senkrecht wirkt. Die Platten bewegen sich aufgrund der Krafteinwirkung aufeinander zu, wodurch



**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells für die Beschreibung des parabolischen Druckverlaufs innerhalb der Polymerschmelze und dem resultierenden Fließverhalten des Polymermaterials während des Prägevorgangs. Die Polymerschmelze befindet sich zwischen zwei parallelen Platten, auf die eine Kraft  $F$  senkrecht wirkt. Dadurch wird in der Schmelze ein Druck induziert. Aufgrund des Druckgradienten  $\Delta p / \Delta r$  fließt die Schmelze in radialer Richtung, wodurch sich der Schmelzenradius  $R$  vergrößert und die Spalthöhe  $h$  abnimmt. In Abhängigkeit der Zeit  $t$  gleicht sich damit der Schmelzen- druck zu einem gewissen Maße aus.

sich die Spalthöhe  $h$  verringert und die Flüssigkeit radial verdrängt wird.

Eine analytische Beschreibung des Materialflusses der Polymerschmelze zwischen den beiden Platten kann über die elementaren Differentialgleichungen zur Lösung fluiddynamischer Fragestellungen [White08] gefunden werden:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.8)$$

und

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g}, \quad (3.9)$$

wobei  $\mathbf{v}$  einen Geschwindigkeitsvektor,  $p$  einen Druck,  $\eta$  eine Viskosität,  $\rho$  die Dichte und  $\mathbf{g}$  die Erdbeschleunigung repräsentiert. Gl. 3.9 ist auch als *Navier-Stokes*-Gleichung bekannt. Für die oben genannten Grundgleichungen wird die Polymerschmelze als eine inkompressible Flüssigkeiten mit einer vernachlässigbaren Änderung der Dichte ( $\partial \rho / \partial t = 0$ ) betrachtet, deren Viskosität unabhängig von der Scherbeanspruchung ist (Newton'sche Flüssigkeit) und für die alle elastischen Eigenschaften vernachlässigt werden können. Damit wird das charakteristische strukturviskose Verhalten der Polymere nicht berücksichtigt. Für kleine Schergeschwindigkeiten, wie beim Heißprägen üblich [Meng02], verhält

sich die Viskosität allerdings wie die eines Newton'schen Mediums. Unter der Annahme eines *quasi-stationären Flusses* - die Zeitabhängigkeit erhält man durch die Aneinanderreihung mehrerer Lösungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten - reduziert sich die allgemeine Form der Navier-Stokes-Gleichung zu

$$0 = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (3.10)$$

Diese Gleichung beschreibt ein Kräftegleichgewicht: Die durch einen Druckgradienten induzierten Kräfte werden durch die viskosen Kräfte kompensiert. Löst man Gl. 3.10 in Zylinderkoordinaten nach dem Druck  $p$  auf, erhält man für den Verlauf des durch die Kraft induzierten Drucks innerhalb der Polymerschmelze den folgenden Ausdruck:

$$p(r) = \frac{3}{4} \frac{\eta R^2}{h^3} \frac{dh}{dt} \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (3.11)$$

Die Adaptierung für die spezielle Situation in der Heißprägemaschine, in der sich abweichend vom Zwei-Platten-Modell eine der beiden Werkzeughälften mit doppelter Geschwindigkeit auf die zweite feststehende Platte zubewegt, ergibt

$$p^*(r) = 3 \frac{\eta R^2}{h^3} \frac{dh}{dt} \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (3.12)$$

$$= 2 \cdot p_{press}^* \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (3.13)$$

$$\text{mit } p_{press}^* = \frac{3}{2} \frac{\eta R^2}{h^3} \frac{dh}{dt} \quad (3.14)$$

$$\text{oder } F_{press}^* = \frac{3}{2} \frac{\eta \pi R^4}{h^3} \frac{dh}{dt}. \quad (3.15)$$

Zunächst lassen sich aus Gleichung 3.15 die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Prägekraft, Werkzeugfläche und den Abformungsparametern ableiten:

$$F \sim R^4, \quad F \sim \frac{1}{h^3}, \quad F \sim \eta, \quad F \sim \frac{dh}{dt} \quad (3.16)$$

Verdoppelt sich beispielsweise die Fläche des Prägewerkzeuges, muss die Prägekraft um den Faktor 16 erhöht werden, um die gleiche Restschichtdicke zu erlangen. Soll die Restschichtdicke hingegen halbiert werden, muss die Kraft bei konstanter Prägefläche verachtachtet werden. Die lineare Korrelation zur Viskosität besagt, dass bei höher-viskosen Polymerschmelzen größere Prägekräfte eingesetzt werden müssen. Die ebenfalls lineare Abhängigkeit von der Prägeschwindigkeit ist in den meisten Fällen von geringer verfahrenstechnischer Relevanz.

Der Druck innerhalb der Polymerschmelze hat eine parabolische Verlaufsform über der Querschnittsfläche, wie aus Gl. 3.14 abgeleitet werden kann und in Abb. 3.6 dargestellt

ist. Der Schmelzdruck ist zum Zeitpunkt  $t_0$  direkt im Mittelpunkt der scheibenförmigen Polymerschmelze am höchsten und fällt zu den Rändern hin kontinuierlich auf den Umgebungsdruck in der Kammer ab. Während der Nachdrückzeit kommt es nun aufgrund des Druckgradienten  $dp/dr$  zu einem radialen Fluss des Polymermaterials von der Mitte zu den Rändern (Kriechvorgang), wodurch sich zu einem fortgeschrittenen Zeitpunkt  $t_1 > t_0$  der Schmelzdruck in der Mitte gesenkt und in den Randbereichen erhöht hat. Am Ende der Nachdrückzeit wird sich der Schmelzdruck über die Querschnittsfläche zu einem gewissen Maße ausgeglichen haben, der parabelförmige Verlauf bleibt jedoch bestehen. Durch den lateralen Materialfluss, der den Druckgradient innerhalb der Schmelze abbaut, reduziert sich beim Heißprägen bei konstanter Prägekraft jedoch auch die Spaltbreite zwischen dem Werkzeug und der Substratplatte bzw. die Restschichtdicke. Diese nähert sich in der Nachdrückzeit asymptotisch einem Grenzwert, bei dem die Kräfte aufgrund der Druckdifferenz durch die mit abnehmender Spaltbreite wachsenden Fließwiderstände kompensiert werden.

#### 3.2.3 Die Befüllung der Werkzeugkavitäten

Neben der Betrachtung zum Schmelzdruck und der Restschichtdicke ist für das Prägen der für die adäquate Befüllung der Mikro- und Nanokavitäten durch die Polymerschmelze notwendige Fülldruck von entscheidender Bedeutung.

Eine Beschreibung des notwendigen Drucks zum Befüllen säulenförmiger Strukturen wird in [Meng02] vorgestellt und in [Worg03] für die Analyse des Heißprägeverfahrens eingesetzt. Ein analytisches Modell kann über die bekannten Gleichungen für den Druckverlust in Rohren mit Newton'schen Flüssigkeiten aufgestellt werden, wenn das Konzept der *repräsentativen Viskosität* zum Einsatz kommt. Dieses besagt, dass als Maß für den notwendigen Druck zur Befüllung einer Kavität die Berechnung des Druckverlustes in einem Rohr eingesetzt werden kann. Über den Weg der *repräsentativen Stelle* kann dieses Modell auch bei strukturviskosen Flüssigkeiten wie Polymerschmelzen für eine analytische Abschätzung eingesetzt werden [Meng02].

Für Newton'sche Fluide kann über das Gesetz von *Hagen-Poiseuille* [White08] zur Berechnung des Volumenstroms  $\dot{V}$  bei einer laminaren Strömung einer Flüssigkeit der Viskosität  $\eta_{newton}$  durch ein Rohr mit dem Radius  $R$  und der Länge  $L$  der Druckverlust ermittelt werden:

$$\Delta p = \frac{8\dot{V}L\eta_{newton}}{\pi R^4} \quad (3.17)$$

Für strukturviskose Fluide mit einer von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  abhängigen Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  ergibt sich an der in [Meng02] näher beschriebenen repräsentativen Stelle mit

$\dot{\gamma}_{rep} = \dot{\gamma}_{newton}(r_{rep})$  der Druckverlust in einem Rohr

$$\Delta p = \frac{8L\dot{V}\eta(\dot{\gamma}_{rep})}{\pi R^4} \quad (3.18)$$

Über Gl. 3.18 kann eine Aussage über den Fülldruck getroffen werden, der für die Befüllung von säulenförmigen Kavitäten notwendig ist. Nimmt der Durchmesser oder die Strukturgröße der Werkzeugkavität ab, wächst der benötigte Schmelzdruck exponentiell an, wodurch wiederum höhere Prägekräfte erforderlich sind.

### 3.3 Technische Eigenschaften der Heißprägeanlage

Eine Beschreibung der in dieser Arbeit eingesetzten Heißprägemaschine HEX03 (JEN-OPTIK LOS GmbH) soll das Funktionsprinzip einer solchen Apparatur erläutern, das auch auf andere, von verschiedenen Herstellern auf dem Markt erhältliche Anlagentypen übertragen werden kann.

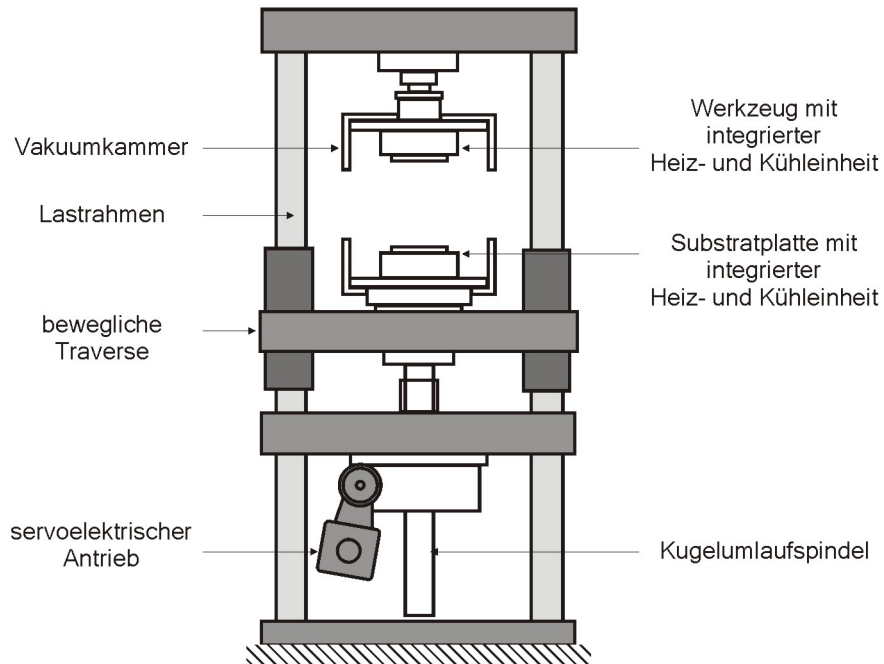
Die Heißprägeanlage HEX 03 ist eine Umformanlage zum Prägen und Warmumformen von Mikrostrukturen, dessen Kernstück das Grundgerät zur Krafterzeugung mit Vakuumkammer und Temperierung darstellt. Der prinzipielle Aufbau der Anlage, der in Abb. 3.7 schematisch wiedergegeben ist, besteht aus einem stabilen 4-Säulen Lastrahmen, einer oberen feststehenden Traverse mit Werkzeugeinheit, einer unteren beweglichen Traverse mit Substratplatte, sowie einem Prägeantrieb. Die Werkzeugeinheit und die Substratplatte besitzen integrierte Heiz-Kühl-Einheiten, die eine genaue Temperierung ermöglichen. Parallelitätsschwankungen zwischen Werkzeug- und Substratoberfläche können über einen Keilfehlerausgleich behoben werden.

Eine Vakuumkammer, die sich durch das Zu- und Auffahren der Maschine schließen und öffnen lässt, ermöglicht das Prägen unter Vakuum. Es steht eine Drehschieberpumpe zur Verfügung, die die Kammer auf einen Druck  $\leq 1$  mbar evakuieren kann. Der Antrieb der beweglichen Traverse erfolgt mechanisch durch eine Kugelumlaufspindel und einen Servomotor. Über eine hochpräzise Kraft-Weg-Regelung wird die spielfreie Bewegung der Substratplatte und die für den Prägevorgang notwendige Krafterzeugung und -regelung mit einer maximalen Prägekraft von bis zu 200 kN realisiert. Eine Auflistung der wichtigsten technischen Daten zur HEX03 ist in Tabelle 3.1 zu finden [JEN01].

Das Prägewerkzeug wird durch einen Werkzeughaltering befestigt, der an der oberen Grundplatte montiert wird. Das Halbzeug wird auf der Substratplatte positioniert. Eine PC-Einheit ermöglicht die Aufnahme von Messprotokollen zum Verlauf der Temperatur, der Prägekraft und der Relativbewegung von oberer und unterer Maschinenhälfte. Die



### 3.3. TECHNISCHE EIGENSCHAFTEN DER HEISSPRÄGEANLAGE



**Abb. 3.7:** Prinzipieller Aufbau der Heißprägeanlage HEX03 bestehend aus einem stabilen 4-Säulen Lastrahmen, einer oberen feststehenden Traverse mit Werkzeugeneinheit, einer unteren beweglichen Traverse mit Substratplatte, sowie einem Prägeantrieb. Integrierte Heiz-Kühl-Einheiten werden für eine genaue Temperierung von Werkzeug- und Substrat eingesetzt. Eine Vakuummkammer ermöglicht das Prägen unter Vakuum ( $< 1$  mbar). Skizze nach [Mehne07].

**Tab. 3.1:** Zusammenstellung der spezifischen technische Daten der in dieser Arbeit eingesetzten Heißprägeanlage HEX03.

Prägeeinheit	Schließkraft	100 N - 200 kN
	Schrittgröße	10 N
	min. Schließgeschwindigkeit	0,001 mm/min
	max. Schließgeschwindigkeit	200 mm/min
	Formeinsatzdurchmesser	max. 100 mm
Vakuum	Kammerdruck	$\leq 1$ mbar
Heiz- und Kühlsystem	max. Umformtemperatur	220 °C (bis 320 °C erweiterbar)
	Heiz- und Kühlrate	15 K/min

Temperaturmessung erfolgt hierbei sowohl in der oberen und unteren Grundplatte als auch in der Substrat- und Werkzeugaufnahme.

Nach dem Einlegen des Substrates wird die Vakuumkammer geschlossen und die Kammer evakuiert. Werkzeug und Substrat werden durch das Zusammenfahren bei einer bestimmten Anpresskraft in Kontakt gebracht und auf die gewünschte Prägetemperatur aufgeheizt. Durch den Antrieb der Grundeinheit wird die Prägekraft aufgebracht. Die Werkzeugeinheit und die Substratplatte werden im Anschluss an die Nachdruckzeit heruntergekühlt und die Kammer wieder belüftet. Das geprägte Substrat kann nach dem Auffahren der Maschine entnommen werden.

# Kapitel 4

## Herstellung mikro- und nanostrukturierter Prägwerkzeuge

Bei der Herstellung von Prägwerkzeugen mit Strukturgrößen im Submikrometer- und Nanometerbereich stößt man an die technologischen Grenzen herkömmlicher Fertigungsverfahren. Die Eignung des Nanoprägens als leicht zugängliche Produktionstechnologie für die Mikro- und Nanofertigung hängt somit auch von der Verfügbarkeit geeigneter Prägwerkzeuge ab. Es müssen daher Fertigungsstrategien für den Werkzeugbau entwickelt werden, mit deren Hilfe sich bestehende Auflösungsgrenzen überwinden und Strukturdetails bis unterhalb von 100 nm zuverlässig realisieren lassen. Dabei ist es notwendig, verschiedene Wege für die Werkzeugfertigung durch unterschiedliche Technologieansätze aufzuzeigen, mit denen man den Aspekten der Präzision, Material, Beständigkeit und Kosteneffizienz begegnen kann.

Eine Teilaufgabe der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung und Ausarbeitung alternativer Fertigungsstrategien für den Bau von nanostrukturierten Prägwerkzeugen. In diesem Abschnitt werden verschiedene Wege präsentiert, mit deren Hilfe sich auf unterschiedliche Weise hochpräzise Prägwerkzeugen aus Silizium oder Nickel für den Einsatz im Nanoprägeverfahren zuverlässig herstellen lassen. Zudem wird die Notwendigkeit einer Antihaftbeschichtung der Prägwerkzeuge am Ende des Kapitels durch entsprechender Untersuchungen thematisiert. Die chemischen Eigenschaften der eingesetzten Passivierungsschicht werden durch eine geeignete Untersuchungsmethode (XPS-Messung) analysiert.

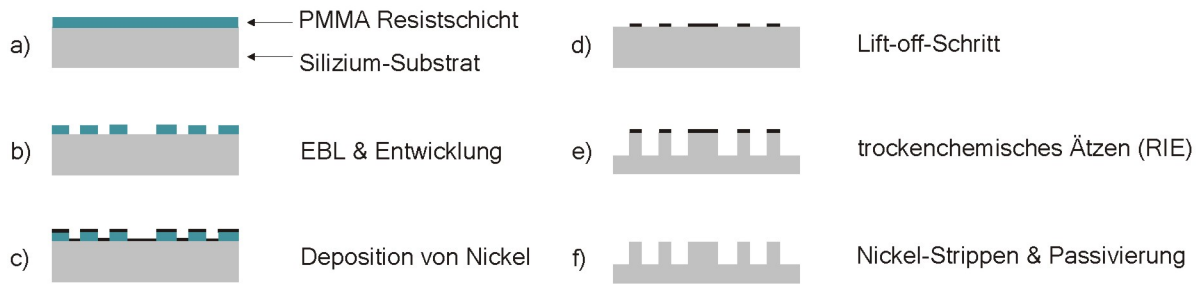
## 4.1 Herstellung von Prägewerkzeugen aus Silizium

Silizium dient seit Jahrzehnten als Basismaterial für die Halbleiterelektronik. Für diesen Werkstoff existieren daher zuverlässige Strukturierungsverfahren höchster Präzision im Mikro- und Nanometerbereich. Für die Fertigung von Werkzeugen aus Silizium können Wafer-basierte Prozesse und Technologien sowie kommerziell etablierte Anlagen eingesetzt werden, die aus der Mikrochipfertigung bereitgestellt werden. Neben seinen Halbleitereigenschaften besitzt Silizium nützliche mechanische Eigenschaften [Pete82], die es als Werkzeugmaterial hochinteressant machen [Beck99]. Monokristallines Silizium besitzt beispielsweise ein zu Stahl vergleichbares Elastizitätsmodul von 130 bis 188 GPa (kristallrichtungsabhängig) [Fis00]. Es ist plastisch praktisch nicht verformbar, zeigt keinerlei Materialermüdung und besitzt durch die Schmelztemperatur bei 1415 °C eine für das Prägen günstige thermische Stabilität. Für die Fertigung von nanostrukturierten Prägewerkzeugen eignet sich Silizium daher hervorragend als Werkzeugmaterial, da es die notwendigen Materialeigenschaften mit der Möglichkeit der Strukturierung bis in den Nanometerbereich verbindet.

Die verschiedenen Prozessschritte, die in dieser Arbeit bei der Herstellung mikro- und nanostrukturierter Prägewerkzeuge aus Silizium durchlaufen werden, sind in Abb. 4.1 in einem Überblick wiedergegeben. Das Verfahren wird im Folgenden näher beschrieben.

Ausgangspunkt bildet ein gereinigter und für mindestens 15 min bei 200 °C in einem Vakuumofen dehydrierter Silizium-Wafer (Durchmesser: 100 mm; Dicke  $500 \mu\text{m} \pm 25 \mu\text{m}$ ). Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt eine Rotationsbelackung des Siliziumsubstrates mit einer 150 nm dicken Resistschicht aus Polymethyl-Methacrylate (PMMA), das ein vergleichsweise hohes Molekulargewicht von 2200 kg/mol besitzt. Die verbleibenden Lösungsmittel werden nach der Belackung durch das Ausbacken bei 180 °C für 20 min im Vakuumofen entfernt. Der belackte Wafer wird im folgenden als Ganzes weiterprozessiert oder aber für kleinere Werkzeuge entlang seiner Kristallorientierung in einzelne Siliziumplättchen der gewünschten Größe (z.B. 20 mm x 20 mm) im Zielbruchverfahren zerteilt.

Die Strukturierung des PMMA-Resists erfolgt mittels Elektronenstrahlolithographie (*electron beam lithography*, EBL) bei einer Energie von 30 keV durch ein Rasterelektronenmikroskop LEO 1560 (Carl Zeiss SMT AG), das zu einem EBL-fähigen Schreibsystem erweitert wurde. Für die Herstellung der Prägewerkzeuge kommt der EBL eine zentrale Bedeutung zu, da durch sie die Generierung der Werkzeugstrukturen mit lateralen Abmessungen im Nanometerbereich ermöglicht wird. Aus diesem Grund ist der genaue maschinelle Grundaufbau zusammen mit den technischen Details sowie der durchgeführten



**Abb. 4.1:** Schematische Prozessübersicht der Herstellung von mikro- und nanostrukturierten Prägewerkzeugen aus Silizium: Ein Siliziumsubstrat wird mit einem elektronensensitiven Resist belackt (a). Über eine Elektronenstrahlolithographie und einen Entwicklungsschritt wird ein definiertes Muster im Resist erzeugt (b). Es folgt die Abscheidung einer dünnen Nickelschicht (c). Über einen Lift-Off-Schritt wird eine Nickelmaskierung für das Silizium geschaffen (d). Die Strukturen werden anschließend über ein trockenchemisches Ätzverfahren in das Siliziumsubstrat übertragen (e). Nach dem Ätzschritt wird das Nickel mit einer Säure entfernt und die Werkzeugoberfläche abschließend passiviert (f).

Proximity-Korrekturen im Anhang (Appendix A) ausführlich beschrieben.

Die während der EBL belichteten Bereiche des Resists werden durch eine Entwicklung für jeweils 10 sec in AR 600-56 Entwickler und AR 600-60 Stopper (ALLRESIST GmbH) entfernt. Das strukturierte Substrat wird mit Isopropanol und DI-Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Es folgt die Deposition einer dünnen Schicht aus Nickel auf die gesamte Substratoberfläche (typischerweise 10 nm) über eine Hochvakuum-Aufdampfanlage A700Q (Leybold Optics Dresden GmbH). Das thermische Verdampfen eines aufgewickelten Nickel-Drahts mit einer Reinheit von 99,9% (MaTecK GmbH) erfolgt hierbei aus einem durch Stromfluss geheizten Wolframschiffchen bei circa  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar. Die Aufdampftrate liegt etwa bei 0,05 bis 0,1 nm/sec.

Anschließend wird ein Ultraschall unterstützter Lift-Off-Schritt in N,N-Dimethylformamid (DMF) durchgeführt, durch den sich das verbleibende PMMA vom Substrat ablöst. Auf diese Weise wird eine definierte Nickelstruktur geschaffen, die in einem nachfolgenden trockenchemischen Plasmaätzprozess als Maskierung für das Silizium dient. Durch die Übertragung der hochaufgelösten Nickelstrukturen in das Siliziumsubstrat werden quasi-dreidimensionale Werkzeugstrukturen im Nanometerbereich mit nahezu vertikalen Seitenwänden und minimalen Oberflächenrauigkeiten erzeugt. Nickel wird in dieser Arbeit für die Maskierung eingesetzt, da es sich durch eine gegenüber Polymermaterialien erhöhte Selektivität auszeichnet und die Anforderungen hinsichtlich Maßhaltigkeit und Zuverlässigkeit erfüllt.

Die prozesstechnischen Details des anisotropen Siliziumätzens mit einer ICP-Plasmaätzanlage Plasmalab 80+ICP 65 (Oxford Instruments GmbH) sind im Anhang (Appendix

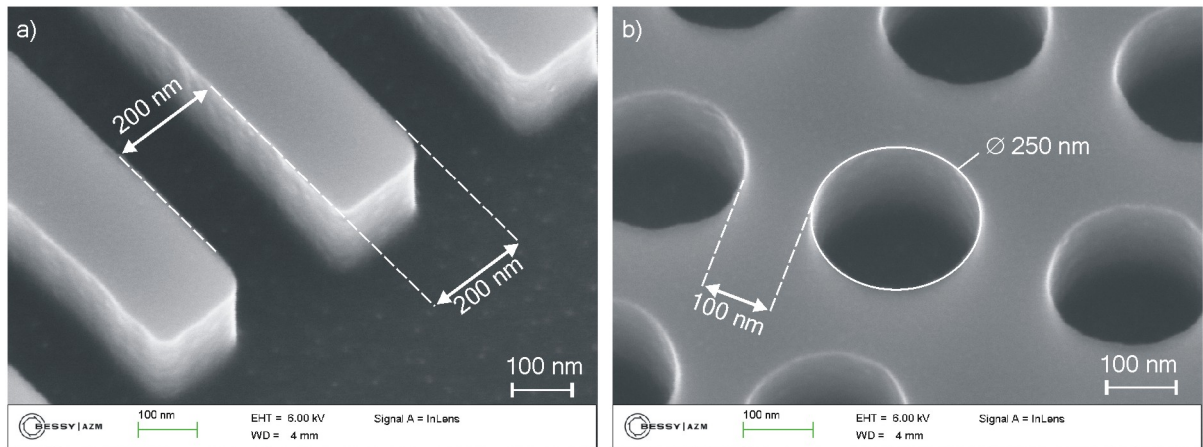
B) ausführlich beschrieben. Für das fluorbasierte Siliziumätzen wird das Ätzgas Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) eingesetzt. Das für die Übertragung der Nanostrukturen hinreichend anisotrope Ätzprofil kann durch die Zugabe eines Passivierungsgases Octafluorocyclobutan ( $\text{C}_4\text{F}_8$ ) erreicht werden. Ein ermittelter Arbeitspunkt für ein optimales Ätzergebnis hinsichtlich Strukturgenauigkeit (Anisotropie) und Oberflächenrauigkeit wird bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar und einer Prozessgasmischung von 20 sccm  $\text{SF}_6$  und 15 sccm  $\text{C}_4\text{F}_8$ , einer ICP-Leistung von 220 W sowie einer HF-Leistung von 20 W erreicht. Es ergibt sich eine Ätzrate für das Silizium von ca. 13,5 nm/min und eine Selektivität gegenüber dem Maskenmaterial Nickel von über 50. Das vorgestellte Ätzverfahren ermöglicht die Fertigung von Strukturhöhen von einigen Nanometern bis wenigen Mikrometern.

Nach dem Abschluss des Siliziumätzen wird die auf der Oberfläche zurückbleibende Passivierungsschicht über ein Sauerstoffplasma für 2 min bei 50 W und  $10^{-1}$  mbar entfernt. Die Nickelmaskierung wird mit einer 25%igen Salzsäure (HCl) nasschemisch entfernt. Es folgt ein weiterer Reinigungsschritt im Sauerstoff-Plasma. Die anschließende Oberflächenpassivierung durch eine Antihafschicht ist (zusammen mit einer Charakterisierung der Reinigungsschritte) in Kapitel 4.4 näher beschrieben.

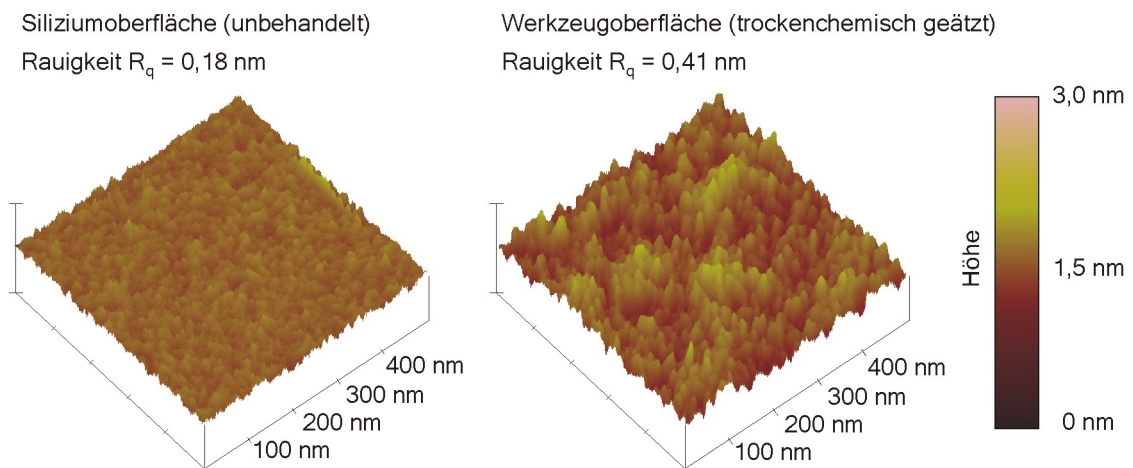
Die mit Hilfe des vorgestellten Fertigungsverfahrens erreichbaren Kenngrößen für Prägewerkzeuge aus Silizium sind in Tab. 4.1 auf S. 42 zusammengefasst. Der Einsatz der EBL als strukturgebende Technologie ermöglicht eine skalenübergreifende Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen, wobei sich laterale Strukturauflösungen von einigen Millimetern bis in den sub-50 nm Bereich (ca. 30 nm) realisieren lassen. Das trockenchemische Siliziumätzen ermöglicht ein maximales Aspektverhältnis von  $\text{AR}=10$ .

Exemplarische Werkzeugstrukturen sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die Aufnahmen über ein Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen eine periodische Struktur von 200 nm breiten Rippen, in einem Abstand und einer Höhe von ebenfalls 200 nm. Des Weiteren ist eine gleichmäßige Lochstruktur (oder Porenfeld) abgebildet, dessen Kavitäten einen Durchmesser von 250 nm und einen minimalen Abstand von 100 nm aufweisen. Beide Aufnahmen demonstrieren das hochgradig anisotrope Ätzprofil, durch das sich vertikale Seitenwände der Werkzeugstrukturen erzeugen lassen.

Eine geringe Rauigkeit der Werkzeugoberflächen, die für den Einsatz in Prägeverfahren durch minimierte Adhäsionskräfte besonders vorteilhaft ist, wird durch Messungen am Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscopy*, AFM) in Abb. 4.3 nachgewiesen. Die AFM-Messungen ergeben für die native Siliziumoberfläche eine mittlere Rauigkeit (quadratisches Mittel) von  $R_q = 0,18$  nm. Dieser Rauigkeitswert wird durch das trockenchemische Ätzen nur im geringen Maße verändert. Nach der Ätzung erhöht sich der Wert auf  $R_q = 0,41$  nm. Die abgebildeten REM- und AFM-Aufnahmen demonstrieren die



**Abb. 4.2:** REM-Aufnahmen von exemplarischen Nanostrukturen eines Siliziumwerkzeuges. Gezeigt sind 200 nm tief in Silizium geätzte Rippenstrukturen mit einer Breite und einem Abstand von 200 nm (a), sowie Poren mit einem Durchmesser von 250 nm und einem minimalen Abstand von 100 nm (b). Veranschaulicht werden die vertikalen Seitenwände der Strukturen, die sich durch den hochgradig anisotropen Ätzprozess erzeugen lassen. Die REM-Aufnahmen demonstrieren die Fähigkeiten des entwickelten Fertigungsverfahrens hinsichtlich Auflösung, Präzision und Beschaffenheit der hergestellten Prägewerkzeuge.



**Abb. 4.3:** AFM-Messungen an einer Siliziumoberfläche vor und nach dem trockenchemischen Ätzprozess. Eine geringe Rauigkeit der Werkzeugoberflächen, die für den Einsatz in Prägeverfahren durch minimierte Adhäsionskräfte besonders vorteilhaft ist, werden durch Messungen nachgewiesen. Die mittlere Rauigkeit der nativen Siliziumoberfläche beträgt 0,18 nm. Nach der Ätzung erhöht sich der Wert auf 0,41 nm.

Fähigkeiten des entwickelten Fertigungsverfahrens hinsichtlich Auflösung, Präzision und Beschaffenheit der hergestellten Prägwerkzeuge aus Silizium.

## 4.2 Herstellung von Prägwerkzeugen aus Nickel

Der Vorteil des Siliziums als Werkzeugmaterial ist die Möglichkeit der hochpräzisen Nanostrukturierung durch den Einsatz der Elektronenstrahlolithographie und eines trockenchemischen Ätzprozesses. Nachteilig ist hingegen die hohe Bruchanfälligkeit des Materials bei mechanischer Belastung. Eine höhere Stabilität des Werkzeuges und damit eine längere Lebensdauer kann entsprechend der klassischen Materialwahl in der Werkzeugfertigung durch den Einsatz von Metallen erreicht werden. Metalle lassen sich allerdings durch herkömmliche Strukturierungsverfahren der Feinwerktechnik nur bis in Bereiche von wenigen 10  $\mu\text{m}$  bearbeiten [Guber04],[Hupe07]. Durch die galvanische Abformung lithographisch erzeugter Strukturen kann die Auflösungs Grenze zwar weiter reduziert werden [Menz05], für die Herstellung von Submikrometer- und Nanometerstrukturen ist aber auch diese Methode nur bedingt geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher ein neuartiges Herstellungsverfahren für Prägwerkzeuge entwickelt, mit dessen Hilfe eine Fertigung von Werkzeugstrukturen aus Nickel bis in den sub-100 nm Bereich ermöglicht wird.

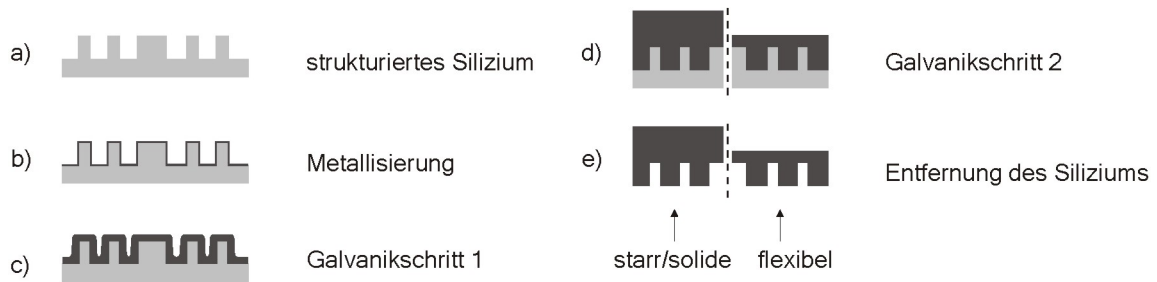
### 4.2.1 Nanogalvanische Abformung von Silizium-Urformen

In Abb. 4.4 ist der Ablauf der Prozessschritte für die Fertigung mikro- und nanostrukturierter Prägwerkzeuge aus Nickel schematisch dargestellt. Das Verfahren baut auf der Idee eines Fertigungskonzeptes für die Herstellung von mikrostrukturierten Prägwerkzeugen aus Metallen [Elde95] auf, das in dieser Arbeit für die Erzeugung nanoskaliger Werkzeugstrukturen adaptiert wurde. Die Grundlage bildet eine entsprechend der in Kapitel 4.1 beschriebenen Prozesse hergestellte Silizium-Urform.

Die gereinigte Siliziumoberfläche wird über eine Hochvakuum-Aufdampfanlage A700Q (Leybold Optics Dresden GmbH) mit einer Metallschicht aus Nickel bedampft, um eine Startschicht für nachfolgende Galvanikprozesse zu erzeugen. Da hierfür eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zur Verfügung stehen muss, wird bei der Vakuumbedampfung eine minimale Schichtdicke von 30 nm nicht unterschritten.

Die anschließende Gleichstromgalvanik wird in einer Nassprozessanlage Galvanikmodul  $\mu\text{GALV}$  (MOT GmbH) bei einer Temperatur von 50° C und einem pH-Wert von 3,8 in einem kommerziell erhältlichen Nickelsulfamatelektrolyt  $\mu\text{Chem}$  410 (SurTec Deutschland GmbH) durchgeführt. Als Benetzungsmittel wird das Netzmittel  $\mu\text{Chem}$  410/1 eingesetzt.





**Abb. 4.4:** Schematische Prozessübersicht der Herstellung von mikro- und nanostrukturierten Prägewerkzeugen aus Nickel durch die nanogalvanische Abformung von Silizium-Urformen: Ausgangspunkt ist ein trockenchemisch geätztes Siliziumsubstrat als Urform (a). Die Siliziumoberfläche wird mit einer leitfähigen Metallschicht aus Nickel bedampft (b), die anschließend als Startschicht während der Nickelgalvanisierung dient. Bei geringer Stromdichte von  $1 \text{ A/dm}^2$  (kleine Wachstumsrate von ca.  $160 \text{ nm/min}$ ) werden die Nanokavitäten des Silizium in einem ersten Galvanikschritt mit Nickel gefüllt (c). Durch einen zweiten Galvanikschritt wird bei größerer Stromdichte von  $10 \text{ A/dm}^2$  (hohe Wachstumsrate von ca.  $100 \mu\text{m/h}$ ) eine Hinterfütterung beliebiger Dicke aufgewachsen (d). Durch die entsprechende Wahl der Abscheidungsdauer lassen sich entweder massive Werkzeuge oder flexible Werkzeugfolien erzeugen. Letzte sind für Rollprägeverfahren von enormer Relevanz. Nach der Galvanik wird die Silizium-Urform durch eine KOH-Ätzung vollständig aufgelöst und so die Nickelstrukturen freigelegt (e).

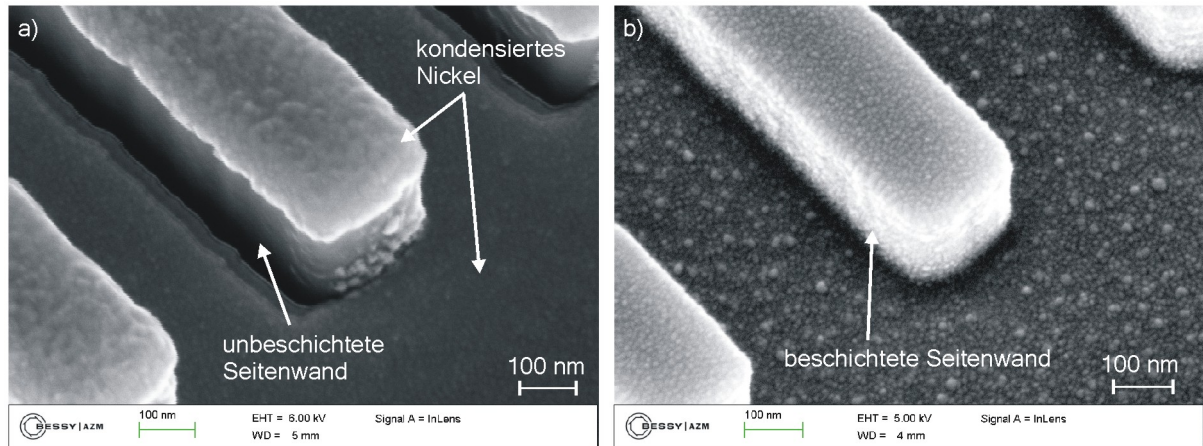
Bei einer Stromdichte von  $1 \text{ A/dm}^2$  werden zunächst die Zwischenräume der Siliziumstrukturen in einem ersten Galvanikschritt durch das Abscheiden von Nickel bei einer vergleichsweise geringen Wachstumsrate von ca.  $160 \text{ nm/min}$  ( $10 \mu\text{m/h}$ ) aufgefüllt. Das verlangsamte Aufwachsen verhindert hierbei die Bildung von Fehlstellen und Einschlüssen. Nach dem vollständigen Überwachsen der Siliziumstrukturen schließt sich unmittelbar ein zweiter Galvanikschritt an, durch den bei erhöhter Stromdichte von  $10 \text{ A/dm}^2$  und einer Wachstumsrate von ca.  $100 \mu\text{m/h}$  eine Hinterfütterung des Werkzeuges aufgewachsen wird. Durch die entsprechende Wahl der Abscheidungsdauer lassen sich an dieser Stelle entweder solide Prägewerkzeuge in einer Stärke von bis zu wenigen Millimetern oder flexible Werkzeugfolien geringerer Dicke (z.B.  $50 \mu\text{m}$ ) erzeugen. Letztere sind für Rollprägeverfahren von enormer Relevanz [Mäke05],[Tan98].

Nach der galvanischen Abformung der Silizium-Urform und dem Aufwachsen des Nickels zur gewünschten Dicke wird das Nickelwerkzeug in einem nasschemischen Ätzschritt freigelegt. Mit Hilfe einer 30%igen Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) wird das Silizium bei einer Temperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  vollständig aufgelöst, wobei das Nickel durch die Ätzlösung nicht angegriffen wird. Das freigeätzte Werkzeug kann anschließend aus dem Ätzbad entnommen werden. Die Reinigung erfolgt in Aceton, Isopropanol sowie DI-Wasser und durch einen Ätzschritt für  $60 \text{ sec}$  in einem Sauerstoffplasma bei  $50\text{W}$ . Die Kenngrößen für Prägewerkzeuge aus Nickel durch die galvanische Abformung einer Silizium-Urform sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

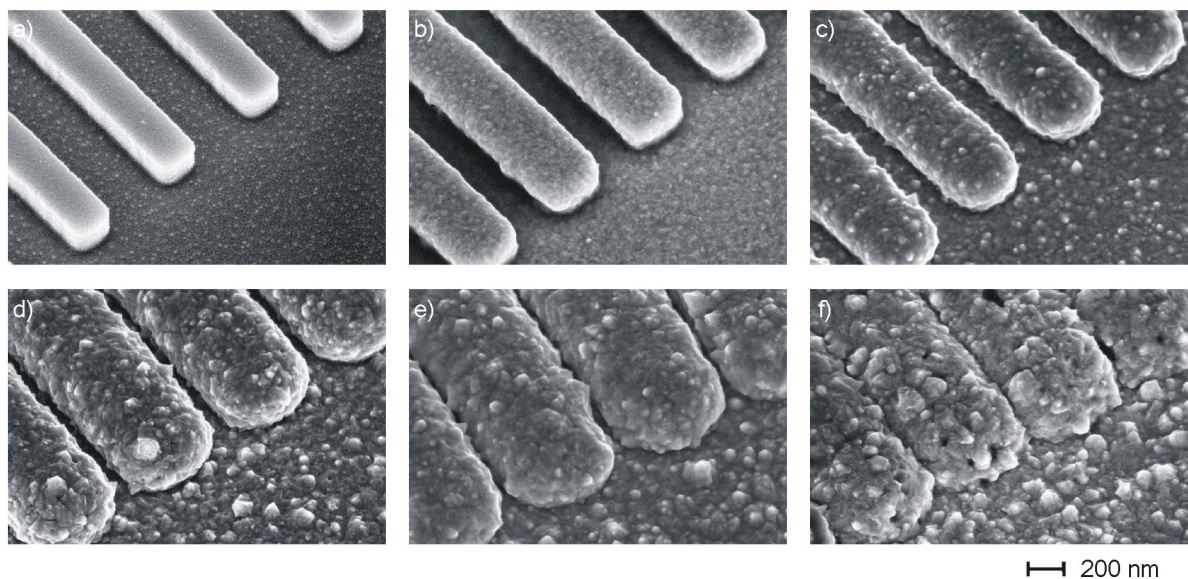
Für die galvanische Abformung von Werkzeugstrukturen der Größenordnung von wenigen hundert Nanometern und kleiner kommt der Materialwahl der Startschicht eine besondere Bedeutung zu. Sie bestimmt die physikalische und chemische Beschaffenheit der späteren Werkzeugoberfläche. Zusätzlich beeinflusst sie vor allem im Größenbereich unter 100 nm die mechanischen Eigenschaften der Werkzeugstrukturen, deren Dimensionen hier vergleichbar mit der Dicke der Startschicht sind. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle abweichend von bislang veröffentlichten Arbeiten auf diesem Gebiet keine herkömmlichen Startschichten beispielsweise aus Chrom-Gold eingesetzt [Haat06], [Ansa06], [Hong07]. Die elektrische Kontaktierung der Siliziumoberfläche für die Galvanik erfolgt vielmehr durch das eigentliche Werkzeugmaterial selbst.

Neben der geeigneten Materialwahl ist das richtige Depositionsverfahren der Startschicht ein wesentlicher Faktor für die zuverlässige Werkzeugfertigung. In diesem Zusammenhang wird das Aufdampfen der Nickel-Startschicht genauer untersucht. Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.5 zeigen eine strukturierte Siliziumoberfläche, die zur Untersuchung der Kantenabdeckung auf zwei unterschiedliche Weisen mit 30 nm Nickel bedampft wurde. Für eine feststehende Substrathalterung kommt es aufgrund von Abschattungseffekten zu einer ungenügenden Beschichtung der Seitenwände der Werkzeugstrukturen, wie Abb. 4.5 a) belegt. Der Einsatz eines rotierenden Halters (Kalotte) für die Substrate führt zu einer konstanten Bewegung entlang einer zur Verdampfungsquelle ausgerichteten Kugeloberfläche. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung des Nickels auf der gesamten Oberfläche inklusive der vertikalen Seitenwände, wie in Abb. 4.5 b) zu sehen ist. Dadurch wird eine durchgehende elektrische Kontaktierung garantiert, die für ein gleichmäßiges Schichtwachstum während des Galvanik-Prozesses notwendig ist. Eine ungleichmäßige Startschicht würde zu einem inhomogenen Schichtwachstum während der Galvanisierung und somit im nanoskaligen Bereich zu einer unvollständigen bzw. fehlerhaften Abformung der Nanostrukturen führen.

Eine tiefgreifende Bewertung der inneren Beschaffenheit der Nickelstrukturen erfordert eine detaillierte Betrachtung des Wachstumsverhaltens der Nickel-Schicht während der Galvanik. Daraus können Rückschlüsse auf das Füllungsverhalten innerhalb der Nanokavitäten zwischen dicht benachbarten Siliziumstrukturen gezogen werden. Aus diesem Grund wird eine Studie über den zeitlichen Verlauf des Überwachsens der Strukturen der Silizium-Urform angefertigt. Das zeitlich aufgelöste Wachstum der Nickelschicht auf einer strukturierten Siliziumoberfläche wird durch eine Serie von REM-Aufnahmen in Abb. 4.6 a)-f) gezeigt. Eine Siliziumstruktur aus 200 nm breiten und hohen Rippen, die jeweils in einem Abstand von 400 nm zueinander stehen, wird mit einer 30 nm dicken Schicht Nickel mit Hilfe der rotierenden Kalotte bedampft. Anschließend erfolgt die galva-



**Abb. 4.5:** REM-Aufnahmen zur Untersuchung der Kantenabdeckung aufgedampfter Nickel-Startschichten: Die strukturierte Siliziumoberfläche wird mit einer 30 nm dicken Nickelschicht bedampft. Für eine feststehende Substrathalterung kommt es aufgrund von Abschattungseffekten zu einer ungenügenden Beschichtung der Seitenwände der Werkzeugstrukturen (a). Der Einsatz eines rotierenden Substrathalters (Kalotte) garantiert eine gleichmäßige Verteilung des Nickels auf der gesamten Oberfläche (b). Dadurch wird eine durchgehende elektrische Kontaktierung und ein gleichmäßiges Schichtwachstum während der Galvanik auch innerhalb der Kavitäten garantiert.



**Abb. 4.6:** Zeitliche Auflösung des Schichtwachstums von Nickel auf einer strukturierten Siliziumoberfläche während der Galvanik. Die REM-Aufnahmen zeigen eine Siliziumstruktur aus 200 nm breiten und hohen Rippen in einem Abstand von 400 nm, die mit einer 30 nm dicken Nickelschicht bedampft wurde (a). Anschließend erfolgt die Abscheidung einer ca. 250 nm dicken Nickelschicht. Um das Schichtwachstum während der Galvanik zu betrachten und um eine Aussage über den inneren Aufbau der Nickelstrukturen treffen zu können, wird die Galvanik jeweils nach ca. 50 nm unterbrochen und die aufgewachsene Schicht durch eine REM-Analyse dokumentiert (b)-(f). Die adäquate Kavitätenfüllung durch den galvanischen Schritt kann auf diese Weise dokumentiert werden. Die REM-Aufnahmen zeigen das Verschmelzen der Wachstumsfronten ohne signifikante Einschlüsse oder Fehlstellen.

nische Abscheidung einer ca. 250 nm dicken Nickelschicht, wobei die Galvanik wiederholt nach 20 sec unterbrochen wird. Durch die REM-Analyse nach jedem Galvanikschritt kann das Wachstum der Nickelschicht, aufgelöst in ca. 50 nm Schritten, dokumentiert werden. Durch die Kontaktierung der Seitenwände und das isotrope Schichtwachstum wächst das Nickel im vergleichbaren Maße in vertikaler und horizontaler Richtung auf. Wegen der geringen Wachstumsrate von ca. 160 nm/min verschmelzen die Wachstumsfronten ohne signifikante Einschlüsse oder Fehlstellen. Die ausreichende Füllung bzw. ein fehlerfreies Überwachsen der Siliziumstrukturen ist damit belegt, was für die zuverlässige Fertigung von Prägeworkzeugen im Sinne von struktureller Maßhaltigkeit und Stabilität zwingend erforderlich ist.

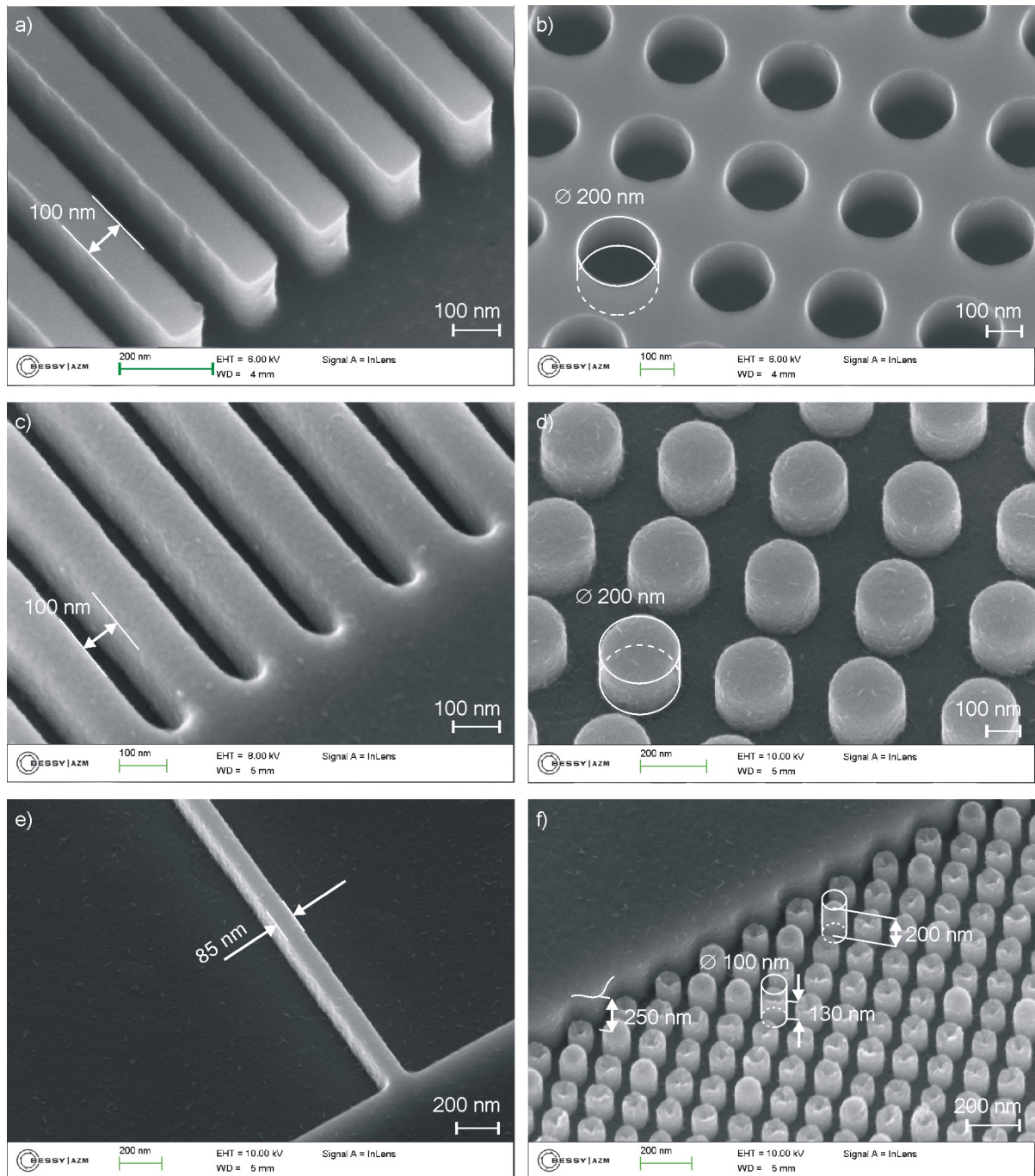
Zur Veranschaulichung nanogalvanisch abgeformter Werkzeugstrukturen aus Nickel dienen die in Abb. 4.7 gezeigten REM-Aufnahmen. Exemplarisch abgebildet sind 200 nm hohe Silizium-Urformen (siehe Abb. 4.7 a)-b)) und deren komplementäre Nickelstrukturen (siehe Abb. 4.7 c)-d)). Sowohl die 100 nm breiten Linienstrukturen in einem Abstand von 100 nm als auch die Rundkavitäten mit einem Durchmesser von 200 nm können erfolgreich in Nickel abgeformt werden. Die Oberflächen des Nickelwerkzeuges zeigen eine geringe Rauigkeit. Allerdings sind Strukturkanten weniger stark ausgeprägt als bei den Silizium-Urformen. Dennoch wird eine ausreichende Maßhaltigkeit der Werkzeugstrukturen durch die REM-Aufnahmen belegt.

Am Beispiel der in Abb. 4.7 e) gezeigten 85 nm breiten Linienstruktur wird die Möglichkeit der Strukturzeugung bis in den sub-100 nm Bereich veranschaulicht. Durch das gleichzeitige Schichtwachstum in vertikaler und horizontaler Richtung ist das maximal erreichbare Verhältnis von Höhe zu Breite (*aspect ratio*, AR) für die Nickelstrukturen begrenzt. Dies wird durch die fehlerhafte Abformung der Säulenstrukturen in Abb. 4.7 f) verdeutlicht. Bei einem Durchmesser von 100 nm sind die Strukturen entweder nur bis zu einer maximalen Höhe von 200 nm (entspricht einer  $AR \approx 2$ ) oder aber durch die mangelnde Strukturfüllung unvollständig abgeformt. Daraus ergibt sich eine Limitierung des vorgestellten Verfahrens. Es lassen sich ausschließlich Werkzeugstrukturen mit einem Aspektverhältnis von zwei oder kleiner herstellen. Aus diesem Grund kann für die in Abb. 4.7 e) gezeigte Stegstruktur beispielsweise nur eine Höhe von ca. 170 nm bestimmt werden. Die Silizium-Urform mit einer Strukturtiefe von 200 nm wird an dieser Stelle demnach nicht vollständig abgeformt.

Trotz der aufgezeigten technologischen Grenzen eignet sich das vorgestellte Fertigungsverfahren für die Herstellung nanostrukturierter Prägeworkzeuge, indem es die Möglichkeiten der hochpräzisen Nanostrukturierung von Silizium auch für Nickel über einen Galvanikprozess zugänglich macht.



## 4.2. HERSTELLUNG VON PRÄGEWERKZEUGEN AUS NICKEL



**Abb. 4.7:** Die REM-Aufnahmen dienen der Veranschaulichung nanogalvanisch abgeformter Nickelstrukturen mittels Silizium-Urformen. Die abgebildeten 200 nm hohen Siliziumstrukturen zeigen 100 nm breite Linien in einem Abstand von 100 nm (a) und Rundkavitäten mit einem Durchmesser von 200 nm (c). Beide Silizium-Urformen lassen sich galvanisch in komplementäre Linien- (b) bzw. Säulenstrukturen (e) aus Nickel abformen. Am Beispiel einer 85 nm breiten Linienstruktur können die Möglichkeiten der Strukturierung bis in den sub-100 nm Bereich belegt werden (f). Durch das gleichzeitige Schichtwachstum in vertikaler und horizontaler Richtung können Säulenstrukturen nicht vollständig galvanisch abgeformt werden, wenn die räumlichen Abmessungen ein Aspektverhältnis von zwei überschreitet (f).

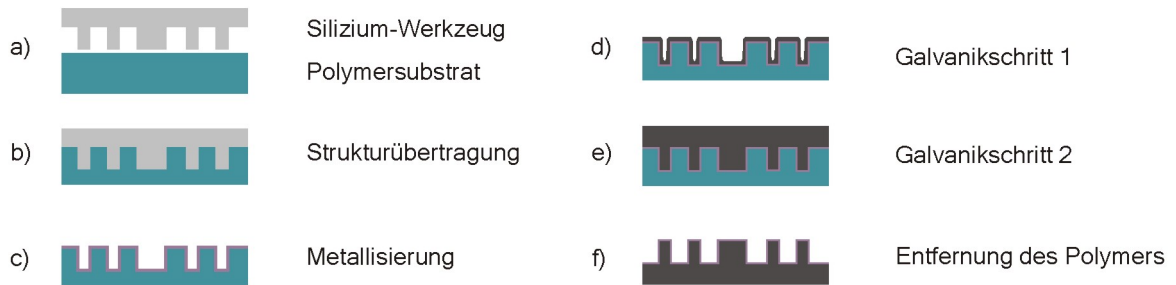
### 4.2.2 Nanogalvanische Abformung von PMMA-Formen

Der Nachteil des zuvor präsentierten Fertigungsverfahrens liegt in dem Verlust der aufwendig und kostenintensiv gefertigten Silizium-Urform durch das Auflösen im KOH-Ätzbad, dass somit jeweils nur einmalig umkopiert werden kann. Ein alternatives Verfahren für die Fertigung von Prägewerkzeugen aus Nickel, welches die mehrmalige Verwendung der Urform ermöglicht, ist demnach von hohem praktischen Nutzen. Vergleichbare Verfahren sind für die Herstellung von mikrostrukturierten Prägewerkzeugen mit Silikonformen bekannt [Lore06]. Aus diesem Grund wird eine weitere Fertigungsalternative untersucht, die im Folgenden in kurzer Form vorgestellt wird. Die entsprechenden Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit am *Center for Advanced Microstructures and Devices* (CAMD) der *Louisiana State University* durchgeführt und beschränken sich auf die Demonstration einer prinzipiellen Machbarkeit, ohne dabei eine tiefgreifende Verfahrensanalyse anzubieten.

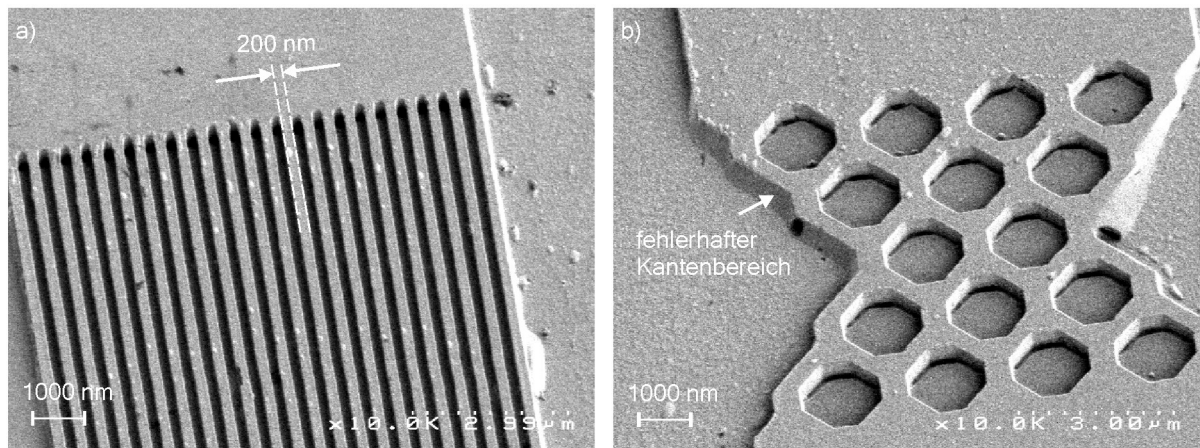
Die schematische Darstellung des Fertigungsverfahrens von mikro- und nanostrukturierten Prägewerkzeugen aus Nickel ohne Verlust der aufwendig hergestellten Silizium-Urform ist in Abb. 4.8 wiedergegeben. Das strukturierte Siliziumsubstrat dient hier nicht als Urform für den galvanischen Schritt. Es wird als Werkzeug eingesetzt, um die Strukturen in ein Polymersubstrat aus PMMA durch Prägen zu übertragen. Die mikro- und nanostrukturierte Oberfläche der PMMA-Form wird vergleichbar mit dem zuvor beschriebenen Verfahren isotrop metallisiert, wobei aufgrund der mangelnden Haftung von Nickel und PMMA auf herkömmliche Startschichten aus Chrom-Gold zurückgegriffen werden muss. Anschließend erfolgt über einen zweigeteilten nanogalvanischen Schritt die Abformung der Polymerstrukturen in ein Metall. Die Freilegung des Nickel-Werkzeuges folgt abschließend über das Auflösen des Polymers durch ein geeignetes Lösungsmittel wie Aceton oder Ethylacetat. Da die Siliziumstruktur als Werkzeug am Ende des Verfahrens nicht geopfert werden muss und daher erneut eingesetzt werden kann, lassen sich über den Zwischenschritt der geprägten Polymersubstrate nahezu beliebig viele Werkzeugkopien herstellen.

Die in Abb. 4.9 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen beispielhafte Werkzeugstrukturen, die über das beschriebene Verfahren gefertigt wurden. Hierfür wird ein geprägtes PMMA-Substrat mit einer galvanischen Startschicht aus 50 nm Chrom und 100 nm Gold vakuumbedampft. Anschließend erfolgt die Abscheidung einer Nickel-Eisen-Legierung aus einem Nickel-Eisen-Sulfatbad (Eisenanteil ungefähr 3,5%) bei 50 °C und einer Stromdichte von ca. 2 A/dm<sup>2</sup>. Die konstante Stromdichte kann für das Aufwachsen der Hinterfütterung allerdings prinzipiell erhöht werden. Die Kenngrößen für Prägewerkzeuge aus Nickel-Eisen durch die galvanische Abformung einer Polymerform sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

## 4.2. HERSTELLUNG VON PRÄGEWERKZEUGEN AUS NICKEL



**Abb. 4.8:** Schematische Prozessübersicht der Herstellung mikro- und nanostrukturierter Prägewerkzeuge aus Nickel durch die nanogalvanische Abformung von PMMA-Formen: Das strukturierte Siliziumsubstrat wird als Werkzeug eingesetzt (a), um die Oberflächenstrukturen in ein Polymersubstrat (z.B. PMMA) durch Prägen zu übertragen (b). Die strukturierte Polymeroberfläche wird anschließend mit einem Metall isotrop beschichtet (c) und über einen zweiteiligen Galvanikschrift in Metall abgeformt (d)-(e). Das Polymersubstrat wird am Ende durch ein Lösungsmittel entfernt und das Nickel-Werkzeug auf diese Weise freigelegt (f). Das Silizium kann als Werkzeug über den Zwischenschritt eines geprägten Polymersubstrats nahezu beliebig oft eingesetzt werden.



**Abb. 4.9:** REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung nanogalvanisch abgeformter Nickelstrukturen mittels PMMA-Formen. Die 200 nm breiten und hohen Linienstrukturen sind vollständig abgeformt worden, zeigen jedoch vergleichsweise ungenaue Konturen (a). Vor allem in Kantenbereichen ergeben sich fehlerhafte Werkzeugstrukturen (b). Verursacht werden diese Fehler durch unvollständig gefüllte Strukturen der Polymerformen beim Prägen sowie Deformationen beim Entformen wie überzogene Spitzen. Die Präzision der Werkzeugstrukturen ist folglich durch die Genauigkeit der Strukturübertragung beim Abformen bestimmt. Durch eine Optimierung des Prägeprozesses lässt sich das Ausmaß solcher Defekte prinzipiell minimieren.

Abb. 4.9 a) zeigt die Herstellung der kleinsten durch das gegebene Werkzeugdesign herstellbaren Strukturen. Die 200 nm breiten und hohen Linienstrukturen sind vollständig abgeformt, zeigen jedoch im Bereich der Strukturränder vergleichsweise ungenaue Kantenverläufe auf. Die Präzision der Werkzeugstrukturen ist vor allem durch die Qualität der Strukturübertragung vom Silizium in das Polymersubstrat durch das Prägen bestimmt. Die Kantenbereiche in Abb. 4.9 b) verdeutlichen diesen Zusammenhang. Unvollständig abgeformte Polymerstrukturen führen in der Nähe von Strukturkanten zur fehlerhaften Ausbildung der Werkzeugformen. Desweiteren werden abgesenkte Bereiche durch Deformationen beim Entformen wie überzogene Spitzen in den Polymerformen verursacht. Durch eine Optimierung des Prägeprozesses lässt sich das Ausmaß solcher Defekte prinzipiell minimieren. Eine geringe Oberflächenrauigkeit und eine hohe Strukturgenauigkeit kann allerdings mit diesem Verfahren nur bedingt erreicht werden. Es kann jedoch überall dort eingesetzt werden, wo geringere Ansprüche an die Präzision der Prägewerkzeuge gefordert sind bzw. die moderate Strukturgenauigkeit einen unkritischen Aspekt darstellt.

Die jeweiligen Vor- und Nachteile der vorgestellten Fertigungsstrategien werden im folgenden Abschnitt in einer Übersicht zusammenfassend gegenübergestellt und bewertet.

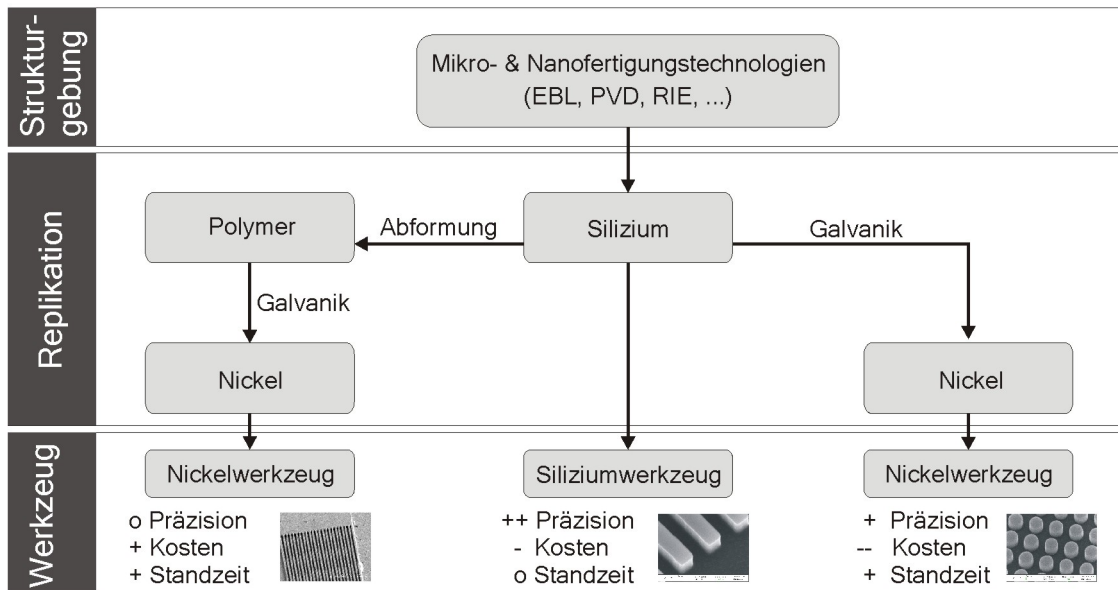
### 4.3 Vergleich der Fertigungsstrategien

Die vorgestellten Fertigungsstrategien für die Herstellung von Prägewerkzeugen mit Strukturgrößen im Submikrometer- und Nanometerbereich sind nocheinmal in Abb. 4.10 in einer graphischen Übersicht zusammengefasst, durch die eine Gegenüberstellung der entsprechenden Prozessschritte während des Werkzeugbaus erfolgt. Die Kenngrößen der jeweiligen Prägewerkzeuge werden in Tabelle 4.1 aufgeführt und miteinander verglichen. Sämtliche Verfahrensstrategien für den Werkzeugbau basieren auf der Erzeugung von hochpräzisen Strukturen in einem Siliziumsubstrat mit Mikro- und Nanofertigungstechnologien, wie Elektronenstrahlolithographie (EBL) und reaktives Ionen-Ätzen (RIE). Auf diese Weise wird die für die zuverlässige Strukturierung des Prägewerkzeuges erforderliche Maßhaltigkeit und Präzision erreicht, wobei sich definierte Siliziumstrukturen mit einer lateralen Strukturauflösung von einigen Millimetern bis in den sub-50 nm Bereich bei einem maximalen Aspektverhältnis von 10 erzeugen lassen. Bei einem entsprechenden Design der Werkzeugformen sind Strukturhöhen bis zu wenigen Mikrometern möglich. Die Fertigung des Prägewerkzeuges kann auf der Größenebene von Wafern oder aber im *Shim*-Format erfolgen.

Wie in Abb. 4.10 skizziert ist, kann das strukturierte Silizium als Prägewerkzeug direkt



### 4.3. VERGLEICH DER FERTIGUNGSSTRATEGIEN



**Abb. 4.10:** Zusammenfassung und Vergleich der unterschiedlichen Fertigungsstrategien für die Herstellung von Prägewerkzeugen aus Silizium oder Nickel mit Strukturgrößen im Submikrometer- und Nanometerbereich. Die Bewertung der Verfahren erfolgt hinsichtlich der Präzision der Werkzeugstrukturen, der Kosteneffizienz der Herstellungsprozedur und der Beständigkeit des Werkzeuges während der Anwendung im Prägeverfahren.

(ohne Replikation) eingesetzt werden. Siliziumwerkzeuge sind durch ihre äußerst hohe Präzision der Werkzeugstrukturen charakterisiert. Nachteilig ist der hohe Fertigungsaufwand und die damit verbundenen hohen Herstellungskosten. Darüber hinaus ergibt sich für sie nur eine moderate Standzeit, da Siliziumwerkzeuge bei zu hoher mechanischer Belastung irreversibel zerstört werden können. Die technischen Details sind in Tabelle 4.1 - Verfahren 1 aufgelistet.

Eine verbesserte Beständigkeit ergibt sich für Prägewerkzeuge aus Nickel. Die Herstellung erfolgt, wie in Abb. 4.10 dargestellt ist, durch die galvanische Abformung der strukturierten Siliziumoberfläche. Dadurch lassen sich die Möglichkeiten der hochpräzisen Siliziumstrukturierung auch für Metalle ausnutzen. Da die Nickelstrukturen nur zu einem gewissen Maße die Präzision der Siliziumstruktur übernehmen können, zeichnen sich die Nickelwerkzeuge durch eine gegenüber dem siliziumbasierten Verfahren verminderte Genauigkeit aus. Die zusätzlichen Prozessschritte wirken sich negativ auf die Fertigungskosten aus. Die Werkzeugfertigung von flexiblen Folienwerkzeugen hat eine hohe Relevanz für das Rollprägen, das zukünftig unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit gegenüber den planaren Prägetechnologien zunehmend an Bedeutung gewinnen wird. Die Kenngrößen des Fertigungsverfahrens sind in Tabelle 4.1 - Verfahren 2 festgehalten.

Eine kosteneffizientere Fertigung der Prägewerkzeuge aus Nickel wird ermöglicht, wenn die Siliziumstrukturen über die Replikation durch Prägen in ein Polymersubstrat über-

**Tab. 4.1:** Kenngrößen der Fertigungsstrategien für mikro- und nanostrukturierte Prägewerkzeuge.

Kenngröße	Verfahren 1	Verfahren 2	Verfahren 3
Material	Silizium	Nickel	Nickel
min. Strukturdetails	ca. 30 nm	ca. 100 nm	ca. 200 nm
Strukturhöhen	bis wenigen $\mu\text{m}$	$AR$ abhängig	$AR$ abhängig
Max. Aspektverhältnis	bis 10	2	$\leq 2$

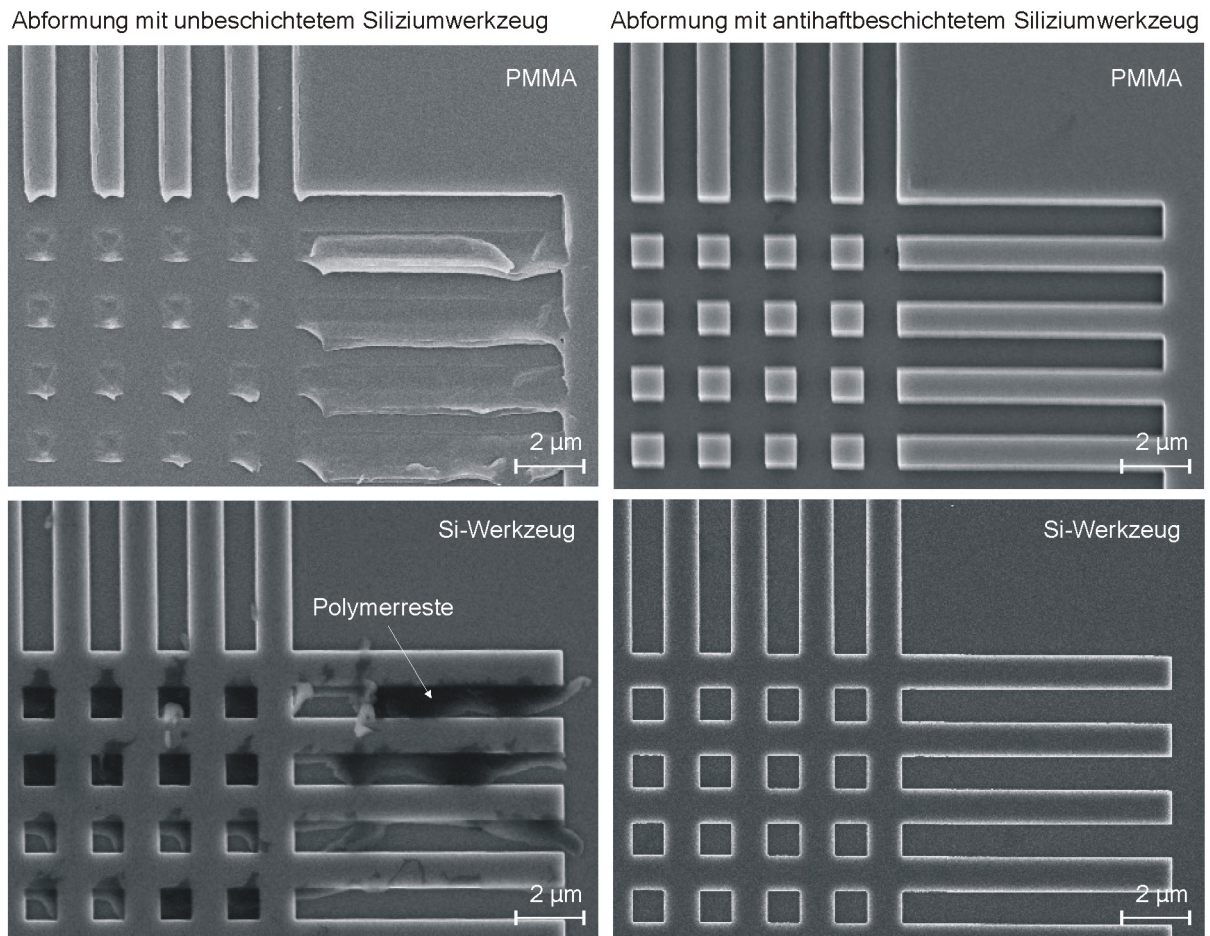
tragen werden. Die geprägte Oberfläche kann über eine galvanische Abformung erneut repliziert werden. Auf diese Weise lässt sich ein Nickelwerkzeug erzeugen, dessen moderate Strukturgenauigkeit durch die doppelte Replikation begrenzt wird. Neben den für Metallwerkzeuge charakteristische hohe Stabilität ergibt sich eine Senkung der Herstellungskosten, da die Abformung der Werkzeugstruktur durch Prägen wiederholt werden kann. Somit werden die hohen Fertigungskosten der Siliziumstrukturen auf mehrere Werkzeuge umgelegt. Die technischen Details sind in Tabelle 4.1 - Verfahren 3 aufgeführt.

Die Frage nach der Wahl der geeigneten Fertigungsstrategie wird von der Anwendungsseite durch die Vorgaben an gewünschter bzw. geforderter Zuverlässigkeit, Formgenauigkeit und nicht zuletzt der Kostenakzeptanz entschieden.

## 4.4 Antihaftbeschichtung für die Prägewerkzeuge

Der Einsatz einer geeigneten Oberflächenpassivierung für nanostrukturierte Prägewerkzeuge ist im Vergleich zum herkömmlichen Heißprägen für das Nanoprägen von großer Relevanz [Schi05], da bei den stark reduzierten Strukturgrößen der Einfluss von Oberflächeneffekten gegenüber Volumeneffekten drastisch gestiegen ist. Die hohen Adhäsionskräfte zwischen den Oberflächen der Stempelwerkzeuge und dem Polymermaterial in den Werkzeugkavitäten können während des Entformvorgangs zur Zerstörung der geprägten Strukturen durch Abreißen oder Deformation führen. Das Aufbringen einer geeigneten Antihafschicht reduziert die Oberflächenenergie des Werkzeuges, minimiert dadurch die auftretenden Adhäsionskräfte und ermöglicht eine fehlerfreie Abformung auch im Nanometerbereich.

Die Notwendigkeit einer Antihaftbeschichtung für das Nanoprägen zeigt Abb. 4.11 am Beispiel einer Teststruktur, die mit Hilfe eines Werkzeuges aus Silizium in PMMA abgeformt wurde. Ohne Oberflächenpassivierung werden die Linienstrukturen mit einer Breite von  $1 \mu\text{m}$  beim Entformen teilweise abgerissen oder stark beschädigt. Durch eine

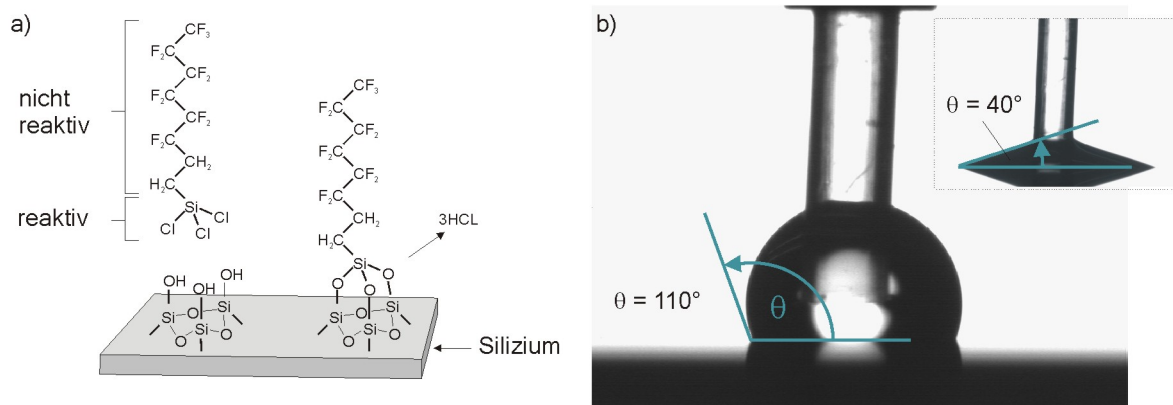


**Abb. 4.11:** Die Abformung einer beliebigen Teststruktur demonstriert die Notwendigkeit von geeigneten Antihafbeschichtungen der Stempelwerkzeuge beim Nanoprägen. Adhäsionskräfte zwischen den Werkzeugoberflächen und dem Polymermaterial führen bei der Entformung zur Zerstörung der geprägten Strukturen durch Abreißen oder Deformation (links). Eine Passivierungsschicht reduziert die Oberflächenenergie und verringert die auftretenden Kräfte. Dadurch können die Strukturen (hier  $1\ \mu\text{m}$  breit) fehlerfrei in PMMA übertragen werden (rechts).

geeignete Werkzeugbeschichtung kann die gleiche Struktur jedoch fehlerfrei in das PMMA übertragen werden.

Für die Oberflächenpassivierung von Stempelwerkzeugen aus Silizium oder Siliziumdioxid haben sich Silanverbindungen bzw. Organosilane als besonders geeignet herausgestellt. Als eine der Standardbeschichtungen hat sich (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)-trichlorosilan<sup>1</sup>, kurz F13-TCS, etabliert [Beck02b]. Wie in Abb. 4.12 a) skizziert ist, besteht F13-TCS aus sogenannten amphiphilen Molekülen. Diese Molekülart eignet sich besonders gut für Antihafbeschichtungen, da sie sich aus einem reaktiven, hydrophilen Kopfteil und einem weniger reaktiven, hydrophoben Molekülrest zusammensetzen. Der hydrophile Teil reagiert bei der Beschichtung mit der hydroxilierten Oberfläche des Si-

<sup>1</sup>F13-TCS bestellbar bei ABCR GmbH - <http://www.abcr.de>



**Abb. 4.12:** Die Oberflächenpassivierung von Stempelwerkzeugen aus Silizium oder Siliziumdioxid kann durch F13-TCS erreicht werden. Die amphipilen Moleküle binden sich mit ihrem hydrophilen Molekülteil kovalent an die Siliziumoberfläche, richten sich aneinander aus und bilden mit ihren hydrophobe Molekülschwänzen eine neue Werkzeugoberfläche (a). Dadurch wird die Oberflächenenergie der Werkzeuge herabgesetzt, was durch Kontaktwinkelmessungen von DI-Wasser zur beschichteten und unbeschichteten Siliziumoberfläche nachgewiesen werden kann (b). Eine native Siliziumoberfläche ist hydrophil und bildet mit DI-Wasser einen Kontaktwinkel von  $40^\circ$ . Die Antihafbeschichtung führt zu einer Hydrophobisierung der Oberfläche und einem erhöhten Kontaktwinkel zu DI-Wasser von  $110^\circ$ .

lizioms und bildet unter Abgabe von Salzsäure feste, kovalente Bindungen aus. Werden ausreichend viele Moleküle auf diese Weise dicht benachbart gebunden, richten sich die schwanzähnlichen Restmoleküle zueinander aus, die dann eine neue, hydrophobe Oberfläche formen. Auf diese Weise wird die Oberflächenenergie der Werkzeuge drastisch herabgesetzt. Dies wird durch Bestimmung des Kontaktwinkel von DI-Wasser zur beschichteten und unbeschichteten Siliziumoberfläche über eine Tropfenkonturmessung veranschaulicht, wie in Abb. 4.12 b) dargestellt ist. Die native Siliziumoberfläche ist hydrophil und bildet zu DI-Wasser einen Kontaktwinkel von ca.  $40^\circ$  aus. Durch die Deposition einer Antihafschicht aus F13-TCS wird die Oberfläche hydrophobisiert, und es kann ein Kontaktwinkel von  $110^\circ$  gemessen werden. Dieser Zustand bleibt auch nach dem Einsatz der Werkzeuge nahezu unverändert, wodurch die hohe Beständig- und Zuverlässigkeit der Antihafschicht aufgezeigt wird. Die Eigenschaften der Antihafschicht für Siliziumwerkzeuge lassen sich weiter verbessern, wenn eine Mischung aus Trichlorsilan- und Monochlorsilan-Verbindungen abgeschieden wird [Schi05], die eine dichtere Anordnung der Molekülketten bewirkt. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser alternative Ansatz nicht verfolgt.

Neben der zerstörungsfreien Entformung können durch die Passivierung des Werkzeuges auch die auftretenden Kontaminationen verringert und damit Reinigungsprozeduren vermieden werden. Darüber hinaus wird die flächige Adhäsion zwischen Stempel und Polymer generell gesenkt, so dass sich auch sehr dünne und mechanisch flexible Substrate leicht entformen lassen.

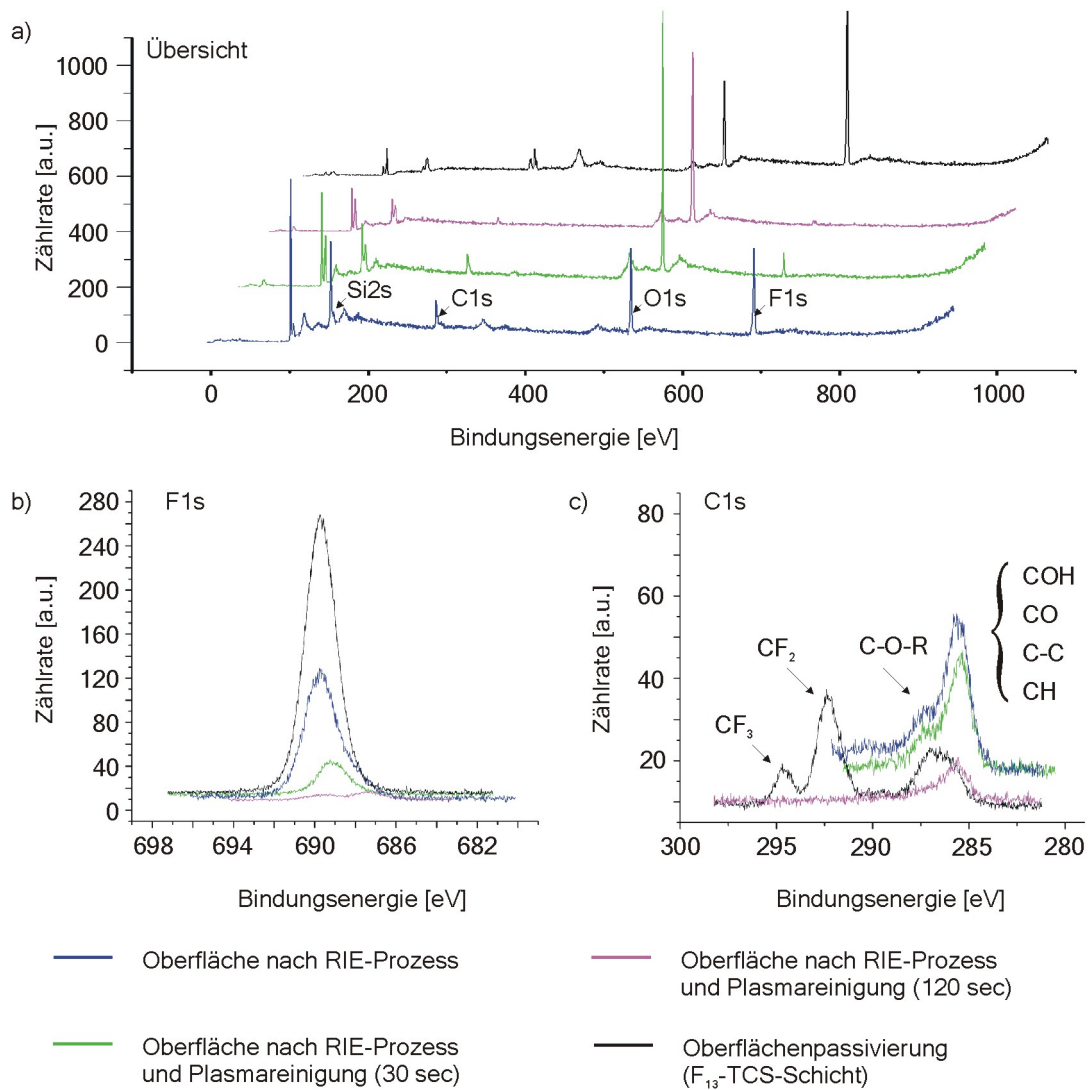
Die entsprechende Abscheidung der Beschichtungsmoleküle erfolgt aus der Gaspha-

se, da es für nanostrukturierte Werkzeugoberflächen bei herkömmlichen Tauchbeschichtungsverfahren zu Benetzungsfehlern innerhalb der Werkzeugkavitäten und somit zu einer ungenügenden Passivierung kommen kann. Die in dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungen basieren auf dem in [Beck02b] vorgestellten Depositionsverfahren und sind dort ausführlich beschrieben. Das flüssige Beschichtungsmaterials wird bei 200 °C in einer Stickstoffatmosphäre und in einem Vakuumplattenofens verdampft und kondensiert anschließend auf der Siliziumoberfläche. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Werkzeug gründlich in Aceton und IPA gereinigt. Abschließend wird die Beschichtung auf der Werkzeuggrückseite durch einen Reinigungsschritt im Sauerstoffplasma wieder entfernt.

Um ein besseres Verständnis der in dieser Arbeit aus der Literatur adaptierten Beschichtungstechnologie zu erhalten, wird die applizierte Antihafbeschichtung hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften durch eine Röntgenphotoemissionsspektroskopie, auch als XPS (*X-ray photoemission spectroscopy*) bekannt, analysiert. Die XPS-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden bei BESSY II am Experimentierplatz SurICat (Optik-Strahlrohr PM4) durchgeführt. Das Funktionsprinzip der XPS-Messungen sowie der Aufbau der eingesetzten Messapparatur sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang (Appendix C) näher beschrieben.

Für die Charakterisierung der Werkzeugoberflächen mittels XPS wurden vier verschiedene Proben untersucht. Neben der Charakterisierung der abgeschiedenen Antihafschicht durch F13-TCS wurde desweiteren überprüft, inwiefern sich ätzresistente Polymerschichten, die während des trockenchemischen Ätzverfahrens auf der Siliziumoberfläche abgelagert werden, durch einen Reinigungsschritt in einem Sauerstoffplasma entfernen lassen. Die chemische Reinheit der Werkzeugoberflächen vor der Beschichtung ist für optimale Passivierungseigenschaften von entscheidender Bedeutung.

Abb. 4.13 a) zeigt in einer Übersicht die gemessenen XPS-Spektren in einer Wasserfall-Darstellung (Achsenversatz: 40 eV Abzisse / 200 eV Ordinate). Abgebildet ist die Oberflächenmessung an einer Siliziumprobe, die für 10 min mit den in Kapitel 4.1 vorgestellten Prozessparametern trockenchemisch geätzt wurde (blau). Weitere hier dargestellte Untersuchungen zeigen die Auswirkungen einer Probenbehandlung mit einem Sauerstoffplasma bei einer Leistung von 50 W für 30 sec (grün) bzw. 120 sec (lila). Ergänzt wird das Spektrum durch die Vermessung einer mit F13-TCS beschichteten Siliziumprobe (schwarz). Die gemessenen XPS-Spektren zeigen neben dem typischen Sauerstoffpeak auch deutliche Emission durch Fluor, Kohlenstoff und Silizium. Die genauere Analyse der chemischen Zusammensetzung erfolgt über die detaillierteren Aufnahmen der spezifischen F1s- und C1s-Emissionen in Abb. 4.13 b) und c).



**Abb. 4.13:** Die dargestellten Photoemissionsspektren wurden bei BESSY II durch XPS-Messungen ermittelt, um eine qualitative chemische Zusammensetzung der Werkzeugoberflächen bzw. der Antihafbeschichtung mit F13-TCS angeben zu können. Untersucht wird die Siliziumoberfläche nach trockenchemischer Ätzung (blau) und der Einfluss eines Reinigungsschrittes mittels Sauerstoffplasma unterschiedlicher Dauer (grün und lila). Des Weiteren wird die sachgerechte Deposition der Antihafbeschichtung mit F13-TCS (schwarz) demonstriert. Dargestellt ist die Zählrate als Funktion der Bindungsenergie  $E_b$  in einem Übersichtsscan in einer Wasserfall-Darstellung (a) sowie für die XPS-Spektren der F1s-Emission (b) und der C1s-Emission (c).

Der deutlich ausgeprägte F1s-Peak bei ca. 690 eV zeigt, dass der in Kapitel 4.1 vorgestellte trockenchemische Ätzprozess Fluorrückstände auf der Siliziumoberfläche hinterlässt (blauer Peak), die den Polymerablagerungen (Passivierungsschicht) während der Ätzprozedur zugeordnet werden können. Diese werden jedoch durch ein Sauerstoffplasma ausreichender Dauer (120 sec) nahezu restlos entfernt, wie der spektrale Verlauf der entsprechenden Probe (lila) verdeutlicht (die Fläche unterhalb der Linien ist ein Maß für die relative Menge der Elemente). Der vergleichsweise große F1s-Emissionspeak für die untersuchte Antihafbeschichtung zeigt den großen Anteil an Fluoratomen in den F13-TCS-Molekülen, wie auch in der Skizze in Abb. 4.12 a) zu sehen ist. Aus der Untersuchung des F1s-Peaks lässt sich ein optimaler Prozess ableiten, der einen obligatorischen Reinigungsschritt durch ein Sauerstoffplasma vor der eigentlichen Oberflächenpassivierung vorsieht, um eine bestmögliche Belegung der Werkzeugoberflächen durch die Organosilane zu erreichen.

Das Spektrum der C1s-Emissionen der beschichteten Probe (schwarz) zeigt zwei signifikante Peaks bei ca. 294,6 eV und 292,2 eV, die durch die CF<sub>2</sub>- und die CF<sub>3</sub>-Gruppen des F13-TCS-Moleküls hervorgerufen werden. Die beobachteten Emissionspeaks befinden sich in Übereinstimmung mit den in [Beck02b] aufgeführten XPS-Untersuchungen zur Vakuumbeschichtung von F13-TCS, so dass hierdurch eine sachgerechte Deposition der Antihafschicht in dieser Arbeit belegt werden kann. Die Emissionspeaks der CF<sub>2</sub>- und CF<sub>3</sub>-Gruppen demonstrieren die hohe strukturelle Ordnung der Beschichtung, die für eine effektive und stabile Oberflächenpassivierung erforderlich ist.

Der aufgenommene Emissionspeak bei ca. 285,6 eV ist eine Überlagerung von zwei Signalen, die organischen Verunreinigungen zugeordnet werden können, in denen Kohlenstoffatome Verbindungen mit Kohlenstoffatomen oder aber mit anderen Atomen wie Sauerstoff oder Wasserstoff eingegangen sind. Die hohe Emission bei 285,6 eV für die Polymerschichten aus dem trockenchemischen Ätzverfahren verdeutlicht die stochastische Schichtzusammensetzung dieses Polymermaterials. Es wurden hierbei keine Peaks gefunden, die fluorinierten Kohlenstoffspezies (CF<sub>x</sub>) zugeordnet werden können. Hier nicht im Detail dargestellte Messungen bei der Si2s-Emission zeigen desweiteren eine starke Abnahme der Substratsignale, wodurch die erwünschte flächige Deposition des F13-TCS nachgewiesen werden kann.

Für Werkzeuge aus Nickel lassen sich silanbasierte Antihafbeschichtungen ebenfalls realisieren, sofern eine ausreichende Haftung des Materials durch eine aufgesputterte Titanoxid- bzw. Siliziumdioxidschicht gewährleistet wird [Park04]. Eine genaue Beschreibung des chemischen Bindungsvorgangs sowie geeigneter Beschichtungsverfahren ist dokumentiert [Keil05],[Bey07].





# Kapitel 5

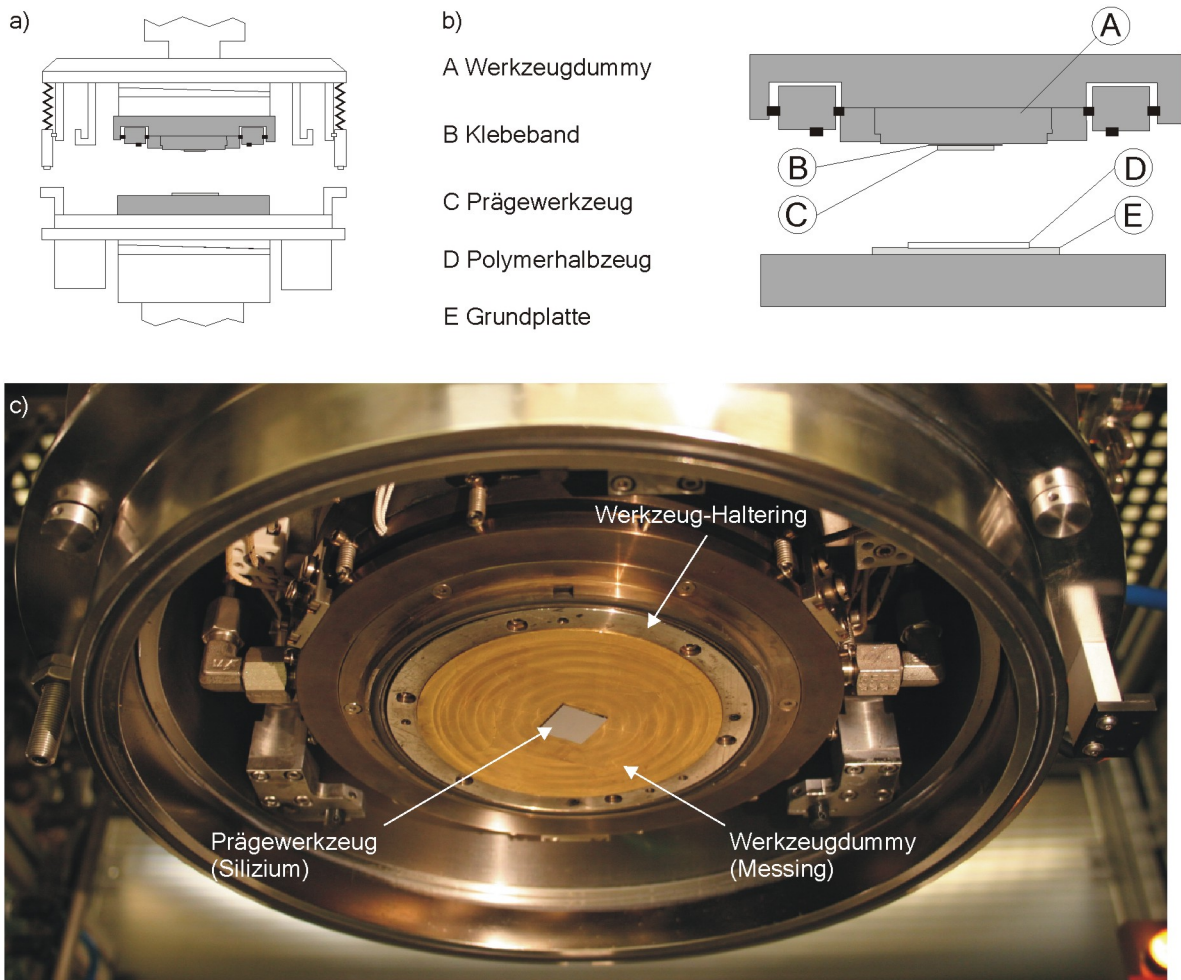
## Herstellung von Nanostrukturen durch Replikation der Prägwerkzeuge

Im vorausgegangenen Kapitel wurden verschiedene Wege für die Fertigung von mikro- und nanostrukturierten Prägwerkzeugen demonstriert. Im folgenden Abschnitt wird die Adaptierung des Anlagenaufbaus für das Nanoprägen beschrieben. Darüber hinaus soll ein verfahrenstechnisches Grundlagenverständnis für das Prägen im nanoskaligen Bereich durch systematische Untersuchungen geschaffen werden, das in zukünftigen Aktivitäten auf dem Gebiet der Nanostrukturierung durch Prägeprozesse (auch für nicht-fluidische Applikationsumgebungen) eingesetzt werden kann. Hierfür wird ein siliziumbasiertes Testwerkzeug angefertigt und in Polymersubstrate unterschiedlicher Dicke und variierendem Molekulargewicht abgeformt. Ziel der Untersuchungen ist die Prozesscharakterisierung des Nanoprägens für die Herstellung von Submikrometer- und Nanometerstrukturen und die Demonstration der technologischen Grenzen.

### 5.1 Adaptierung des Anlagenaufbaus

Die Replikation bzw. Abformung der mikro- und nanostrukturierten Prägwerkzeuge, für deren Fertigung geeignete Strategien zuvor beschrieben wurden, erfolgte im Rahmen dieser Arbeit durch den Einsatz konventioneller Heißprägeanlagen vom Typ HEX02 und HEX03 (JENOPTIK LOS GmbH). In einer die Promotionsarbeit begleitenden Zusammenarbeit mit dem Anlagenhersteller konnte die Eignung der gefertigten Stempel auch für den neusten Anlagentyp HEX04 demonstriert werden [Schleu08].

Das Kernstück der Heißprägeanlage ist die Vakuumkammer, deren schematischer Aufbau in Abb. 5.1 a) skizziert ist. Farblich hervorgehoben sind die untere Substratplatte und die obere Werkzeugeinheit, die zusammen mit einem Prägwerkzeug und einem Po-



**Abb. 5.1:** Schematischer Aufbau der Vakuumkammer (a) sowie der oberen Werkzeugeinheit und unteren Substratplatte (b) der eingesetzten Heißpräeanlage. Die Adaptierung des Nanoprägens auf eine konventionelle Heißpräeanlage erfolgt durch den Einsatz eines unstrukturierten, blanken Werkzeugdummys, auf dessen ebene Prägefläche das Werkzeug (Shim-Einsatz) aus Silizium oder Nickel mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband fixiert wird (c).

lymerhalbzeug in Abb. 5.1 b) in einer Detailansicht dargestellt sind. Die mikro- und nanostrukturierten Prägewerkzeuge liegen in Form kleiner Plättchen aus Silizium oder Nickel vor und werden daher auch als sogenannte Shim-Einsätze bezeichnet (*shim*, engl. für Plättchen). Die Shim-Einsätze lassen sich aufgrund ihrer äußerlichen Beschaffenheit und Abmessungen nicht direkt in die Werkzeugaufnahme der Apparatur integrieren. Die Adaptierung des Anlagenaufbaus für das Nanoprägen erfolgt durch den Einsatz einer unstrukturierten, glatten Werkzeugscheibe aus Messing (Standard-Werkzeugdummy), auf deren ebener Prägefläche der Shim-Einsatz über ein doppelseitiges Klebeband tesa 4972 (tesa AG) fixiert wird. Der Werkzeugdummy besitzt die äußeren Abmessungen eines regulären Formwerkzeuges und lässt sich somit über einen Werkzeughaltering in die Standard-Werkzeugaufnahme der oberen Maschinenhälfte der Heißpräeanlage montieren.

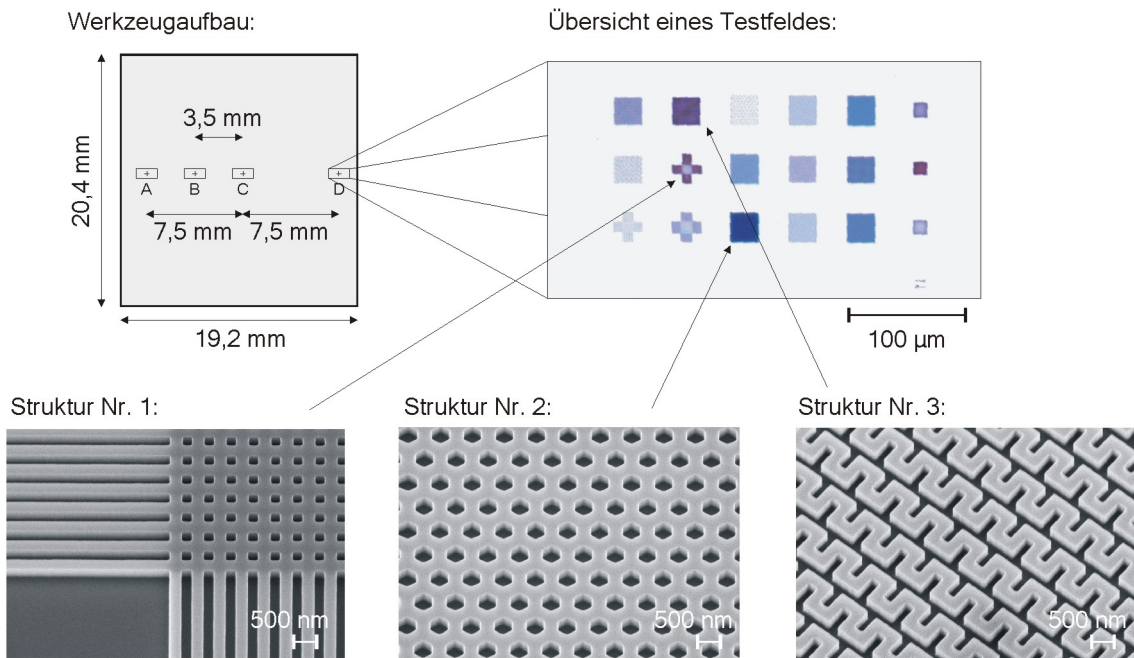
Das ca. 45  $\mu\text{m}$  dicke Klebeband ist temperaturbeständig bis ca. 200 °C. Da es vor allem bei hohen Temperaturen eine gewisse Elastizität aufweist, kann es die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen von Shim-Einsatz und Werkzeugdummy während des Heizphasen kompensieren. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium ist  $2 \cdot 10^{-6}$  1/K und unterscheidet sich damit zum Ausdehnungskoeffizienten von Messing mit  $18,4 \cdot 10^{-6}$  1/K. Es hat sich herausgestellt, dass das Aufkleben des Shim-Einsatzes unter geringen Druck (200 N Andrückkraft) und moderater Temperatur (ca. 105 °C) sowie einer Haltezeit von mindestens 60 min den Ausgleich von Unebenheiten des Klebebands ermöglicht, die ansonsten beim Prägen zu lokalen Kraftspitzen und damit zur Zerstörung des Werkzeuges führen würden. Ein auf die beschriebene Weise in die Heißpräganlage integriertes Siliziumprägewerkzeug ist in Abb. 5.1 c) abgebildet.

Das Ablösen des Shim-Einsatzes erfolgt bei einer Temperatur von  $>200$  °C. Bei hohen Temperaturen reduzieren sich die Adhäsionskräfte des Klebebands, und das Werkzeug kann vom Werkzeugdummy mechanisch abgelöst werden. Während des Prägevorgangs ist die aufgrund der erhöhten Temperatur reduzierte Haftkraft unkritisch, da die Entformung von Prägewerkzeug und Polymersubstrat stets bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen stattfindet, bei denen eine ausreichend hohe Haftung garantiert ist.

Das Polymerhalbzeug ist in der unteren Werkzeughälfte auf der Substratplatte positioniert. Dort befindet es sich auf einer Grundplatte, die entweder aus einem unstrukturierten Silizium-Wafer oder aber aus einer geläppten Stahlscheibe besteht. Der Silizium-Wafer garantiert eine maximale Ebenheit des Untergrundes beim Prägen und bewirkt eine glatte Unterseite des geprägten Formteils, das dadurch seine optische Transparenz behält. Der Vorteil einer geläppten Stahlscheibe ist hingegen die definierte Oberflächenrauigkeit und die daraus resultierenden erhöhten Adhäsionskräfte zum geprägten Formteil. Während der Entformung ist die Adhäsion des Polymers zur Stahlscheibe größer als zur Oberfläche des Prägewerkzeuges, wodurch eine präzise und gerichtete Entformung durch das Auseinanderfahren der Maschine ermöglicht wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lässt sich das Formteil leicht von der Stahlscheibe lösen. Nachteilig ist in diesem Fall der Verlust der optischen Transparenz des Formteils aufgrund der eingepprägten Oberflächenrauigkeit der Grundplatte.

## 5.2 Fertigung eines siliziumbasierten Testwerkzeuges

In den theoretische Grundlagen wurden die verschiedenen für das Prägeverfahren mit thermoplastischen Polymermaterialien relevante Zusammenhänge in allgemeiner Form aufgezeigt. Nun soll untersucht werden, welchen Einfluss diese Parameter auf das Ergebnis zur



**Abb. 5.2:** Ein Testprägewerkzeug aus Silizium dient der Schaffung eines technologischen Grundlagenverständnisses, indem es für Prägeexperimente eingesetzt wird. Durch die Auswertung der Abformergebnisse sollen grundlegende Abhängigkeiten abgeleitet werden. Das Prägewerkzeug zeigt vier gleichartige Testfelder, die systematisch über die Werkzeugoberfläche verteilt sind. Ein Testfeld besteht aus verschiedenen Teststrukturen. Eine exemplarische Auswahl der Werkzeugstrukturen aus Silizium zeigen die REM-Aufnahmen. Die sich kreuzenden Linien sind 250 nm breit (Struktur Nr. 1). Die hexagonalen Poren sind 400 nm breit und stehen in einem minimalen Abstand von 300 nm (Struktur Nr. 2). Die Linienbreite der Mäandstruktur beträgt ebenfalls 250 nm. Die Strukturhöhe beträgt einheitlich ca. 350 nm.

Strukturerzeugung durch Abformen mit mikro- und nanostrukturierten Prägewerkzeugen in Foliensubstraten haben. Aus den Abformergebnissen sollen für ein technologisches Grundlagenverständnis grundlegende Abhängigkeiten abgeleitet werden, um daraus anschließend prozessrelevante Grundregeln formulieren zu können.

Zu diesem Zweck wird ein Testprägewerkzeug aus Silizium über die in Kapitel 4.1 vorgestellte Methode angefertigt. Das Prägewerkzeug hat die Abmessungen 19,2 mm x 20,4 mm und zeigt auf seiner Prägefläche insgesamt vier gleichartige Testfelder, die über die Werkzeugoberfläche verteilt sind, wie in Abb. 5.2 schematisch skizziert ist.

Ein Testfeld besteht aus einer Anordnung verschiedener Teststrukturen, deren jeweilige Strukturgröße (Strukturbreite oder -abstand) systematisch variiert. Eine exemplarische Auswahl der Werkzeugstrukturen aus Silizium in Form von sich kreuzenden Linien (Struktur Nr. 1), hexagonalen Poren (Struktur Nr. 2) und mäandrierenden Strukturen (Struktur Nr. 3) ist in Abb. 5.2 durch die REM-Aufnahmen gegeben. Die Werkzeugstrukturen haben eine einheitliche Höhe von ca. 350 nm.

Das Testfeld C befindet sich annähernd mittig auf der Prägefläche des Werkzeuges. Jeweils in einem Abstand von 7,5 mm sind die Testfelder A und D am Rand des Präge-

werkzeuges positioniert. Testfeld B ist in einem gleichen Abstand (3,75 mm) zu Testfeld A und C angeordnet und befindet sich somit zwischen der Mitte und dem Rand der Prägefläche.

Die Anordnung der Testfelder wurde so gewählt, dass verschiedene Bereiche über der Prägefläche betrachtet werden können, um die (heterogene) Druckverteilung innerhalb der Polymerschmelze erfassen zu können. Durch die verschiedenen Teststrukturen kann eine Aussage über das Befüllungsverhalten unterschiedlicher Strukturformen getroffen werden. Die variierende Strukturgrößen innerhalb einer bestimmten Strukturform ermöglicht die Untersuchung der benötigten Fülldrücke in Abhängigkeit der räumlichen Ausdehnung einer Werkzeugkavität.

## 5.3 Untersuchungen zum Einfluss des Schmelzendrucks

### 5.3.1 Replikation in dicke Foliensubstrate

Das Testwerkzeug aus Silizium wird über den beschriebenen Weg in eine Heißprägemaschine HEX03 integriert und in eine ca. 370  $\mu\text{m}$  dicke PMMA-Folie des Typs PLEXIGLAS 8NL22 (Evonik Degussa GmbH) geprägt. Die Materialstärke entspricht dabei ungefähr einer für das Heißprägen typischen Substratdicke für folienbasierte Polymerhalbzeuge. Für die Prägung werden Prozessparameter gewählt, die zuvor durch allgemeine Untersuchungen zur Prozessfindung des Prägeverfahrens mit Prägewerkzeugen aus Silizium ermittelt wurden. Die Prägung erfolgt bei einem Druck von  $p = 7,5 \text{ MPa}$ , einer Prägetemperatur von  $T_P \approx 168 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Haltezeit von ca. 10 min. Die Oberfläche des geprägten Formteils wird nach der Abformung mit einer dünnen Goldschicht besputtert, um eine ausreichende Leitfähigkeit für eine Analyse der abgeformten Strukturen in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) zu gewährleisten. Untersucht wird dabei, inwiefern sich Submikrometer- und Nanometerstrukturen durch die Befüllung der Werkzeugkavitäten mit der Polymerschmelze in Abhängigkeit der Position auf dem Prägewerkzeug und der Dicke der Restschicht erzeugen lassen.

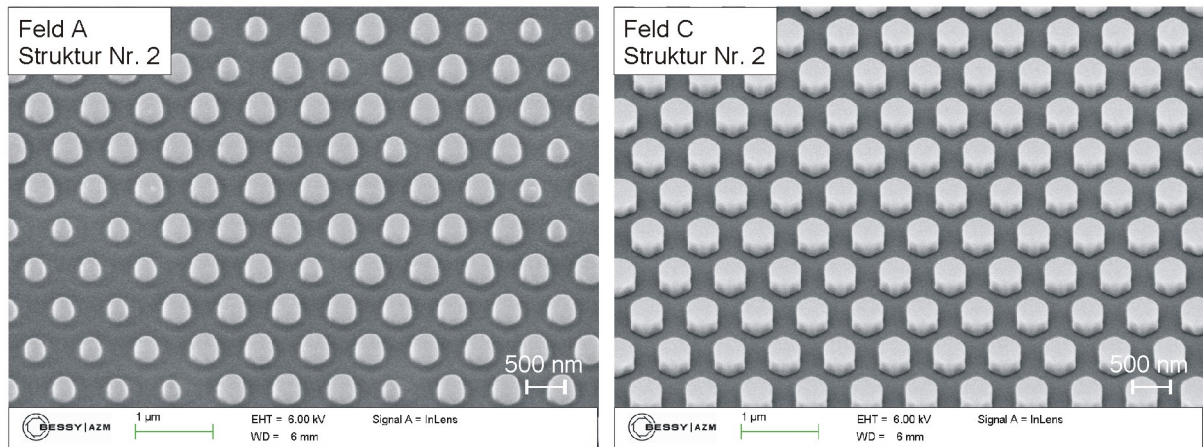
Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.3 zeigen exemplarisch das Abformergebnis anhand von hexagonalen Säulenstrukturen (Struktur Nr. 2) mit einem Durchmesser von 400 nm und einem minimalen Abstand von 300 nm. Es sind unterschiedliche Befüllungszustände der Strukturen zwischen den Testfeldern A und C zu erkennen, die wiederum eine bestimmte Position auf dem Testwerkzeug repräsentieren. Die Säulenstrukturen werden mittig der Prägefläche (Testfeld C) nahezu fehlerfrei und vollständig abgeformt, wie in Abb. 5.3 rechts deutlich zu erkennen ist. Am Rand des Werkzeuges (Testfeld A), ca. 7,5

mm von der Stempelmitte entfernt, werden die Strukturen hingegen unvollständig abgeformt, wie in Abb. 5.3 links zu sehen ist. Unter den gegebenen Randbedingungen ist eine definierte Erzeugung nanoskaliger Strukturen durch Prägen demnach im Bereich der Werkzeuganten anscheinend nicht möglich.

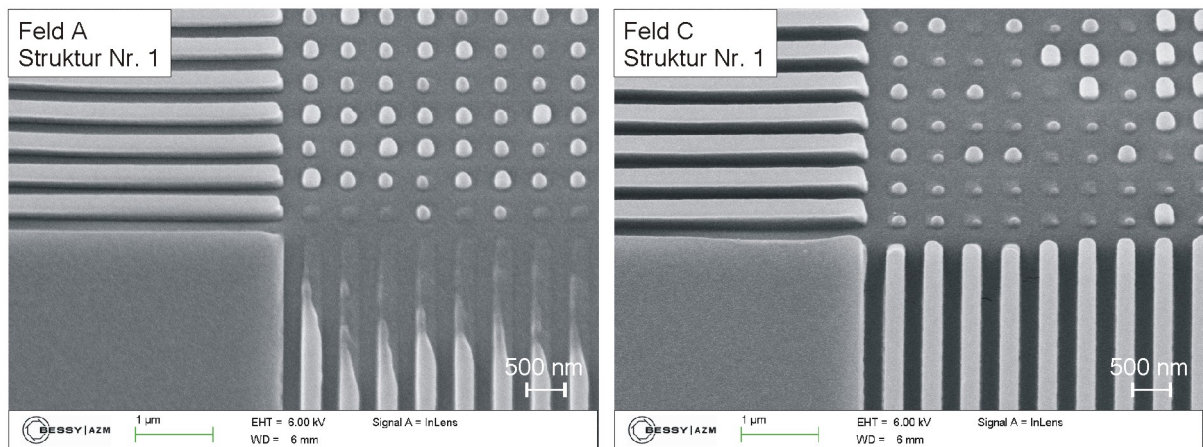
Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.4 zeigen das Abformergebnis anhand von sich kreuzenden Linienstrukturen (Struktur Nr. 1), deren Breite und Abstand 250 nm betragen. Für die sich aus dem Werkzeugmuster ergebenden Säulenstrukturen zeigt sich kein Einfluss der Position auf dem Werkzeug. Die Strukturen können sowohl in der Mitte als auch am Rand der Prägefläche nicht vollständig in das PMMA übertragen werden. Der in Kap. 3.1.3 beschriebene Effekt der Scherdünnung (Abnahme der Viskosität bei erhöhter Scherbeanspruchung in Werkzeugkavitäten geringer Abmessung) kann nicht beobachtet werden. Die 250 nm breiten Linienstrukturen lassen sich hingegen zumindest in der Werkzeugmitte (Testfeld C) in ausreichender Güte erzeugen. Im Randbereich (Testfeld A) sind ungefüllte Bereiche der Strukturen deutlich zu erkennen. Der Einfluss der Strukturform auf die Befüllung ist erkennbar, da sich die ausgedehnten Linienstrukturen eher übertragen lassen als die vereinzelt Säulenstrukturen.

Für die Bewertung der unterschiedlichen Abformergebnisse durch die ungleichen Befüllungszustände der Werkzeugkavitäten ist die jeweilige Position des zugehörigen Testfeldes auf dem Prägewerkzeug von entscheidender Bedeutung. Wie in Kapitel 3.2.2 bereits besprochen wurde, hat der Druck innerhalb der Polymerschmelze über der Querschnittsfläche eine parabelförmige Verlaufsform. Dies kann aus Gl. 3.14 abgeleitet werden und ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt. Zusätzlich erfordert die Befüllung von nanoskaligen Werkzeugstrukturen vergleichsweise hohe Drücke, wie durch Gl. 3.18 im Grundlagenkapitel aufgezeigt wird. Für die Befüllung der Werkzeugstrukturen steht im vorliegenden Fall demnach ein ausreichend hoher Schmelzdruck lediglich in der Mitte der Prägefläche zur Verfügung. Wegen des zu geringen Schmelzdrucks in den Randbereichen des Prägewerkzeuges können die Strukturen dort nicht in einem ausreichenden Maße befüllt werden. Der parabelförmige Druckverlauf innerhalb der Schmelze führt folglich zu ungleichmäßigen Befüllungszuständen innerhalb der Prägefläche. Der inhomogene Verlauf des Schmelzdrucks hat demnach einen wesentlichen Einfluss auf das Abformergebnis für das Prägen von Nanostrukturen.

Dass der benötigte Schmelzdruck für die Befüllung abnehmender Strukturgrößen der Werkzeugkavitäten exponentiell anwächst, wie aus Gl. 3.18 folgt, wird ebenfalls durch den Vergleich der Abformergebnisse der Säulenstrukturen aus Abb. 5.3 und Abb. 5.4 deutlich. Bei vergleichbarem Schmelzdruck werden die 400 nm breiten hexagonalen Säulen in der Mitte des Werkzeuges nahezu fehlerfrei und vollständig abgeformt, wohingegen die 250



**Abb. 5.3:** REM-Aufnahmen der abgeformten Struktur Nr. 2, bestehend aus 400 nm breiten hexagonalen Säulenstrukturen in einem Abstand von 300 nm. Die Abformung erfolgte in eine ca. 370 µm dicke PMMA-Folie des Typs PLEXIGLAS 8NL22. Der Vergleich der Strukturen aus Testfeld A (Werkzeugrand) und Testfeld C (Werkzeugmitte) verdeutlicht den Einfluss des parabelförmigen Verlaufs des Schmelzendrucks durch unterschiedliche Füllungszustände über der Werkzeugfläche.



**Abb. 5.4:** REM-Aufnahmen der abgeformten Struktur Nr. 1, bestehend aus sich kreuzenden, 250 nm breiten Linienstrukturen. Die Abformung erfolgte in eine ca. 370 µm dicke PMMA-Folie des Typs PLEXIGLAS 8NL22. Für die sich aus dem Werkzeugmuster ergebenden Säulenstrukturen zeigt sich kein Einfluss der Position auf dem Werkzeug. In beiden Fällen können die Strukturen nicht vollständig in das PMMA übertragen werden. Im Gegensatz zu den 400 nm breiten Hexagonalstrukturen steht während des Prägevorgangs für die adäquate Befüllung der 250 nm breiten Strukturen kein ausreichend hoher Schmelzdruck zur Verfügung. Die Linienstrukturen lassen sich zumindest in der Werkzeugmitte (Testfeld C) in ausreichender Güte erzeugen. Da sich die ausgedehnten Linienstrukturen eher übertragen lassen als die vereinzelt Säulenstrukturen, ist auch der Einfluss der Strukturform auf die Befüllung erkennbar.



nm breiten quadratischen Säulen in das PMMA nicht übertragen werden können. Für die Befüllung der Werkzeugkavitäten steht demnach für die reduzierte Strukturgröße in der Schmelze kein ausreichend hoher Druck zur Verfügung.

Aus den theoretischen Grundlagen kann geschlussfolgert werden, dass ein über die Fläche konsistenteres Ergebnisbild durch die fehlerfreie Abformung auch in Randbereichen des Prägewerkzeuges über die generelle Erhöhung des Schmelzendrucks ermöglicht werden kann. Höhere Drücke können innerhalb der Schmelze beispielsweise durch dünnere Restschichtdicken (Foliensubstrate) realisiert werden, wie sich aus Gl. 3.15 ableiten lässt ( $p_{press}^* \sim 1/h^3$ ). In dünnen Foliensubstraten wird der beim Prägen aufgrund des Druckgradienten einsetzende radiale Materialfluss durch den hohen Fließwiderstand zwischen Werkzeugoberfläche und Grundplatte (Werkzeugspalt) minimiert, so dass die Restschichtdicke während der Nachdrückzeit bei konstanter Prägekraft in einem deutlich geringeren Maße abnimmt. Bei höheren Restschichtdicken führen die für das Nanoprägen notwendigen hohen Prägekräfte hingegen zu einem übermäßigen radialen Fließen der Schmelze seitlich aus der Prägefläche hinaus, wodurch die Substratdicke kontinuierlich reduziert wird, bis sich ebenfalls ein hoher Fließwiderstand einstellt. Im zuvor beschriebenen Prägeexperiment beispielsweise wird die Schichtdicke des PMMA-Substrates während der Abformung von ca. 370  $\mu\text{m}$  auf ca. 120  $\mu\text{m}$  reduziert. Die Materialstärke des geprägten Formteils ist demzufolge um ca. 67,6% geringer als beim ursprünglichen Polymersubstrat.

### 5.3.2 Replikation in dünne Foliensubstrate

Eine Verfahrensoptimierung des Nanoprägens kann erreicht werden, wenn die anfängliche Substratdicke reduziert wird. Einerseits verringert sich dadurch der während der Nachdrückzeit auftretende radiale Materialfluss, andererseits wird bei gleichbleibender Prägekraft der Druck innerhalb der Schmelze erhöht. Diese prinzipiellen Überlegungen lassen sich im Experiment bestätigen, wenn die Abformung des Testwerkzeuges bei gleichen Prozessparametern (168 °C/ 7,5 MPa/ 10 min) in ein ca. 220  $\mu\text{m}$  dünnes Foliensubstrat aus PMMA PLEXIGLAS 8NL22 wiederholt wird. Die anfängliche Substratdicke wird damit reduziert. Nach dem Prägevorgang kann beim Formteil eine Restschichtdicke von 110  $\mu\text{m}$  gemessen werden. Der geringe Unterschied zum ca. 120  $\mu\text{m}$  dicken Formteil aus der Prägung in die 370  $\mu\text{m}$  dicke PMMA-Folie zeigt, dass sich die erreichte Restschichtdicken innerhalb der Größenordnung des Grenzwertes befinden, dem man sich beim Prägen asymptotisch nähert. Erheblich dünnere Schichtdicken können vor allem über höhere Prägekräfte oder -temperaturen erreicht werden und nur bedingt über längere Haltezeiten.

Die Ergebnisse der Prägung in das 220  $\mu\text{m}$  dünne Foliensubstrat zeigen die REM-Aufnahmen in Abb. 5.5 für die hexagonalen Säulenstrukturen (Struktur Nr. 2). Der er-

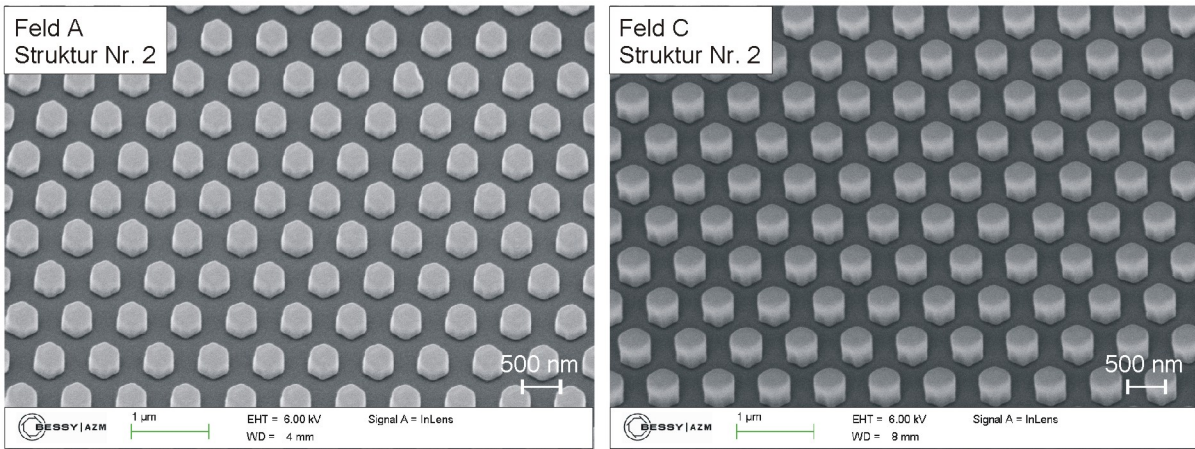


neute Vergleich der Befüllungszustände zeigt die deutlich verbesserte Homogenität der Strukturbefüllung von Werkzeugmitte (Testfeld C) und -rand (Testfeld A). Im Vergleich zur Prägung in die dickere PMMA-Folie können die 400 nm breiten Säulen in den dünnen Foliensubstraten auch im Randbereich des Werkzeuges in das PMMA übertragen werden. Der gegenüber der Werkzeugmitte verminderte Druck in den Randbereichen durch den parabelförmigen Druckverlauf bewirkt in diesem Fall leicht abgerundete Kanten der Strukturen im Testfeld A. Die Werkzeugkavitäten konnten wahrscheinlich nicht vollständig befüllt werden.

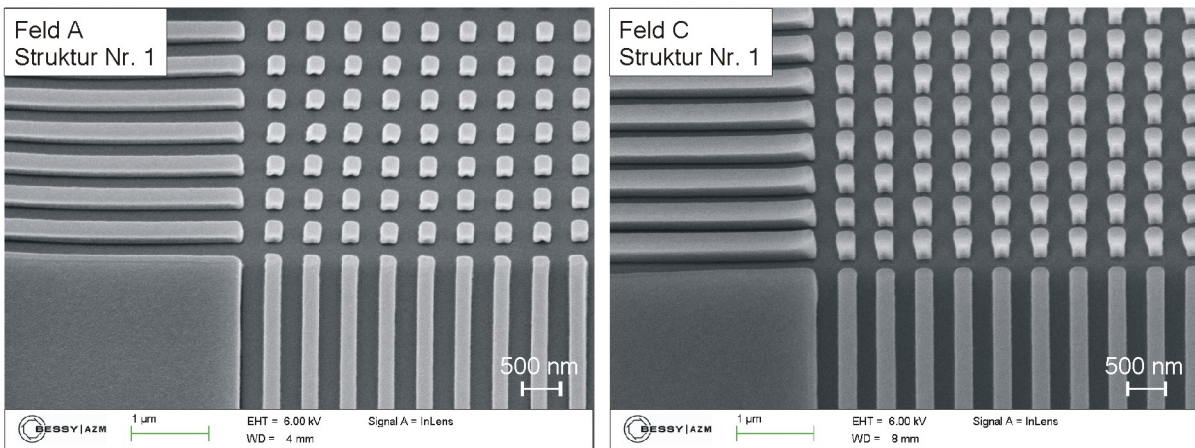
Neben den 400 nm Strukturen können bei reduzierter Substratdicke auch die 250 nm Linien- und Säulenstrukturen erfolgreich in das PMMA übertragen werden, wie die beiden REM-Aufnahmen in Abb. 5.6 aufzeigen. Der erhöhte Schmelzdruck in den dünnen Restschichten führt zu einer deutlich verbesserten Befüllung der Linienstrukturen auch in den Randbereichen. Zusätzlich können durch den höheren Druck auch die quadratischen Säulenstrukturen in ausreichender Güte in beiden Testfeldern übertragen werden. Dies ist durch das Prägen in dickere Substrate nicht möglich (vgl. Abb. 5.4).

Der parabolische Druckverlauf ist beim Vergleich der beiden REM-Aufnahmen in Abb. 5.6 allerdings weiterhin deutlich zu erkennen, da die Strukturen in Testfeld A eine geringe Höhe aufweisen als die Strukturen in Testfeld C. Im Randbereich des Werkzeuges können auch die 250 nm breiten Kavitäten aufgrund des verminderten Schmelzdrucks nicht vollständig befüllt werden. Abb. 5.6 zeigt des Weiteren leichte Deformationen der geprägten Säulenstrukturen, deren Ursache in der Entformung von Formteil und Prägewerkzeug vermutet wird [Hsueh06]. Durch Adhäsionskräfte zwischen Polymer und Werkzeugoberflächen werden die Strukturen beim gerichtete Entformen durch das Auffahren der Maschine zu einem geringen Maße in die Länge gezogen. Die Säulenstrukturen mit einem Aspektverhältnis von  $\approx 1,5$  sind bei der Entformtemperatur knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur möglicherweise mechanisch noch nicht in einem ausreichenden Maße erstarrt. Eine Deformation ist wegen der geringeren Kontaktfläche von Polymer und Prägewerkzeug für die flacheren Strukturen in Feld A nicht zu erkennen. Durch eine Optimierung der Entformung hinsichtlich Temperatur und apparativen Aufbau können solche Defekte prinzipiell jedoch vermieden werden.

Der Vergleich der unterschiedlichen Abformergebnisse in Abb. 5.3 und 5.5 bzw. Abb. 5.4 und 5.6 verdeutlicht auch die Zeitabhängigkeit des Befüllungsvorgangs der Werkzeugstrukturen. Am Ende der Nachdrückzeit über 10 min müssen in beiden Untersuchungen wegen der vergleichbaren Restschichtdicken die Druckverhältnisse in der Polymer-schmelze etwa gleich sein. Ein Teil der Haltezeit geht beim ca. 370  $\mu\text{m}$  dicken Substrat allerdings für die beschriebene Ausdünnung der Substratdicke durch den radialen Ma-



**Abb. 5.5:** REM-Aufnahmen der abgeformten Struktur Nr. 2, bestehend aus 400 nm breiten hexagonalen Säulenstrukturen in einem Abstand von 300 nm. Die Abformung erfolgte in eine 220  $\mu\text{m}$  dünne PMMA-Folie des Typs PLEXIGLAS 8NL22. Durch den Einsatz eines dünnen Foliensubstrates wird der Schmelzdruck erhöht und damit, im Vergleich zum dicken Substrat, eine deutlich verbesserte Strukturbelegung sowohl in der Werkzeugmitte (Testfeld C) als auch im Randbereich (Testfeld A) erreicht.



**Abb. 5.6:** REM-Aufnahmen der abgeformten Struktur Nr. 1, bestehend aus sich kreuzenden, 250 nm breiten Linienstrukturen. Die Abformung erfolgte in eine 220  $\mu\text{m}$  dünne PMMA-Folien des Typs PLEXIGLAS 8NL22. Durch den Einsatz eines dünnen Foliensubstrates wird der Schmelzdruck erhöht und damit die erfolgreiche Befüllung der 250 nm großen Werkzeugkavitäten ermöglicht. Dies ist durch die Prägung in dickere Substrate nicht möglich gewesen. Der parabelförmige Verlauf des Schmelzdrucks führt zu unterschiedlichen Strukturhöhen.

terialfluss verloren, so dass hohe Drücke erst verzögert in der Polymerschmelze erreicht werden. Bei dünnen Substratfolien können hingegen schon beim Beginn der Nachdruckzeit hohe Schmelzendrücke aufgebaut werden, und die Befüllung der Werkzeugkavitäten beginnt wesentlich früher bzw. findet über einen längeren Zeitraum statt. Im Fall des dicken Polymersubstrates war die *effektive* Haltezeit zu gering, und die Strukturen konnten nicht vollständig in das PMMA übertragen werden.

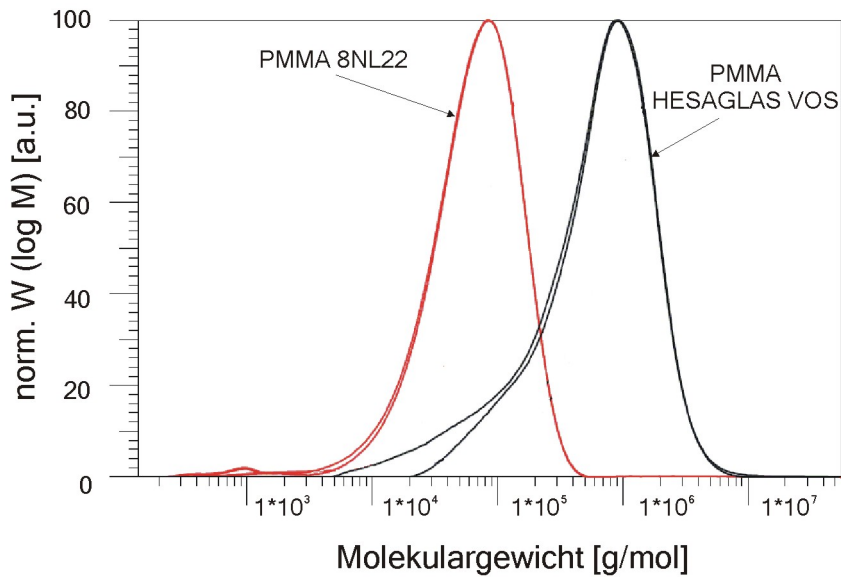
## 5.4 Untersuchungen zum Einfluss des mittleren Molekulargewichts

### 5.4.1 Molekulargewichtsanalyse der eingesetzten PMMA-Sorten

Einen entscheidenden Einfluss auf das Abformergebnis hat neben der Restschichtdicke und dem mit ihr korrelierten Schmelzdruck auch der zum Prägen eingesetzte Polymerwerkstoff. Wie im Kapitel 3.1 beschrieben, werden die Fließeigenschaften des Polymers durch seinen molekularen Aufbau bzw. durch das mittlere Molekulargewicht entscheidend beeinflusst. Um zu untersuchen, inwiefern sich diese Abhängigkeiten auch auf die Abformung von Submikrometer- und Nanometerstrukturen auswirken, wird der Teststempel in zwei unterschiedliche PMMA Typen abgeformt, die sich in ihrem molekularen Aufbau durch ihr mittleres Molekulargewicht voneinander unterscheiden.

Für die Untersuchungen wird PMMA Typ PLEXIGLAS 8NL22 (Evonik Degussa GmbH) und PMMA Typ HESA-GLAS VOS (Notz Plastics AG, Schweiz) eingesetzt. Um eine genaue Aussage über das Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung der beiden Werkstoffe machen zu können, wurden beide PMMA Typen bezüglich ihres molekularen Aufbaus untersucht. Die Analyse erfolgte durch das Deutsche Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt über eine Größenausschluss-Chromatographie (*size exclusion chromatography*, SEC). Bei der SEC-Analyse werden die PMMA-Proben in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und anschließend in einer sogenannten Trennsäule der Größe nach in ihren verschiedenen molekularen Bestandteilen aufgetrennt (Fraktionierung). Die Messungen wurden als Doppelbestimmung ausgeführt. Die Kalibrierung erfolgte gegen Polystyrol (PS).

Das Chromatogramm in Abb. 5.7 zeigt den Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen beider PMMA Sorten. Aufgetragen ist die normierte Anzahl der Moleküle pro Fraktion über der molaren Masse. Beide Polymere zeigen eine in der doppellogarithmischen Darstellung typische Gewichtsverteilung ähnlich einer Glockenkurve. Das PMMA HESA-GLAS VOS besitzt extrem hochmolekulare Anteile (bis  $10^7$  g/mol). Das PMMA



**Abb. 5.7:** Das Chromatogramm gibt in doppellogarithmischer Darstellung den unterschiedlichen molekularen Aufbau durch die Molekulargewichtsverteilung von PMMA PLEXIGLAS 8NL22 und PMMA HESAGLAS VOS wieder. Aufgetragen ist die normierte Anzahl der Moleküle pro Fraktion über der molaren Masse. Für das PMMA PLEXIGLAS 8NL22 kann ein mittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  von ca. 90000 g/mol bestimmt werden, wodurch es sich aus vergleichsweise kurzen Molekülketten zusammensetzt. Für das PMMA HESAGLAS VOS liegt das mittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  bei ca. 940000 g/mol. Die Polymermoleküle haben somit ein um ungefähr eine Größenordnung höheres Molekulargewicht. Die SEC-Analyse wurde am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte gegen Polystyrol (PS).

**Tab. 5.1:** Übersicht des durch eine Größenausschluss-Chromatographie bestimmte zahlenmittleren Molekulargewichts  $\bar{M}_n$ , des gewichtsmittleren Molekulargewichts  $\bar{M}_w$  und der Uneinheitlichkeit  $U$  von PMMA PLEXIGLAS 8NL22 und PMMA HESAGLAS VOS. Die Kalibrierung erfolgte gegen Polystyrol (PS). Die Analyse erfolgte durch das Deutsche Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt.

Probe	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	U
PMMA 8NL22	27200	86500	2,2
	28800	93500	2,2
PMMA HESAGLAS VOS	373000	958000	1,6
	203000	925000	3,6

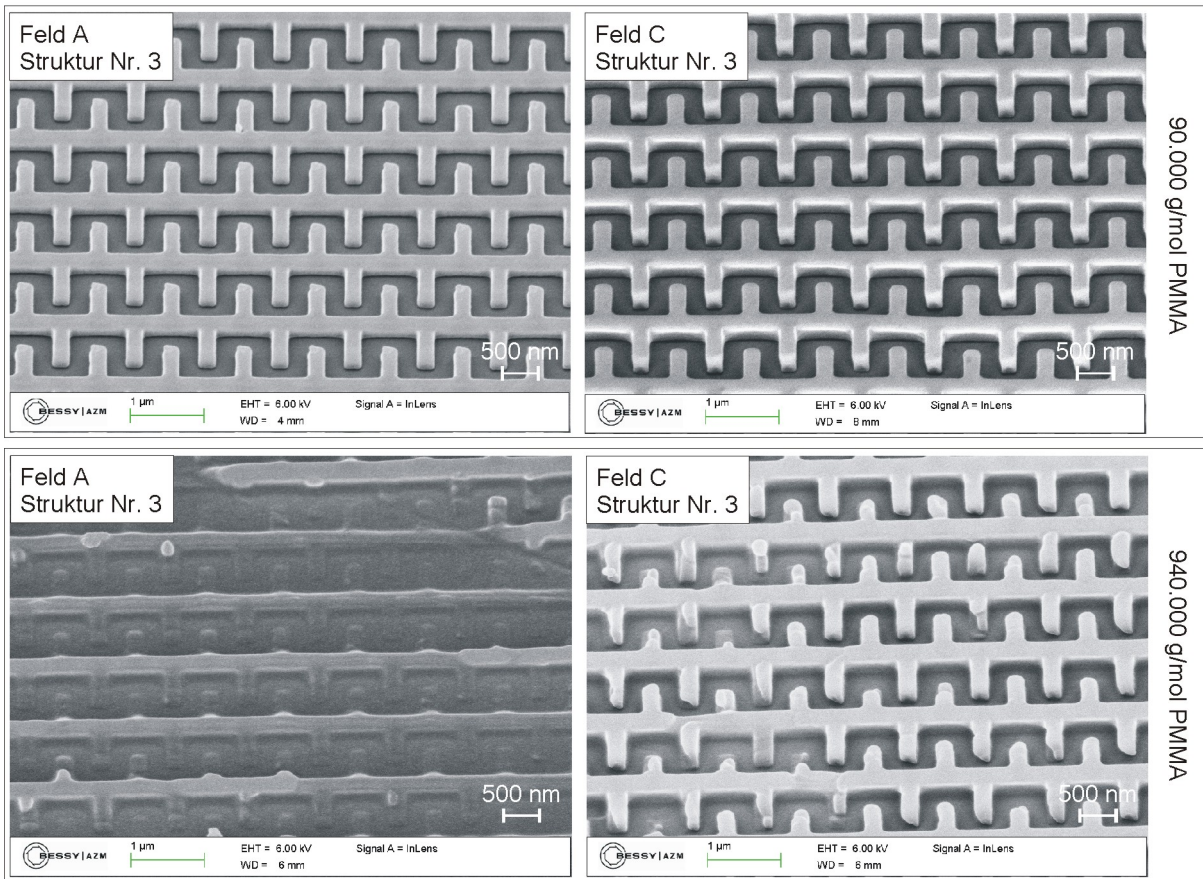
PLEXIGLAS 8NL22 setzt sich hingegen aus Polymerketten mit vergleichsweise geringen Moleküllängen zusammen. Die gegen Polystyrolkalibration ermittelten Molekulargewichtsmittelwerte sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Man erkennt, dass sich die mittleren Molekulargewichte des PMMA PLEXIGLAS 8NL22 (ca. 90000 g/mol) und des PMMA HESAGLAS VOS (ca. 940000 g/mol) relativ deutlich um ungefähr eine Größenordnung voneinander unterscheiden. Der große Unterschied im molekularen Aufbau der beiden Werkstoffe ist für die Untersuchungen als günstig zu betrachten, da hierdurch der Einfluss des Molekulargewichts auf die Fließ- und Befüllungseigenschaften eindeutig herausgearbeitet werden kann.

### 5.4.2 Replikation in PMMA mit unterschiedlichen Molekulargewichten

Die Prägung erfolgt mit Hilfe des Testwerkzeuges erneut bei einem Druck von  $p = 7,5$  MPa, einer Prägetemperatur von  $T_P \approx 168$  °C und einer Haltezeit von ca. 10 min. Um bei der Abformung einen vergleichbaren und für die Befüllung ausreichend hohen Schmelzdruck zu erreichen, werden für die Untersuchung zwei Foliensubstrate gleicher Dicke eingesetzt (ca. 220  $\mu\text{m}$  PMMA Typ PLEXIGLAS 8NL22 und ca. 210  $\mu\text{m}$  PMMA Typ HESAGLAS VOS).

Die anfängliche Substratdicke des PMMA HESAGLAS VOS reduziert sich während des Prägevorgangs auf eine Restschichtdicke von 115  $\mu\text{m}$ . Damit liegt die Dicke des Formteils ungefähr in der gleichen Größenordnung wie bei der Prägung in das Foliensubstrat aus PMMA 8NL22 von ca. 110  $\mu\text{m}$ . Ein signifikanter Einfluss des Molekulargewichts des Werkstoffes auf den radialen Materialfluss bzw. die Restschichtdicke kann somit nicht beobachtet werden.

Die Beeinflussungen durch die unterschiedlichen Materialeigenschaften zeigen sich jedoch bei der Betrachtung der abgeformten Polymerstrukturen, wie der Vergleich der REM-Aufnahmen in Abb. 5.8 ergibt. Die mäanderförmigen Strukturen mit einer Linienbreite von 250 nm (Teststruktur Nr. 3) lassen sich bei der gegebenen Schichtdicke mit dem niedermolekularen PMMA PLEXIGLAS 8NL22 in der Werkzeugmitte (Testfeld C) und am Werkzeugrand (Testfeld A) vollständig abformen. Die aufgeprägte Mäanderstruktur zeigt den zuvor beschriebenen Höhenunterschied zwischen Testfeld A und C wegen des geringeren Schmelzdrucks in den Randbereichen des Prägewerkzeuges. Beim hochmolekularen PMMA HESAGLAS VOS können die Strukturen hingegen nicht fehlerfrei in das Polymer übertragen werden. Vor allem in Bereichen geringerer Schmelzdrücke am Rand des Werkzeuges erfolgt nur eine marginale Befüllung der Werkzeugkavitäten. Au-



**Abb. 5.8:** Einfluss des Molekulargewichts der Polymerwerkstoffe auf das Verhalten der Schmelze bei der Befüllung der Werkzeugkavitäten. Die mäanderförmigen Strukturen mit einer Linienbreite von 250 nm (Teststruktur Nr. 3) lassen sich bei der gegebenen Schichtdicke mit dem niedermolekularen PMMA PLEXIGLAS 8NL22 in der Werkzeugmitte (Testfeld C) und am Werkzeugrand (Testfeld A) vollständig abformen. Beim hochmolekularen PMMA HESAGLAS VOS können die Strukturen hingegen nicht fehlerfrei in das Polymer übertragen. Vor allem in Bereichen geringerer Schmelzendrücke am Rand des Werkzeuges erfolgt nur eine marginale Befüllung der Werkzeugkavitäten. Die Ursache für die unvollständige Abformung bei hochmolekularem PMMA liegt in dem vom Molekulargewicht beeinflussten Formänderungsverhalten.

ßerdem zeigen die Strukturen in der Werkzeugmitte im Bereich hoher Schmelzendrücke signifikante Fehlstellen.

Die Ursache für die unvollständige Abformung bei langkettigem PMMA liegt in dem vom Molekulargewicht beeinflussten viskoelastischen Verhalten (Fließverhalten) des Polymerwerkstoffes. Wie in Abb. 3.3 skizziert ist, zeigen kurzkettige, niedermolekulare Polymere über einen großen Temperaturbereich ein für das Befüllen von Werkzeugkavitäten günstiges viskoses Verhalten der Schmelze. Langkettige, hochmolekulare Polymere besitzen hingegen aufgrund ihrer Größe ein höheres freies Volumen, geben somit beim Prägen in einem größeren Maße nach und zeigen ein ungünstiges elastisches Verhalten.

Darüber hinaus lässt sich das unterschiedliche Befüllungsverhalten der beiden PMMA-Typen auch über eine Abschätzung der räumlichen Ausdehnung der jeweiligen Polymer-

ketten erklären. Zu diesem Zweck wird auf die in den theoretischen Grundlagen formulierten Überlegungen zur Größe eines PMMA-Moleküls zurückgegriffen. Die Dichte von PMMA beträgt  $\rho=1,2 \text{ g/cm}^3$  [Beck00a]. Zusammen mit dem in der SEC-Analyse bestimmten mittleren Molekulargewichten  $\bar{M}_w$  kann über Gl. 3.4 für PMMA PLEXIGLAS 8NL22 der Durchmesser eines Molekülknäuls von ca. 6 nm und für das PMMA HESAGLAS VOS von ca. 14 nm ermittelt werden. Desweiteren ergibt sich durch das Molekulargewicht eines einzelnen Methylmethacrylat-Monomers  $\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8$  (vgl. Gl. 3.7) für PMMA PLEXIGLAS 8NL22 eine mittlere Anzahl von ca. 900 Ketteneinheiten und damit eine Länge des gestreckten PMMA-Moleküls von 227 nm. Für das PMMA HESAGLAS VOS kann eine Moleküllänge von ca.  $2,37 \mu\text{m}$  berechnet werden. Da die Moleküle mit hoher Wahrscheinlichkeit weder vollständig gestreckt noch gänzlich in Knäulform in der Polymerschmelze vorliegen [Meng02], wird sich die tatsächliche Ausdehnung einer Polymerkette zwischen den jeweiligen abgeschätzten Werten bewegen.

Ein Molekül des kurz-kettigen PMMA PLEXIGLAS 8NL22 kann sich theoretisch vollständig in einer der kleinsten, 250 nm breiten Kavitäten des Werkzeuges befinden. Dadurch kann die aufgeprägte Form vom Polymerwerkstoff leichter angenommen werden. Demgegenüber ist bei den langkettigen Molekülen die Wahrscheinlichkeit sehr viel höher, dass sich die Polymerkette anteilig sowohl in der Kavität als auch in der Restschicht befindet. Daraus ergibt sich für die hochmolekularen Polymerketten eine höhere Fernordnung. Die Moleküle sind aus diesem Grund in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt und können die Kavitätenform nur bei höheren Drücken vollständig befüllen.

Der Einfluss der in Tab. 5.1 angegebene unterschiedliche Uneinheitlichkeit  $U$  der Polymerwerkstoffe kann durch die Ergebnisse der Prägeexperimente nicht gedeutet werden, zumal für das PMMA HESAGLAS VOS ein nicht eindeutiger Wert durch die SEC-Analyse ermittelt werden konnte.





# Kapitel 6

## Applikationsbeispiele für fluidische Mikro-Nano-Systeme

Mit der bislang erfolgten Demonstration verschiedener Fertigungsverfahren für nanostrukturierte Prägwerkzeuge und den zuvor präsentierten Untersuchungen zur Charakterisierung des Prägens im nanoskaligen Bereich ist ein verfahrenstechnisches Grundlagenverständnis geschaffen worden. Ergänzend zu diesen generellen Untersuchungen sollte im Rahmen dieser Arbeit das Verfahren des Nanoprägens konkret genutzt werden, um das technologische Potential und das breite Anwendungsspektrum zu veranschaulichen. Zu diesem Zweck wurden mit dem vorhandenen Wissen und den gewonnenen technischen Fertigkeiten verschiedene exemplarische Submikrometer- und Nanometerstrukturen für den Einsatz in fluidischen Mikro-Nano-Systemen in unterschiedlichen Polymeren hergestellt.

Die Untersuchungen gliedern sich in zwei thematische Schwerpunkte, wodurch zwischen einer direkten Anwendung (Nanokanäle, Nanosäulen, etc.) und einer indirekten Anwendung (z.B. nanostrukturierte Oberfläche) der geprägten Strukturen differenziert wird. Die Fertigung mikro- und nanofluidischer Strukturen erfolgte durch das Prägen in PMMA-Substrate. Es wurden u.a. Strukturen für den zukünftigen Einsatz in einer modularen Fluidikplattform zur Analyse und Manipulation von Biomolekülen angefertigt. Darüber hinaus wurde die Beeinflussung von Oberflächeneigenschaften durch aufgeprägte Mikro- und Nanostrukturen in PC-Substraten und die Kombinationsmöglichkeit des Nanoprägens mit dem mikrotechnischen Thermoformen untersucht.

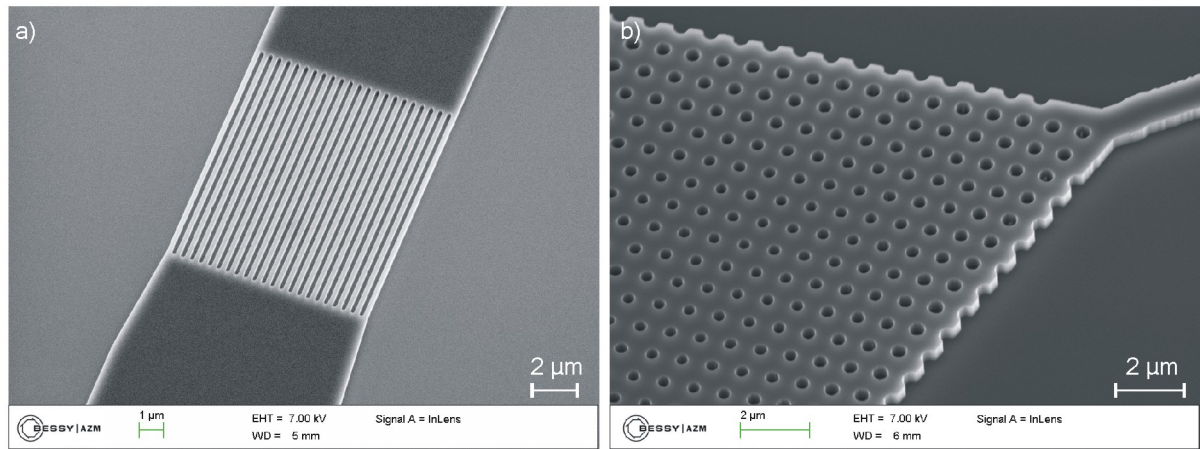
## 6.1 Mikro- und nanofluidische Strukturen in PMMA für den Einsatz in der Einzelmolekülanalyse

Die Eignung des Nanoprägens zur gezielten Strukturierung von thermoplastischen Polymeren im Submikrometer- und Nanometerbereich für die kosteneffiziente Herstellung fluidischer Mikro-Nano-Systeme sollte neben den erfolgreichen Abformergebnissen des vorausgegangenen Kapitels auch durch die Fertigung konkreter Fluidikstrukturen belegt werden. Ziel ist es dabei, neben verschiedenen fluidischen Demonstratorstrukturen auch eine Matrix aus nanoskalige Säulen in PMMA-Substraten herzustellen, die für die Manipulation und Analyse von langkettigen Biomolekülen bestimmt ist.

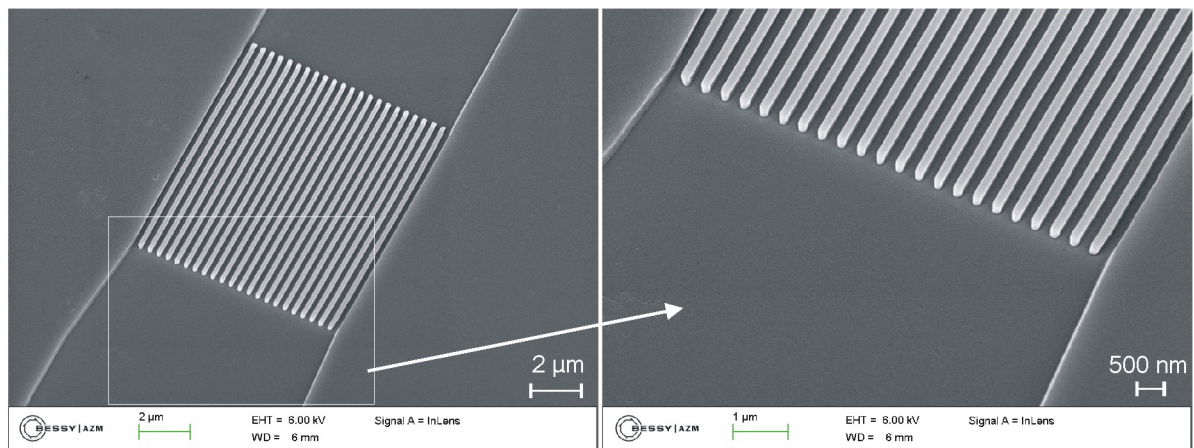
Hierfür wurden gemäß der zuvor in Kapitel 4.1 präsentierten Fertigungsmethode entsprechende Prägwerkzeuge aus Silizium hergestellt. Eine exemplarische Werkzeugform für die Abformung nanofluidischer Strukturen ist in der REM-Aufnahmen in Abb. 6.1 a) dargestellt. Die Werkzeugoberfläche zeigt eine erhabene, ca. 250 nm hohe und 9  $\mu\text{m}$  breite Siliziumstruktur. Die Werkzeugstruktur ist über einen 10  $\mu\text{m}$  langen Bereich in 23 regelmäßig angeordneten Stegstrukturen mit einer jeweiligen Breite und einem Abstand von ca. 200 nm unterteilt, vergleichbar etwa mit den Siliziumwerkzeugstrukturen in Abb. 4.2 a).

Die Abformung des gezeigten Prägwerkzeuges mit dem Abmessungen von 20 x 20 mm<sup>2</sup> wurde im Rahmen dieser Arbeit am *Center for Advanced Microstructures and Devices* (CAMD) mit Hilfe der Heißpräganlage HEX02 durchgeführt. Die hierfür notwendige maschinelle Adaptierung wurde in Kapitel 5.1 beschrieben. Die Wahl der Prozessparameter berücksichtigte die Ergebnisse der Prozesscharakterisierung im vorherigen Kapitel hinsichtlich der benötigten Prägedrücke und Haltezeiten sowie der Wahl einer sinnvollen Substratdicke und eines geeigneten Polymermaterials. Aus diesem Grund wurde für die Abformung der nanofluidischen Demonstratorstrukturen ein dünnes Foliensubstrat aus PMMA PLEXIGLAS 8NL22 mit einer Dicke von 250  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Prägung erfolgte bei einer Temperatur von etwa 175 °C und einem Druck von 5 MPa sowie einer Haltezeit von 5 min. Die ursprüngliche Foliendicke von 250  $\mu\text{m}$  reduzierte sich auf etwa 150  $\mu\text{m}$ .

Das Ergebnis der Abformung ist durch die REM-Aufnahmen in Abb. 6.2 festgehalten. Für die geprägten fluidischen Strukturen im PMMA-Formteil ergab sich folgerichtig eine invertierte Oberflächentopographie im Vergleich zu der eingesetzten Werkzeugstruktur in Abb. 6.1 a). Die erhabenen Stegstrukturen des Prägwerkzeuges resultierten in entsprechenden Vertiefungen im PMMA-Formteil. Auf diese Weise ließen sich Kanalstrukturen einheitlicher Höhe und unterschiedlicher Breite erfolgreich herstellen. Die Detailaufnahme



**Abb. 6.1:** Prägewerkzeuge aus Silizium für die Herstellung nanofluidischer Demonstratorstrukturen. Die inverse Struktur zeigte eine erhabene, ca. 250 nm hohe und 9 µm breite Werkzeugform, die über einen 10 µm langen Bereich in 23 regelmäßig angeordneten Stegstrukturen mit einer jeweiligen Breite und einem Abstand von ca. 200 nm unterteilt ist (a). Eine 600 nm tief geätzte Siliziumstruktur als Matrix aus regelmäßig angeordneten, nanoskalige Rundkavitäten (Poren) mit einem Durchmesser und einem minimalen Abstand von jeweils 500 nm verzüngt sich zu einer einzelnen Rippenstruktur, die eine Breite von 1 µm aufweist und keine weiteren Kavitäten mehr beinhaltet (b).



**Abb. 6.2:** Abformung einer nanofluidischen Demonstratorstruktur in ein dünnes Foliensubstrat aus PMMA PLEXIGLAS 8NL22 mit einer Dicke von 250 µm. Die Prägung erfolgte über ein nanostrukturiertes Prägewerkzeug aus Silizium bei einer Temperatur von etwa 175 °C und einem Druck von 5 MPa sowie einer Haltezeit von 5 min. Die abgeformte Struktur stellt einen 200 nm flachen mikrofluidischen Kanal dar, der sich beim Übergang zur Feinstruktur in einzelne Nanokanäle einer Breite von 200 nm aufgliedert. Das Abformergebnis veranschaulicht das erreichbare strukturelle Auflösungsvermögen des Verfahrens.

verdeutlicht die fehlerfreie Übertragung der Feinstrukturen aus 200 nm breiten Linien. Die abgeformte Struktur stellt einen 200 nm flachen mikrofluidischen Kanal dar, der sich beim Übergang zur Feinstruktur in einzelne Nanokanäle einer Breite von 200 nm aufgeliebert. Die Charakterisierung der PMMA-Strukturen durch eine REM-Analyse ist aufgrund der bei Polymeren (organischen Substanzen) auftretenden Materialschädigung durch die Elektronenbestrahlung sehr anspruchsvoll. Die Strukturen können bei hoher Vergrößerung (hohe Energiedichte) stark deformiert werden, so dass REM-Aufnahmen mit entsprechend hoher Auflösung nicht möglich waren. Dennoch wird durch das Abformergebnis das erreichbare strukturelle Auflösungsvermögen des Verfahrens veranschaulicht. Durch weitere hier nicht näher beschriebene fluidische Teststrukturen mit lateralen Abmessungen von wenigen hundert Nanometern konnte die erfolgreiche Abformung wiederholt verifiziert werden [Schleu07].

Für die Realisierung einer Matrix aus nanoskaligen Säulen, die für die zukünftige Manipulation und Analyse von langkettigen Biomolekülen bestimmt ist, wurde ebenfalls ein entsprechendes Prägewerkzeug aus Silizium angefertigt. Um Säulen im PMMA zu erhalten, wird ein Feld aus Rundkavitäten (Poren) als Werkzeugstruktur benötigt, dessen strukturelle Grundzüge in der REM-Aufnahme in Abb. 6.1 b) gezeigt werden. Regelmäßig angeordnete Kavitäten mit einem Durchmesser und einem minimalen Abstand von jeweils 500 nm bilden das Kernstück des Werkzeuges. Wie in der REM-Aufnahme zu sehen ist, nimmt der Kavitätendurchmesser vom Rand des Feldes zur Mitte hin gerinfügig ab. Das deutet auf eine leichte Überbelichtung bei der Elektronenstrahlolithographie während der Werkzeugfertigung hin. Die gewählten Strukturgrößen des Kavitätenfeldes orientierten sich an den Dimensionen eines Nanosäulenfeldes aus Quarz [Kaji04], mit dessen Hilfe die Möglichkeiten der räumlichen Auftrennung von DNA-Molekülen unterschiedlicher Länge nachgewiesen wurde. Das gesamte Kavitätenfeld, das in der REM-Aufnahme nur im Ansatz abgebildet wird, ist 30  $\mu\text{m}$  breit und 300  $\mu\text{m}$  lang. An beiden Enden verzüngt sich das Feld und geht in eine einzelne Stegstruktur über, die eine Breite von 1  $\mu\text{m}$  aufweist und keine weiteren Kavitäten mehr beinhaltet. Der entsprechende Übergangsbereich auf dem Prägewerkzeug vom Kavitätenfeld zur einzelnen Stegstruktur ist in Abb. 6.1 b) dargestellt. Die Stegstrukturen münden ihrerseits nach 9,45 mm in einer ebenfalls erhabenen, kreisrunden Struktur mit einem Durchmesser von 300  $\mu\text{m}$ . Die äußeren Abmessungen und das weitere Design der Werkzeugstrukturen wurden von der beabsichtigten Anwendung in einer modularen Fluidikplattform [Datta06] vorgegeben. Die unterschiedlichen Abmessungen der beschriebenen Fluidikstrukturen verdeutlichen dabei die Möglichkeiten einer skalenübergreifenden Mikro-Nano-Integration durch das vorgestellte Verfahren.

Die Abformung des etwa 20 x 30 mm<sup>2</sup> großen Prägewerkzeuges erfolgte in eine 250

$\mu\text{m}$  dünnes Foliensubstrat aus PMMA PLEXIGLAS 8NL22 bei einer Prägetemperatur von  $170\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Prägedruck von  $13,5\text{ MPa}$  sowie einer Haltezeit von  $12,5\text{ min}$ . Die Substratdicke reduzierte sich beim Prägen auf  $80\text{ }\mu\text{m}$ . Der hohe Prägedruck und die verlängerte Haltezeit begründet sich in der räumlichen Ausdehnung der zusammenhängenden Werkzeugstrukturen über eine vergleichsweise große Fläche von mehreren Zentimetern. In Bereichen des PMMA-Substrats außerhalb der Werkzeugmitte kann die adäquate Strukturübertragung nur durch eine generelle Anhebung des Prägedrucks erreicht werden, wie durch die Untersuchungen im vorherigen Kapitel erläutert wurde.

Das Ergebnis ist in Abb. 6.3 in einer Auswahl an REM-Aufnahmen illustriert. Die durch das Abformen des Porenfeldes erzeugte Säulenmatrix ist an beiden Enden durch einen  $1\text{ }\mu\text{m}$  breiten Kanal kontaktiert, die jeweils zu einem Reservoir führen (hier nicht näher gezeigt). Die etwa  $500\text{ nm}$  breiten Säulenstrukturen konnten bis auf wenige Fehlerstellen gleichmäßig und in hoher Qualität in das PMMA übertragen werden. Da diese Säulen an ihrer Oberseite eine relativ ausgeprägte umlaufende Kante aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die Werkzeugkavitäten während des Prägevorgangs vollständig befüllt wurden. In diesem Fall beträgt die Strukturhöhe der Säulen ca.  $600\text{ nm}$ .

Obwohl die Säulenmatrix mit strukturellen Abmessungen im Nanometerbereich erfolgreich in PMMA hergestellt werden konnte, offenbart die genauere Betrachtung in der Detailansicht eine gewisse Deformation der Säulenstrukturen. Dies kann auf zwei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Einerseits kann eine Störung der ansonsten gleichmäßigen Orientierung der Säulen auf die Substratschädigung durch den Elektronenstrahl während der REM-Analyse zurückgeführt werden. Dieser Defekt ist für den Anwendungsfall von geringer Relevanz. Andererseits deuten Unregelmäßigkeiten in der Beschaffenheit der Seitenwände der Säulenstrukturen auf Entformungsfehler hin. Die mechanische Stabilität der geprägten Strukturen kann demnach das Abformergebnis beeinflussen. Eine Prozessoptimierung ist in diesem Fall jedoch über eine modifizierte Entformungstemperatur oder aber durch die Anpassung des Molekulargewichts des eingesetzten Polymermaterials möglich. Ein optimales Molekulargewicht muss gering genug sein, um eine ausreichende strukturelle Auflösung zu garantieren, gleichzeitig aber hoch genug, um den geprägten Strukturen eine genügende Stabilität zu verleihen.

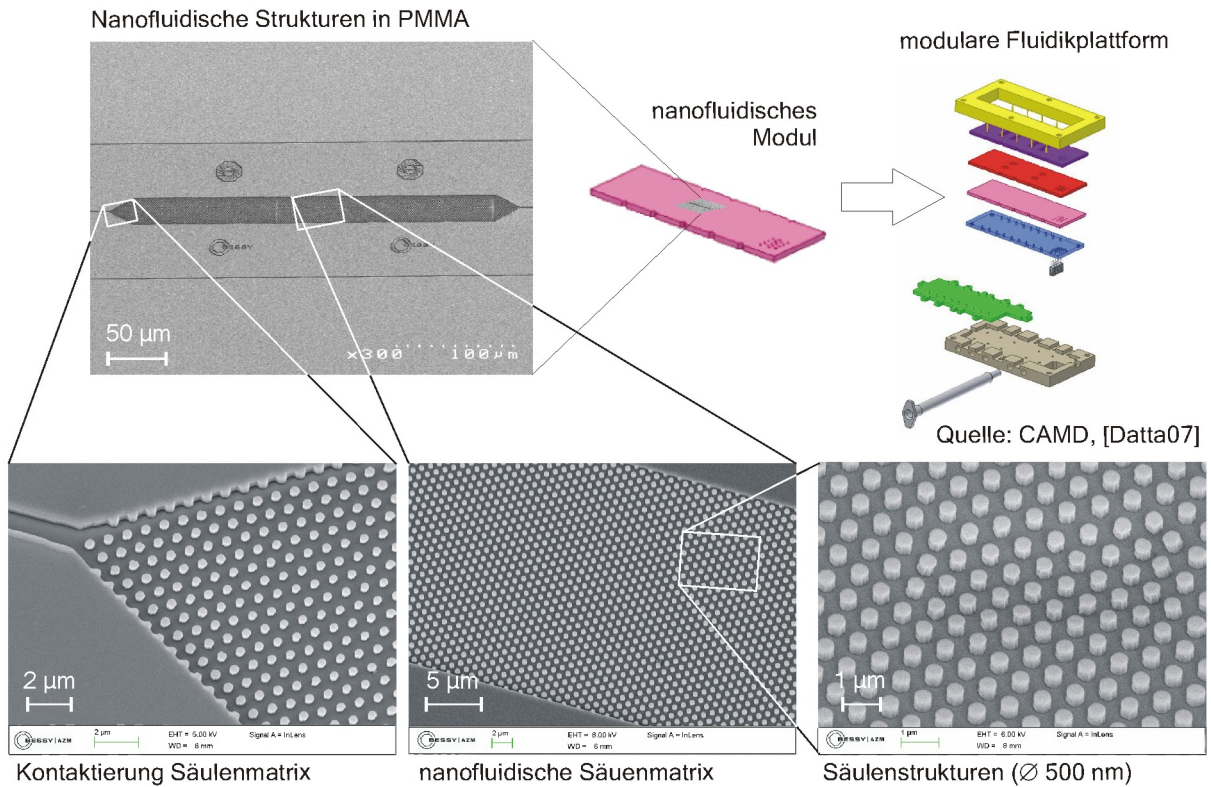
Auf diese Weise hergestellte nanofluidische Systeme aus einer PMMA-Folie könnten zukünftig, wie in Abb. 6.3 angedeutet ist, in eine modulare Fluidikplattform integriert werden. Die Integration einer geprägten Folie als nanofluidisches Modul würde einen vereinfachten fluidischen und messtechnischen Zugang zu den nanofluidischen Strukturen ermöglichen, da über das modulare System standardisierte Kontaktierungen in die Peripherie und eine Vielzahl an Analysemethoden bereitgestellt werden [Datta07]. Das

Anwendungsspektrum der Fluidikplattform könnte durch die erfolgreiche Einbindung nanostrukturierter Polymerfolien um nanofluidische Applikationen erweitert werden.

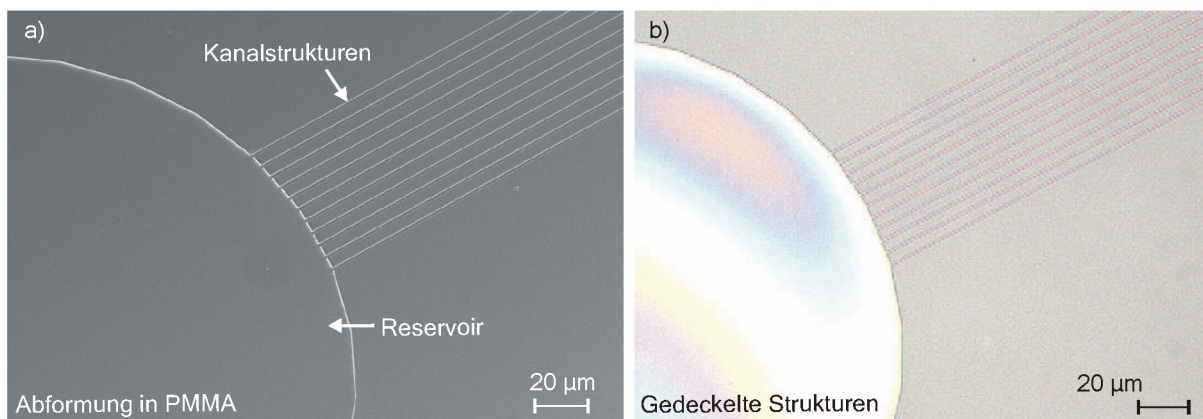
Die erfolgreiche Abformung der nanoskaligen Strukturen in PMMA sollte durch erste Untersuchungen zur Deckelung der fluidischen Strukturen ergänzt werden, da die Verschließung der Oberflächenstrukturen für den Einsatz in fluidischen Mikro-Nano-Systemen unentbehrlich ist. Dabei sollte geprüft werden, ob sich hierfür das thermische Bonden [Kelly03], [Zhu07] prinzipiell einsetzen lässt. Da bei diesem Verfahren eine stoffschlüssige Verbindung zweier Polymeroberflächen unter Druck und Temperatur erfolgt, besteht die Gefahr, dass die vergleichsweise flachen Nanostrukturen beim Zusammenfügen zweier Substrate zerstört werden.

Andere Arbeiten auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass sich mikrostrukturierte PMMA Formteile aus HESAGLASS VOS bei einem Druck von 0,3 MPa und bei einer Temperatur kurz unterhalb der Glasatemperatur des PMMA (etwa 98 bis 103 °C) für 10 min zuverlässig verbinden und dadurch mikrofluidische Kanäle erfolgreich deckeln lassen [Mand06]. Die vorgeschlagenen Prozessparameter wurden für die Untersuchungen in dieser Arbeit übernommen. Abb. 6.4 a) zeigt in einer REM-Aufnahme eine 600 nm tiefe fluidische Struktur in PMMA PLEXIGLAS 8NL22, bestehend aus einer Reservoirstruktur mit einem Durchmesser von 300  $\mu\text{m}$  und 11 x 1  $\mu\text{m}$  breiten Kanalstrukturen, die einen Abstand von 4  $\mu\text{m}$  zueinander aufweisen. Die Abformung erfolgte mit Hilfe eines Prägwerkzeuges aus Silizium in ein 250  $\mu\text{m}$  dickes PMMA-Foliensubstrat bei einer Prägetemperatur von 170 °C, einem Prägedruck von 13,5 MPa und einer Haltezeit von 10 min. Die Substratdicke reduzierte sich beim Prägen auf etwa 80  $\mu\text{m}$ . Die abgeformten Fluidikstrukturen wurden anschließend mit einem 500  $\mu\text{m}$  dicken Substrat aus PMMA HESAGLAS VOS mit den vorgegebenen Prozessparametern in einer Heißpräganlage thermisch gebondet. Die beiden PMMA-Formteile wurden zum Schutz während des Bondprozesses beidseitig mit einer 125  $\mu\text{m}$  dicken Kaptonfolie abgedeckt. Eine elastische Silikonkautschukscheibe (250  $\mu\text{m}$ ) sorgte für eine gleichmäßige Kraft- bzw. Druckverteilung.

Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abb. 6.4 b) zeigt die erfolgreich gedeckelte Fluidikstruktur. Da die sehr flachen Strukturen auch nach dem Bonden bei erhöhter Temperatur und Druckeinwirkung noch vorhanden sind, konnte gezeigt werden, dass sich die geprägten Strukturen prinzipiell durch thermisches Bonden deckeln lassen. Farbliche Interferenzmuster in der Reservoirstruktur und vor allem in den Kanälen (die eine andere Farbe zeigen als ihre Umgebung) deuten darauf hin, dass die fluidischen Strukturen nicht verschlossen wurden. Trotz des Erweichens des Polymermaterials während des Bondens konnte das Werkstück seine geprägte Oberflächenstrukturen beibehalten. Eine Studie zur



**Abb. 6.3:** Abformung einer nanofluidischen Struktur in ein  $250\ \mu\text{m}$  dünnes Foliensubstrat aus PMMA PLEXIGLAS 8NL22. Die Matrix aus ca.  $500\ \text{nm}$  breiten und  $600\ \text{nm}$  hohen Säulenstrukturen konnte bis auf wenige Fehlerstellen gleichmäßig und in hoher Qualität in das PMMA übertragen werden. An beiden Enden ist das Säulenfeld durch einen  $1\ \mu\text{m}$  breiten Kanal kontaktiert. Geprägte Systeme in PMMA-Folien könnten zukünftig als nanofluidisches Modul in eine modulare Fluidikplattform integriert werden.



**Abb. 6.4:** Die Deckelung der fluidischen Strukturen kann über das thermische Bonden erreicht werden. Eine  $600\ \text{nm}$  tiefe Fluidikstruktur in PMMA PLEXIGLAS 8NL22, bestehend aus einem Reservoirstruktur mit einem Durchmesser von  $300\ \mu\text{m}$  und  $11 \times 1\ \mu\text{m}$  breiten Kanalstrukturen, die einen Abstand von  $4\ \mu\text{m}$  zueinander haben, können zerstörungsfrei mit einem  $500\ \mu\text{m}$  dicken Substrat aus PMMA HESAGLAS VOS thermisch gebondet werden.

hermetischen Deckelung der Kanalstrukturen durch entsprechende Befüllungsexperimente konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht angefertigt werden. Solche Untersuchungen bieten sich für weiterführende Studien hinsichtlich einer Systemintegration der geprägten Strukturen an.

Neben der Deckelung ist auch eine fluidische Mikrokontaktierung der geprägten Strukturen von großer Bedeutung. Eine Alternative zu geprägten Kanalstrukturen ist in der Kombination des Nanoprägens mit der DUV-Lithographie (engl. für *deep ultraviolet*) [Tipt92] zu sehen. Durch die selektive Bestrahlung mit Wellenlängen zwischen 240-260 nm lässt sich PMMA photochemisch degradieren. In einer anschließenden Entwicklung können die belichtete Struktur selektiv entfernt werden. Auf diese Weise wurden bereits mikrofluidische Strukturen in PMMA hergestellt [Mand06]. Für die Fertigung fluidischer Mikro-Nano-Systeme ist eine Technologiekombination denkbar, in der nanofluidische Strukturen zunächst in ein PMMA-Substrat mittels Prägen übertragen werden. Anschließend erfolgt dann über DUV-Lithographie und Entwicklung die Kontaktierung der geprägten Strukturen durch die Herstellung mikrofluidischer Kanäle. Eine derartige Verknüpfung der beiden Verfahren wird bislang durch keine Publikation auf diesem Gebiet thematisiert. Daher sollten erste Untersuchungen klären, inwiefern geprägte Strukturen in PMMA-Substraten von der Belichtung und Entwicklung ggf. beeinflusst werden.

Die REM-Aufnahme in Abb. 6.5 a) zeigt eine etwa  $4 \mu\text{m}$  tiefe Kanalstruktur in PMMA HESAGLAS VOS neben einer geprägten Struktur (BESSY-Logo). Die Belichtung durch eine Standard-Quarzglasmaste wurde an einem Mask-Aligner EVG 620 (EV Group GmbH, Österreich) bei einer Belichtungs-dosis von  $1,5 \text{ J}/\text{cm}^2$  durchgeführt. Die Entwicklung erfolgte 60 min in GG<sup>1</sup> und 5 min BDG<sup>2</sup>. Anschließend wurde das Substrat für 10 min in DI-Wasser gespült. Eine genaue Analyse der sich typischerweise ergebenden Rauigkeit des Kanalbodens findet man in [Mand06].

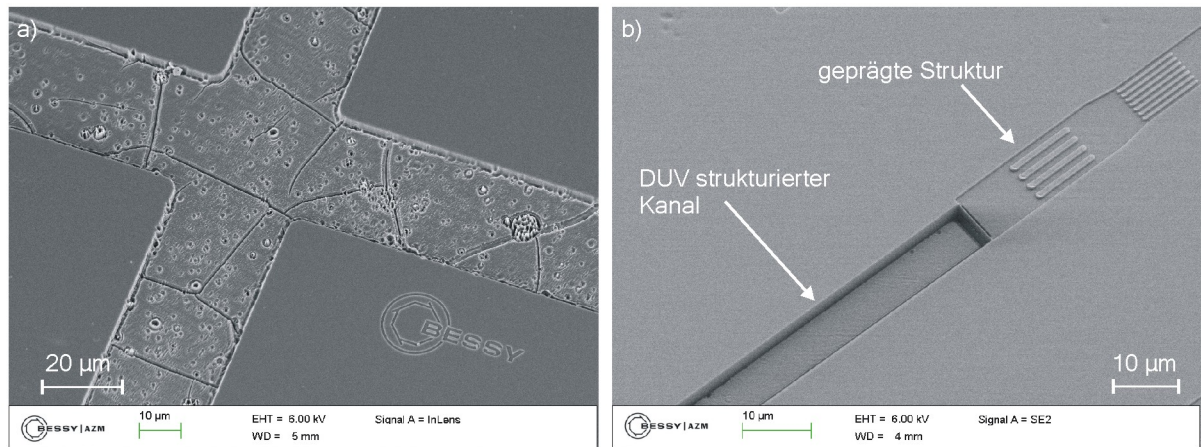
Die tatsächliche Kontaktierung einer geprägten fluidischen Struktur in PMMA PLEXIGLAS 8NL22 ist in Abb. 6.5 b) zu sehen. Für den etwa  $3 \mu\text{m}$  tiefen Kanal wurde eine geringere Belichtungs-dosis von etwa  $1,2 \text{ J}/\text{cm}^2$  eingesetzt. Die Rauigkeit des Kanalbodens ist im Vergleich zum höhermolekularen PMMA HESAGLAS VOS deutlich reduziert. Eine Beeinflussung der geprägten Strukturen durch die Verfahrensschritte der Mikrostrukturierung durch DUV-Lithographie konnte nicht beobachtet werden. Allerdings zeigten sich in den Bereichen, in denen sich die Belichtung mit den geprägten Strukturen überlappte, ein unerwarteter Effekt durch Beugung an geprägten Strukturkanten. Weiterführende

---

<sup>1</sup>GG: 60 % Vol. Diethylenglycolmonobutylether, 20 % Vol. Morpholin, 15 % Vol. DI-Wasser, 5 % Vol. Ethanolamin

<sup>2</sup>BDG: 80 % Vol. Diethylenglycolmonobutylether, 20 % Vol. DI-Wasser





**Abb. 6.5:** Kombination des Nanoprägens mit DUV-Lithographie zur Mikrokontaktierung geprägter Fluidikstrukturen. Eine etwa  $4 \mu\text{m}$  tiefe Kanalstruktur in PMMA HESAGLAS VOS liegt neben einer geprägten Struktur (BESSY-Logo). Die Belichtung durch eine Standard-Quarzglasmask wurde an einem Mask-Aligner bei einer Belichtungs-dosis von  $1,5 \text{ J}/\text{cm}^2$  durchgeführt. Die belichteten Bereiche konnten selektiv durch Entwickeln entfernt werden (a). Die Kontaktierung einer geprägten fluidischen Struktur in PMMA PLEXIGLAS 8NL22 erfolgte durch einen etwa  $3 \mu\text{m}$  tiefe Kanal, der über eine geringe Dosis von etwa  $1,2 \text{ J}/\text{cm}^2$  belichtet und freientwickelt wurde (b). Eine Beeinflussung der geprägten Strukturen durch die Verfahrensschritte der Mikrostrukturierung durch DUV-Lithographie konnte nicht beobachtet werden.

Studien zur Mikrokontaktierung geprägter Nanostrukturen durch DUV-Belichtung sind zukünftig hinsichtlich einer Systemintegration ebenfalls von hoher Relevanz.

Sowohl die Untersuchungen zum thermischen Bonden als auch die Arbeiten hinsichtlich der nachträglichen Mikrostrukturierung geprägter PMMA-Substrate mittels DUV-Belichtungen wurden im Rahmen dieser Arbeit während eines wiederholten Austauschs ans Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, durchgeführt. Die hierfür benötigten Maschinen und Arbeitsmittel wurden vom IMT zur Verfügung gestellt.

## 6.2 Mikro- und nanostrukturierte Oberflächen in PC für den Einsatz in thermogeformten Fluidsystemen

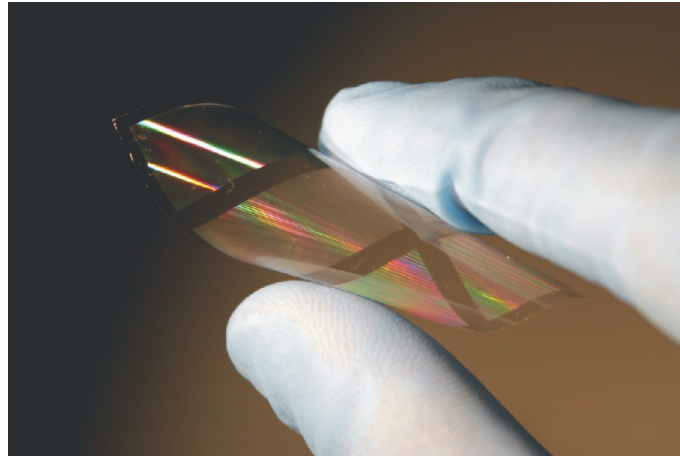
Durch ein zweites Applikationsbeispiel soll das technologische Potential des Nanoprägens für die gezielte Oberflächenfunktionalisierung demonstriert werden. Da sich die Oberflächeneigenschaften über mikro- und nanostrukturierte Topographien gezielt ändern bzw. modifizieren lassen [Pozz06], [Shi07],[Pfle07], wurde untersucht, inwiefern über das Nanoprägeverfahren hergestellte Oberflächenstrukturen die Benetzungseigenschaften einer Polymer-Folie beeinflussen.

Für die Untersuchungen wurde eine  $40 \mu\text{m}$  dünne, thermoplastische Polymerfolie aus

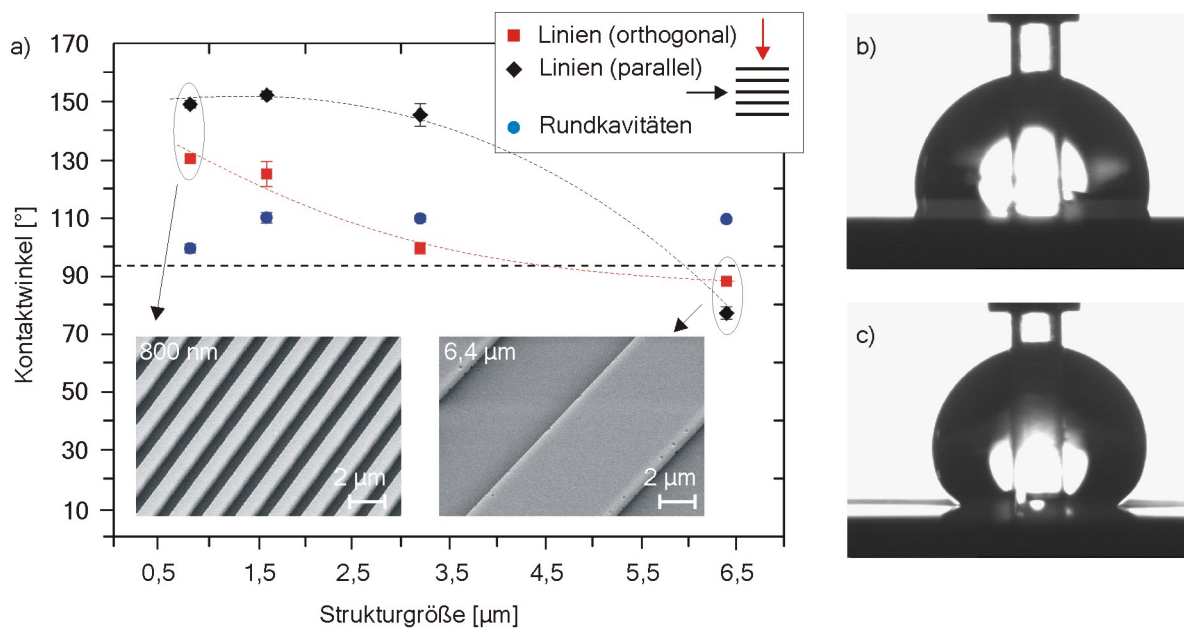
Polycarbonat (Europlex PC-Folie, Degussa GmbH) eingesetzt. Die ca.  $40 \times 40 \text{ mm}^2$  großen Foliensubstrate wurden bei ca.  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , einem Prägedruck von  $5 \text{ MPa}$  und einer Haltezeit von  $10 \text{ min}$  mit Hilfe eines Prägewerkzeugs aus Silizium strukturiert. Abb. 6.6 zeigt eine auf diese Weise geprägte PC-Folie und vermittelt einen Eindruck über Beschaffenheit und Flexibilität des dünnen Foliensubstrats. Die Foliendicke ist durch den Prägevorgang nahezu unverändert geblieben. Eine Abnahme der Restschichtdicke konnte nach dem Prägen nicht ermittelt werden. In Abb. 6.6 sind auf der PC-Folie verschiedene  $10 \times 20 \text{ mm}^2$  große Strukturfelder erkennbar, die unterschiedliche Strukturformen und -größen zugeordnet werden können. Das Prägewerkzeug beinhaltet neben periodischen Linienfeldern auch regelmäßig angeordnete Säulenstrukturen, die durch Prägen in die Foliensubstrate übertragen wurden und dort ein charakteristisches Farbmuster hervorrufen. Die Strukturhöhe beträgt einheitlich  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Strukturgröße (Linienbreite und -abstand bzw. Säulendurchmesser) variiert systematisch zwischen  $6,4 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $3,2 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $1,6 \text{ }\mu\text{m}$  und  $800 \text{ nm}$ . Dieses spezielle Strukturdesign ist durch eine für die Arbeiten verfügbare Standard-Quarzglasmaske vorgegeben worden. Da für die Oberflächencharakterisierung großflächige Strukturfelder zur Verfügung gestellt werden mussten, wurde in der Prägewerkzeugfertigung für diese Untersuchungen eine Ätzmaskierung über UV-Lithographie anstelle der zuvor vorgestellten Elektronenstrahlolithographie hergestellt, was die vergleichsweise großen Strukturabmessungen begründet.

Die Charakterisierung der Benetzungseigenschaften wurde durch die Messung der Kontaktwinkel der texturierten Bereiche mit DI-Wasser durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten mit Hilfe einer Tropfenkonturmessung am liegenden Tropfen durch das EASY-Drop-Standard Gerät (Krüss GmbH). Eine ausführliche Beschreibung der Messapparatur [Krüss05] findet man bei [Mert08].

Die Ergebnisse sind graphisch in Abb. 6.7 a) zusammenfassend dargestellt. Die aufgeprägte Oberflächentopographie hat einen eindeutigen Einfluss auf das Benetzungsverhalten der PC-Folie. Der Kontaktwinkel von einer unstrukturierten PC-Oberfläche zu DI-Wasser wurde auf  $94^\circ$  bestimmt (siehe Abb. 6.7 b)). Für das Linienmuster ergeben sich unterschiedliche Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Orientierung der Linien zur Betrachtungsrichtung der Tropfenkontur. Bei der Kontaktwinkelmessung mit einer Betrachtungsrichtung parallel zur Linienstruktur ergeben sich höhere Benetzungswinkel im Vergleich zur Messung orthogonal zur Linienstruktur. Unterschiedliche Strukturgrößen führen zu unterschiedlichen Kontaktwinkeln. Die Linienstrukturen haben im Bereich um einen Mikrometer und kleiner den größten Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Oberfläche, die nach der Strukturierung stark hydrophobe (wasserabweisende) Eigenschaften zeigt. Der maximale Kontaktwinkel von etwa  $152^\circ$  ergab sich für die  $1,6 \text{ }\mu\text{m}$  breite Linien-



**Abb. 6.6:** Mittels Nanoprägen strukturierte Polymerfolie aus Polycarbonat (PC). Die  $40\ \mu\text{m}$  dicke Folie zeigt verschiedene Strukturfelder, die unterschiedliche Strukturformen und -größen zugeordnet werden können. Neben periodischen Linienfeldern können auf der Folie auch regelmäßig angeordnete Säulenstrukturen gefunden werden, die in ihrer Strukturgröße (Linienbreite und -abstand sowie Säulendurchmesser) systematisch zwischen  $6,4\ \mu\text{m}$ ,  $3,2\ \mu\text{m}$ ,  $1,6\ \mu\text{m}$  und  $800\ \text{nm}$  variieren.



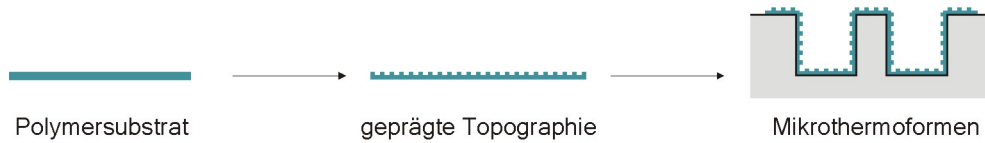
**Abb. 6.7:** Graphische Zusammenfassung von Kontaktwinkelmessungen an oberflächenstrukturierten PC-Folien mit DI-Wasser (a). Der Kontaktwinkel von einer unstrukturierten PC-Oberfläche beträgt  $94^\circ$  (b). Für das Linienmuster, für das zwei exemplarische REM-Aufnahmen abgebildet sind, ergaben sich unterschiedliche Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Orientierung zur Betrachtungsrichtung. Unterschiedliche Strukturgrößen führten zu unterschiedlichen Kontaktwinkeln. Im Bereich um einen Mikrometer und kleiner zeigte die Oberfläche durch die Strukturierung stark hydrophobe (wasserabweisende) Eigenschaften. Der maximale Kontaktwinkel von etwa  $152^\circ$  konnte für die  $1,6\ \mu\text{m}$  breite Linienstruktur parallel zur Linienausrichtung gemessen werden (c).

struktur, parallel zur Linienausrichtung gemessen (siehe Abb. 6.7 c)). Die abgeformten Linientopographien sind für die Strukturgröße von 800 nm und 6,4  $\mu\text{m}$  in den beiden eingefügten REM-Aufnahmen abgebildet. Die Rundkavitäten zeigten einen weniger signifikanten Einfluss auf das Benetzungsverhalten der PC-Folie.

Die unterschiedlichen Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Form, Größe und Ausrichtung der Oberflächenstrukturierung verdeutlichen die Möglichkeiten der gezielten Modifikation der Benetzungseigenschaften durch geprägte Oberflächentopographien. Solche geprägten Foliensubstrate könnten zukünftig u.a. in tropfenbasierten Fluidiksystemen, in denen unterschiedliche Benetzungswinkel innerhalb eines Systems realisiert werden müssen, von enormen Nutzen sein. Die selektive Funktionalisierung von Oberflächen durch das Nanoprägeverfahren ermöglicht dabei die Herstellung von intelligenten Systemlösungen, in denen auch die Oberflächeneigenschaften entsprechend der individuellen Applikationsanforderungen angepasst werden können.

Eine Oberflächenfunktionalisierung durch das Nanoprägen ist vor allem dann hoch attraktiv, wenn die geprägten Strukturen in eine dreidimensionale Form übertragen werden können. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit in einer Kooperation mit dem Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) und dem Institut für Biologische Grenzflächen (IBG) der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, sowie der Universität Twente, Institute for Biomedical Technology (BMTI), die Herstellung funktioneller, biomimetischer Zellkultursubstrate auf Basis der zuvor oberflächenstrukturierten PC-Folien untersucht. Hierfür wurde der Fragestellung nachgegangen, inwieweit sich das Nanoprägen mit dem mikrotechnischen Thermoformen [Truc02] kombinieren lässt.

Das Mikrothermoformen, das im Anhang (Appendix D) näher beschrieben ist, bildet die Grundlage der sogenannten SMART-Technologie [Gise06] (engl. für *substrate modification and replication by thermoforming*). Durch den Einsatz der SMART-Technologie bleiben Materialmodifikationen nicht mehr nur auf planare Substrate beschränkt, sondern können durch eine Prozesskombination auch auf dreidimensional mikrostrukturierte Formteile angewendet werden [Truc08]. Für thermoplastische Foliensubstrate wurde die Übertragung von geprägten Oberflächentopographien in eine räumliche Dimension, wie schematisch in Abb. 6.8 skizziert ist, bislang nur in ersten Ansätzen untersucht. Der Nachweis konnte, über die Demonstration der prinzipiellen Machbarkeit hinaus, noch nicht in einem ausreichendem Maße weiterverfolgt werden. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit sollten daher die Möglichkeiten aufzeigen, dass mittels Prägwerkzeugen aus Silizium abgeformte mikro- und nanoskalige Oberflächentexturen bzw. -topographien durch Mikrothermoformen auch auf Innenseiten von Mikrokavitäten hergestellt werden können.

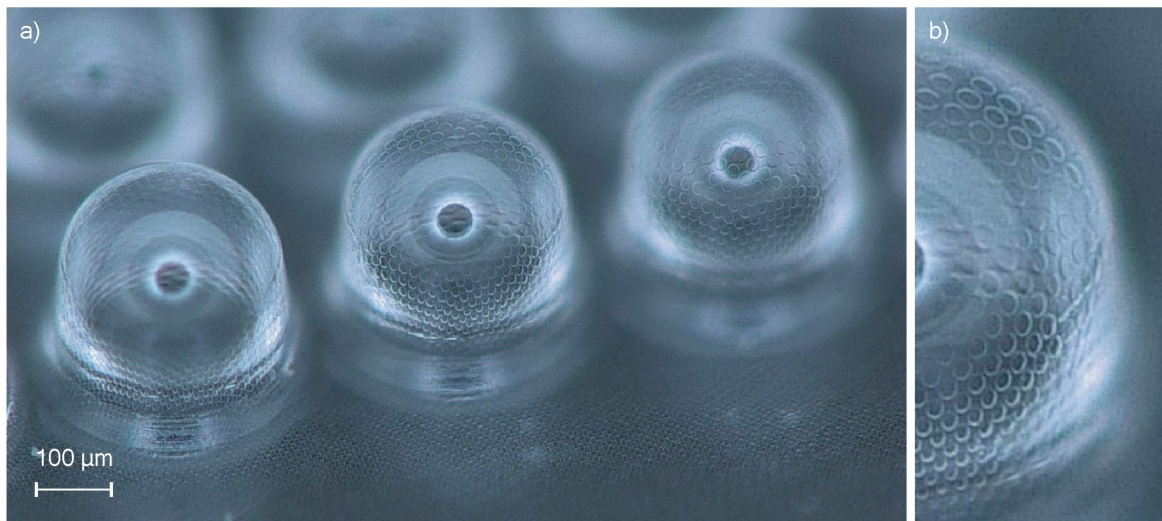


**Abb. 6.8:** Kombination des Nanoprägeverfahrens mit dem Mikrothermoformen, um eine aufgeprägte Oberflächentextur einer dünnen, thermoplastischen Polymerfolie in eine dritte, räumliche Dimension zu übertragen. Dieser Verfahrenskombination stellt eine der möglichen Module innerhalb der sogenannten SMART-Technologie (*surface modification and replication by thermoforming*) dar, durch die eine Materialmodifikation nicht mehr nur auf planare Substrate beschränkt bleibt, sondern durch eine Prozesskombination auch auf dreidimensional mikrostrukturierte Formteile angewendet werden kann.

Dadurch könnten geprägte Eigenschaften auch in dreidimensionalen Strukturen in bisher nicht erreichbaren Bereichen wie auf Seitenwänden erzeugt werden und beispielsweise für dreidimensionale Zellkulturträger zur Verfügung stehen.

Zu diesem Zweck wurde die  $40\ \mu\text{m}$  dünne PC-Folie mit den aufgeprägten Strukturfeldern in einer vom IMT betriebenen Mikrothermoformanlage bei einer Temperatur von  $148\ \text{°C}$  und einem Gasdruck von 20 bar umgeformt, wobei die Folie in die Negativform eines Werkzeuges verstreckt wurde (siehe Appendix D). Die Mikrokavitäten konnten dabei bis auf eine Tiefe von ca.  $300\ \mu\text{m}$  geformt werden. Eine lichtmikroskopische Aufnahme der auf diese Weise mikrostrukturierten PC-Folie ist in Abb. 6.9 a) zu sehen. Es konnte gezeigt werden, dass die aufgeprägte Oberflächentopographie auch nach der Verformung der thermoplastischen Polymerfolien erhalten bleibt und an den Seitenwänden und im Bodenbereich der Mikrokavität deutlich zu erkennen sind. Beim Umformvorgang durch Mikrothermoformen gehen aufgrund der geringen Prozesstemperaturen die spezifischen Eigenschaften der Oberflächen nicht verloren. Die Umformung erfolgt nicht im Schmelzezustand, sondern bei niedrigeren Temperaturen im gummielastischen Zustand des Polymers (vgl. Abb. 3.1) mit permanenten Materialzusammenhalt. Daher bleiben geprägte Mikro- und Nanotopographien erhalten, wodurch sie in den dreidimensionalen, dünnwandigen Formteilen einschließlich der senkrechten Seitenwände weiterhin verfügbar sind.

Die geprägten Strukturen befinden sich in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abb. 6.9 a) auf der Außenseite der kopfüber stehenden Mikrokavität, wodurch eine Analyse der Oberflächenstrukturen nach dem Umformen vereinfacht wird. Die Innenseiten der Mikrokavitäten lassen sich z.B. durch REM-Aufnahmen schwieriger erfassen. Im Vordergrund der aufgenommenen Mikrokavitäten ist das ursprüngliche, aufgeprägte Strukturierungsmuster (Rundkavitäten) auf der Folienoberfläche zu sehen. Infolge der Verstreckung sind die aufgeprägten Strukturen allerdings einer gewissen Verzerrung der geometrischen Eigenschaften unterworfen, wie in Abb. 6.9 b) in einer vergrößerten Aufnahme zu erkennen ist. Dieser Effekt kann durch eine Vorverzerrung über ein geeignetes Strukturdesign prin-



**Abb. 6.9:** Lichtmikroskopische Aufnahme von kopfüber stehenden Mikrokapititäten, die über das Mikrothermoformen mit einer strukturierten PC-Folie hergestellt wurde. Die zuvor aufgeprägte Oberflächenstrukturierung ist deutlich auch nach dem Formprozess an den Seitenwänden der Mikrokapitität zu erkennen (a). Die Verzerrung nimmt mit der Strukturhöhe zu (b). Die aufgeprägte Struktur befindet sich zum Zweck der Analyse auf der Außenseite der Mikrostrukturen, da hierdurch die Beurteilung der Ergebnisse erleichtert wird. Die Innenseiten der Mikrokapititäten lassen sich z.B. durch REM-Aufnahmen schwieriger erfassen.

ziell kompensiert werden. Die Abmessungen der aufgeprägten Strukturen wurden im Bereich der maximalen Verstreckung am Boden der Mikrokapititäten etwa auf das dreifache ihrer ursprüngliche Abmessungen verzerrt.

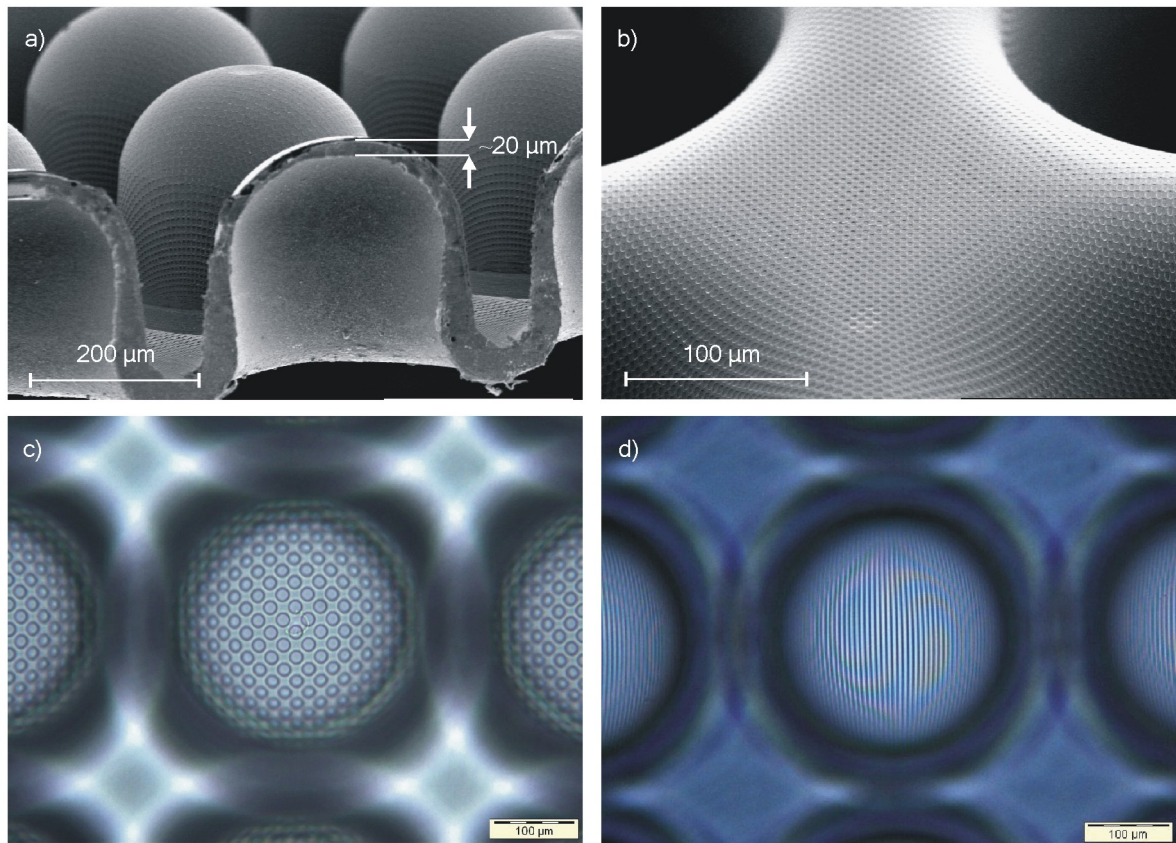
Die REM-Aufnahme in Abb. 6.10 a) zeigt einen Querschnitt durch eine der umgeformten, kopfüber stehenden Mikrokapititäten. Die am Kapitätenboden typischerweise deutlich verringerte Foliendicke von ca.  $20 \mu\text{m}$  gegenüber der ursprünglichen Foliendicke von etwa  $40 \mu\text{m}$  ist auf die Gegebenheit zurückzuführen, dass die Verstreckung der Folie während des Umformprozesses mit einer Ausdünnung des Materials einhergeht.

Eine weitere REM-Aufnahme in Abb. 6.10 b) soll die Möglichkeit der Oberflächenstrukturierung auch auf der Innenseite der Mikrokapitität demonstrieren, die für den Anwendungsfall der dreidimensionalen Kultivierung von Zellen in dem mikrostrukturierten Zellkulturträger zum Einsatz kommen würde.

Die beiden lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 6.10 c) und d) zeigen den Bodenbereich zweier exemplarischer Mikrokapititäten in einer Draufsicht, deren Außenseite durch Prägen mit einem Rundkapitäten- bzw. mit einem Linienmuster strukturiert wurde. Die Aufnahmen dienen der Veranschaulichung der beiden unterschiedlich Strukturierungsmuster, die im Rahmen der Untersuchungen zu Anwendung gekommen sind.

Für die Weiterentwicklung bisheriger Zellkultursysteme sind solche Polymerfolien mit aufgeprägter Oberflächentopographie für die Zellkultivierung in dreidimensionalen Mikro-

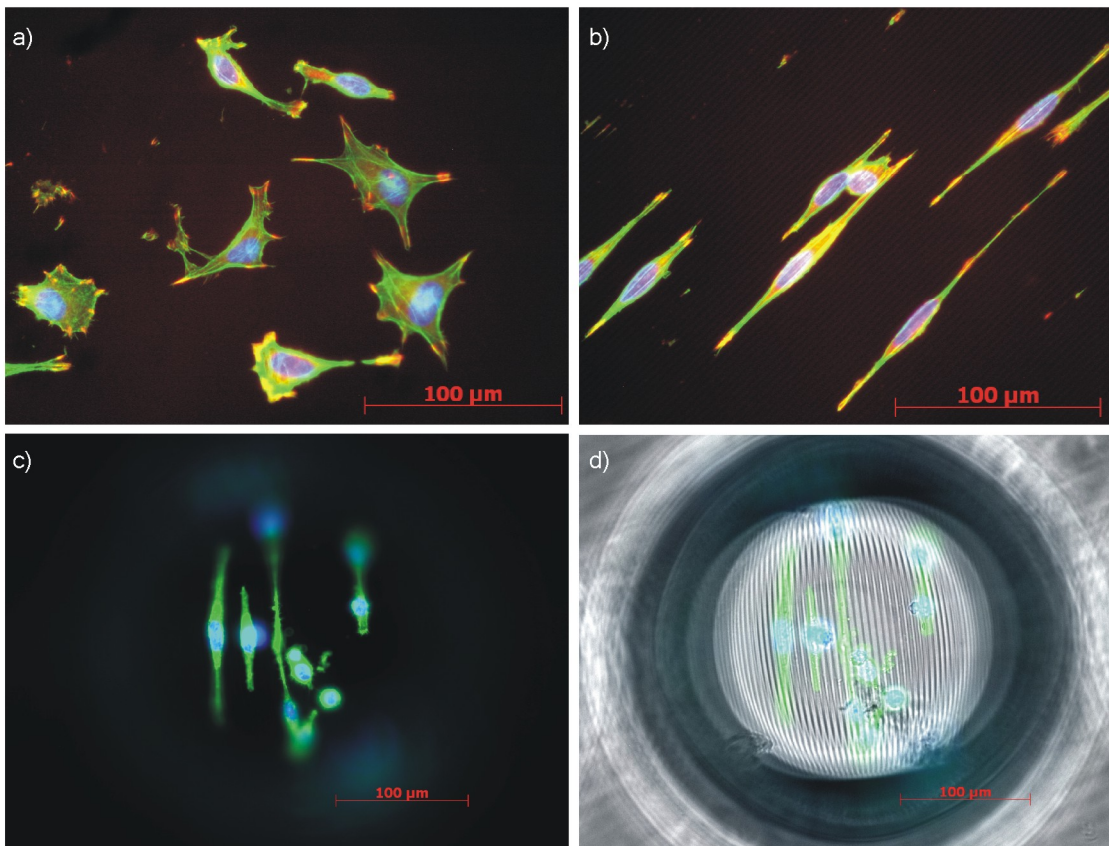




**Abb. 6.10:** Detailansichten von Mikrokavitäten, die durch eine zuvor strukturierte PC-Folie über das Mikrothermoformverfahren hergestellt wurden. Der Querschnitt durch eine der umgeformten, kopfüber stehenden Mikrokavitäten zeigt in einer REM-Aufnahme die am Kavitätenboden durch die Verstreckung der Folie typischer Weise deutlich verringerte Foliendicke von ca.  $20\ \mu\text{m}$  gegenüber der ursprünglichen Foliendicke von etwa  $40\ \mu\text{m}$  (a). Im Anwendungsfall werden die aufgeprägten Oberflächenstrukturen auch auf der Innenseite der Mikrokavitäten realisiert (b). Zwei exemplarische Mikrokavitäten zeigen in lichtmikroskopischen Aufnahmen in einer Draufsicht die im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten Strukturierungsmuster aus Rundkavitäten (c) und Linien (d).

kavitäten von großem Interesse, da über mikro- und nanotexturierte Oberflächen das Verhalten von Zellen gezielt beeinflusst werden kann. Zahlreiche Untersuchungen zu dem im englischen Sprachgebrauch als *contact guidance* bezeichneten Gebiet haben gezeigt, dass eine Einflussnahme durch eine spezifische Oberflächenstrukturierung auf die Adhäsion, die Migration, die Morphologie und auch die Zelldifferenzierung möglich ist [Teix03],[Mills07],[Choi07]. Die Ausnutzung dieser Effekte nimmt daher zukünftig eine wichtige Rolle ein, um ein möglichst vielfältig einsetzbares Zellkultivierungssystem zu erhalten, das sich durch eine hohe Variabilität des Gesamtsystems hinsichtlich verschiedener Kultivierungsbedingungen und -formen auszeichnet.

Wie in Abb. 6.11 gezeigt wird, konnte durch erste Untersuchungen am IBG und BMTI, die verschiedene Zelllinien in den Strukturen der geprägten PC-Folien kultiviert haben, der Einfluss auf das Wachstumsverhalten der Zellen beobachtet werden [Rein09],[Gise09].



**Abb. 6.11:** Untersuchungen mit sogenannten HeLa-Zellen demonstrieren den Einfluss durch die geprägten Nanooberflächenstrukturen auf das Wachstumsverhalten der Zellen [Rein09],[Gise09]. Die Fluoreszenz-Aufnahme in a) zeigt HeLa-Zellen, die auf einem unstrukturierten PC-Foliesubstrat kultiviert wurden. Die Orientierung der Zellen wird durch eine aufgeprägten Nanotopographie (800 nm Linienstruktur) entscheidend beeinflusst b). Die veränderte Zellmorphologie kann ebenfalls für geprägte und mikrothermogeformte Oberflächenstrukturen in Mikrokavitäten nachgewiesen werden c)-d).

Die Fluoreszenz-Aufnahme in Abb. 6.11 a) zeigt sogenannte HeLa-Zellen<sup>3</sup>, die auf einem unstrukturierten PC-Foliesubstrat kultiviert wurden. Die Orientierung der Zellen wird durch eine aufgeprägten Nanotopographie (800 nm Linienstruktur) entscheidend beeinflusst, wie in Abb. 6.11 b) zu sehen ist. Die veränderte Zellmorphologie kann ebenfalls für geprägte und mikrothermogeformte Oberflächenstrukturen in den Mikrokavitäten nachgewiesen werden, wie durch die Abb. 6.11 c) und d) demonstriert wird.

Durch die Ergebnisse dieses Applikationsbeispiels kann gezeigt werden, dass das Verfahren des Nanoprägens auch für die Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen für die Oberflächenfunktionalisierung einen wichtigen Beitrag liefern kann. Dies gilt insbesondere für die Kombination mit fortschrittlichen Technologien wie dem Mikrothermoformen, die eine Überführung der Oberflächenstrukturen auf planarer Foliensubstrate in eine dreidimensionale Topographie ermöglicht.

<sup>3</sup><http://www.dsmz.de/index.htm>



# Kapitel 7

## Ergebnisdiskussion

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist sowohl die Darstellung verschiedener Fertigungsmöglichkeiten für mikro- und nanostrukturierte Prägwerkzeuge als auch die Charakterisierung des Nanoprägens als geeignetes Verfahren für die Herstellung von polymeren Submikrometer- und Nanometerstrukturen, deren Einsatz in fluidischen Mikro-Nano-Systemen durch Applikationsbeispiele demonstriert werden soll. Die Diskussion der in dieser Arbeit verwirklichten Herstellungsmethoden für den Werkzeugbau wurde aus Gründen einer verständlicheren Ergebnispräsentation bereits im Zuge des Konzeptvergleichs der Fertigungsstrategien durchgeführt (siehe Kapitel 4.3) und wird an dieser Stelle nicht noch einmal mit einbezogen. Die hier diskutierten Ergebnisse dienen vor allem einer abschließenden Technologiebewertung des Nanoprägens und basieren auf den Resultaten aus der Prozesscharakterisierung und den Applikationsbeispielen.

Zusammenfassend lassen sich aus den dokumentierten Abformergebnissen sowie deren Interpretation durch die theoretischen Grundlagen folgende prozessrelevante Regeln für die Herstellung nanoskaliger Polymerstrukturen formulieren, die im Allgemeinen für die Nanostrukturierung durch den vorgestellten Prägeprozess mit polymeren Foliensubstraten Anwendung finden:

- Bei Polymerhalbzeugen aus dicken Foliensubstraten oder Plattenmaterial kann für die Abformung von nanoskaligen Strukturen kein ausreichender Befüllungsdruck in der Polymerschmelze erzeugt werden. Aus diesem Grund kommen beim Nanoprägen ausschließlich Polymerhalbzeuge aus dünnen Foliensubstraten zum Einsatz. Diese ermöglichen den Aufbau der notwendigen Drücke durch einen großen Fließwiderstand der Polymerschmelze im Spalt zwischen Werkzeug und Grundplatte. Der Abbau der inneren Spannung in der Schmelze durch lateralen Materialfluss (Relaxation) wird minimiert und die definierte Erzeugung nanoskaliger Strukturen durch Prägen erreicht.

- Die geringen Schmelzdrücke am Werkzeugrand aufgrund des heterogenen, parabelförmigen Verlaufs des Schmelzdrucks beeinflussen das Abformergebnis, da ein über die Prägefläche uneinheitlicher Befüllungszustand der Werkzeugkavitäten (Strukturhöhe) zu beobachten ist. In einem optimierten Prozess sollte daher die Fläche des Prägewerkzeuges zu einem gewissen Maß größer sein als die flächige Ausdehnung der zu übertragenden Strukturen. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass sich Strukturen nicht im kritischen Randbereich des Prägewerkzeuges befinden, wodurch eine ausreichende bzw. vollständige Strukturübertragung in das Polymer ermöglicht wird.
- Die Strukturform hat einen Einfluss auf das Befüllungsverhalten. Räumlich ausge dehnte Formen wie Linienstrukturen lassen sich eher befüllen als räumlich begrenzte Formen wie vereinzelt Säulenstrukturen. Daraus ergeben sich entsprechend der jeweiligen Strukturformen spezifische Haltezeiten beim Nanoprägen, die für eine bestmögliches Abformergebnis berücksichtigt werden müssen.
- Die Befüllung von nanoskaligen Werkzeugstrukturen ist ein zeitbehafteter Vorgang. Ein vollständige Strukturübertragung kann nur durch eine ausreichend lange Nachdrückzeit garantiert werden. Auch aus diesem Grund kann das Nanoprägen nur in dünnen Foliensubstraten erfolgen. Aufgrund der notwendigen hohen Prägekräfte würden hohe Restschichtdicke während der erforderlichen Haltezeit durch einen lateralen Materiafluss ausgedünnt werden.
- Die Befüllung von nanoskaligen Werkzeugkavitäten wird durch den molekularen Aufbau des Werkstoffes (gewichtsmittlere Molekulargewichte) beeinflusst. Aufgrund des reduzierten freien Volumens in der Schmelze kurzkettiger Polymerwerkstoffe gibt das Material bei mechanischer Belastung weniger stark nach (die Schmelze ist weniger elastisch) und die aufgeprägte, nanoskaligen Formen können vollständig angenommen werden. Ein optimales Abformergebnis beim Nanoprägen erfordert daher den Einsatz von Polymerwerkstoffen mit niedrigem mittleren Molekulargewicht.

Die aus den Untersuchungen abgeleiteten Grundregeln für das Nanoprägen veranschaulichen die technologischen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Submikrometer- und Nanometerstrukturen durch Prägen in Foliensubstrate. Um ein optimales Abformergebnis der nanoskaligen Polymerstrukturen zu erreichen, ist eine möglichst dünne Restschichtdicke aus niedermolekularen Polymerwerkstoffen erforderlich. Dies wird in der klassischen NIL-Technologie in einfacher Form durch ultradünne Resistschichten auf Trägersubstraten umgesetzt. Dieser Ansatz ist jedoch für die Herstellung von Permanentstrukturen in rein

---

kunststoffbasierten Bauteilen oder Systemen nicht geeignet. Dünne Foliensubstrate, die als kommerziell erhältliche Massenware zur Verfügung stehen, können hingegen für die Direktstrukturierung von Polymermaterialien im nanoskaligen Bereich eingesetzt werden. Da in diesem Fall im Vergleich zum Einsatz von Resistschichten auf ein stützendes Trägersubstrat verzichtet werden kann, lassen sich durch Nanoprägen strukturierte Foliensubstrate einfach handhaben und in nachfolgenden Verfahrensschritten flexibler verarbeiten.

Durch die vereinfachten Möglichkeiten der Systemintegration sind die geprägten Polymerfolien für den Einsatz in rein kunststoffbasierten Mikro-Nano-Systemen demnach hochgradig attraktiv. Dies wird exemplarisch durch die beiden Applikationsbeispiele belegt. Sowohl für die direkte Anwendung (Nanosäulen in PMMA) als auch die indirekte Anwendung (mikro- und nanostrukturierte Oberfläche in PC) der geprägten Strukturen offenbaren sich die Vorteile, die sich aus dem Nanoprägen in Foliensubstrate ergeben. Neben der vergleichsweise einfachen Fertigung der Strukturen und der Vermeidung von kostenintensiver Werkstoffe sind die abgeformten Polymerstrukturen auf den Foliensubstraten darüber hinaus wesentlich attraktiver für die letztendliche Applikationsumgebung, wodurch sich dieses Verfahren auch gegenüber einer Strukturierung über die klassische NIL-Technologie abheben kann. Durch den Einsatz des Nanoprägens lassen sich prinzipiell rein kunststoffbasierte nanofluidische Systeme erzeugen, da auf die bei NIL eingesetzten Trägersubstrate verzichtet werden kann. Zudem ergibt sich aus der vorhandenen Flexibilität der Substrate eine große Freiheit hinsichtlich der Weiterverarbeitung und Systemintegration der geprägten Strukturen, wie durch die erfolgreiche Kombination mit dem Mikrothermoformen in dieser Arbeit unter Beweis gestellt wird. Die Herstellung mikrostrukturierter Zellkulturträger mit durch Prägen modifizierten Oberflächen ist beispielsweise nur durch den Einsatz von Foliensubstraten möglich.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen demonstrieren die Möglichkeiten des Nanoprägens als Herstellungsverfahren für Submikrometer- und Nanometerstrukturen in polymeren Foliensubstraten. Da das Verfahren auf dem Prinzip der im industriellen Umfeld etablierten Prägetechnologien basiert und sich durch einen vergleichsweise geringen maschinellen Aufwand auszeichnet, ist es für ein breites Nutzer-Spektrum aus Industrie und Forschung zugänglich. Prinzipiell kann es daher die Nanofertigung von den in der Forschung bislang unter Laborbedingungen eingesetzten Verfahren in ein industrielles Umfeld überführen, wodurch letztendlich ein kommerzieller Zugang zu den nanospezifischen Effekten in Mikro-Nano-Systemen ermöglicht wird.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Für die Erweiterung der Funktionalität der Mikrosystemtechnik durch die Integration von Submikrometer- und Nanometerstrukturen in sogenannte Mikro-Nano-Systeme müssen industriekompatible Produktionstechnologien entwickelt werden, die eine Strukturierung im Mikro- und Nanometerbereich für ein breites Nutzerspektrum ermöglichen und über die Herstellung von Demonstratoren und Prototypen hinaus für eine Fertigung von mikro- und nanostrukturierten Komponenten auch im industriellen Einsatz in Frage kommen.

Die Intention der vorliegenden Arbeit ist es, für diese technologische Aufgabenstellung einen möglichen Lösungsansatz durch Untersuchungen zum Nanoprägen als ein für die Nanostrukturierung von Kunststoffen adaptiertes Heißprägeverfahren weiterzuentwickeln. Dies erfolgt über die Ausarbeitung verschiedener Fertigungsstrategien für geeignete mikro- und nanostrukturierte Prägwerkzeuge sowie über eine Charakterisierung des Prägeverfahrens für Abformungen im Submikrometer- und Nanometerbereich in Folien substraten aus thermoplastischen Polymeren. Durch Applikationsbeispiele für fluidische Mikro-Nano-Systeme wird darüber hinaus das technologische Potential des Nanoprägens im Bereich der *Life-Sciences* veranschaulicht und die Vorteile gegenüber verwandten Technologien herausgearbeitet.

Da die Eignung des Nanoprägens als leicht zugängliche Produktionstechnologie für die Mikro- und Nanofertigung auch von der Verfügbarkeit geeigneter Prägwerkzeuge abhängt, werden verschiedene Vorgehensweisen für die Werkzeugfertigung aufgezeigt, mit deren Hilfe sich Auflösungsgrenzen der konventionellen Werkzeugfertigung überwinden lassen. Unterschiedliche Technologieansätze ermöglichen dabei die Werkzeugfertigung nach verschiedenen Aspekten hinsichtlich der Präzision, des Materials, der Beständigkeit und der Kosteneffizienz.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass sich durch den Einsatz von Silizium als Werkzeughmaterial, das die notwendigen mechanischen Materialeigenschaften mit der Möglichkeit

der Strukturierung bis in den Nanometerbereich verbindet, geeignete Prägwerkzeuge herstellen lassen. Es wird ein Verfahren vorgestellt, das über eine Elektronenstrahlolithographie und einen trockenchemischen Ätzprozess die Herstellung von hochpräzisen Siliziumstrukturen mit einer minimalen Auflösung von bis zu 30 nm und einem Aspektverhältnis von 10 ermöglicht. Das hochgradig anisotrope Ätzprofil sowie die geringen mittleren Rauigkeiten der Werkzeugoberflächen von unter 1 nm werden durch REM- bzw. AFM-Analysen belegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird desweiteren ein neuartiges Herstellungsverfahren für Prägwerkzeuge entwickelt und charakterisiert, mit dessen Hilfe eine Fertigung von Werkzeugen mit Strukturdetails bis in den sub-100 nm Bereich auch aus Nickel ermöglicht wird. Das Verfahren basiert auf der galvanischen Abformung einer nanostrukturierten Siliziumoberfläche und der anschließenden Auflösung der Silizium-Urform durch nasschemisches Ätzen. Auf diese Weise werden die Möglichkeiten der hochpräzisen Siliziumstrukturierung auch für Nickel als Werkzeugmaterial nutzbar gemacht. Durch das isotrope Aufwachsen des Nickels während der Galvanik ist das maximal erreichbare Aspektverhältnis der Werkzeugstrukturen zwar auf ca. 2 begrenzt, wie durch die Untersuchungen belegt wurde. Nickelwerkzeuge sind im Vergleich zu Silizium allerdings weniger bruchempfindlich und können durch minimale Anpassungen des Galvanikprozesses sowohl als massiver Formeinsatz als auch in Form einer flexiblen Werkzeugfolie hergestellt werden. Letzteres ist vor allem für die Fertigung von Werkzeugen für Rollprägeverfahren von hohem Nutzen.

Eine dritte Strategie vervollständigt die vorgestellten Fertigungswege für mikro- und nanostrukturierte Prägwerkzeuge und bietet ein alternatives Herstellungsverfahren für Nickelwerkzeuge an, das auf der galvanischen Abformung eines durch Prägen strukturierten Polymersubstrates beruht. In diesem Fall bleibt die aufwendig prozessierte Silizium-Urform als Prägwerkzeug erhalten, da sie nicht in einem Ätzprozess geopfert werden muss. Sie kann erneut eingesetzt werden, um nahezu beliebig viele Werkzeugkopien herzustellen, wodurch die effektiven Herstellungskosten auf mehrere Werkzeuge umgelegt werden können. Durch entsprechende Experimente in dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Qualität der Werkzeugstrukturen vor allem durch die Präzision der Strukturzeugung im Polymersubstrat durch das Prägen begrenzt wird. Das Verfahren ist jedoch überall dort von Interesse, wo geringere Ansprüche an die Strukturgenauigkeit durch die Anwendung vorgegeben werden.

Die Ausarbeitung der Fertigungskonzepte wird mit Untersuchungen zur Oberflächenpassivierung der Prägwerkzeuge abgeschlossen. Die Notwendigkeit einer sogenannten Antihafbeschichtung wird für das Verfahren des Nanoprägens experimentell nachgewiesen. Durch geeignete Werkzeugbeschichtungen lassen sich die aufgrund der starken Miniaturi-

---

sierung gestiegenen Adhäsionskräfte reduzieren, die zu einer Zerstörung der Polymerstrukturen während der Entformung führen können. Die Arbeit stellt ein geeignetes Depositionsverfahren einer auf Organosilanen basierten Antihafbeschichtung für Siliziumwerkzeuge vor, deren Eignung für das Nanoprägen durch Abformungsexperimente demonstriert wird. Eine Charakterisierung der applizierten Beschichtung erfolgt über Kontaktwinkelmessungen. Durch den Nachweis spezifischer Emissionspeaks in einer XPS-Analyse wird gezeigt, dass der trockenchemische Ätzschritt während der Werkzeugfertigung Fluorverbindungen auf der Siliziumoberfläche hinterlässt. Aus den Untersuchung wird ein optimaler Prozess abgeleitet, der einen obligatorischen Reinigungsschritt durch ein Sauerstoffplasma vor der eigentlichen Oberflächenpassivierung vorsieht, um eine bestmögliche Belegung der Werkzeugoberflächen durch die Organosilane zu erreichen. Über die XPS-Analyse wird des Weiteren eine flächige Deposition und eine hohe strukturelle Ordnung der Antihafschicht nachgewiesen.

Für die Adaptierung des Anlagenaufbaus einer konventionellen Heißpräganlage für das Nanoprägen wird eine Vorgehensweise vorgeschlagen, die eine Integration der mikro- und nanostrukturierten Prägwerkzeuge über den Einsatz eines unstrukturierten Standard-Werkzeugdummys und eines temperaturbeständigen, doppelseitigen Klebandes vorsieht. Es wird eine zweckmäßige Prozedur für das Aufkleben der Formeinsätze aufgezeigt, durch die das Risiko der Zerstörung bruchempfindlicher Siliziumwerkzeuge im Prägeprozess minimiert wird.

Um ein technologisches Grundlagenverständnis für das Nanoprägen zu schaffen und prozessrelevante Regeln für die Herstellung nanoskaliger Polymerstrukturen durch dieses Verfahren formulieren zu können, wird in dieser Arbeit ein spezielles Prägwerkzeug aus Silizium angefertigt. Das circa 20 x 20 mm<sup>2</sup> große Testwerkzeug wird in PMMA-Foliensubstrate unterschiedlicher Dicke und variierendem Molekulargewicht abgeformt. Der strukturelle Aufbau des Werkzeuges sowie die Form und Größe der Werkzeugstrukturen ist dabei so ausgelegt, dass verschiedene Faktoren erfasst werden können, die beim Prägen einen Einfluss auf die Strukturübertragung im Submikrometer- und Nanometerbereich haben.

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit können zeigen, dass eine Abformung der polymeren Submikrometer- und Nanometerstrukturen nur durch hohe Prägekräfte erfolgen kann, da für die Befüllung von Werkzeugkavitäten mit abnehmender Strukturgröße wachsende Schmelzdrücke notwendig sind. Eine optimale Strukturübertragung über der gesamten Prägefläche in ausreichend hoher Qualität wird daher erst durch den Einsatz vergleichsweise dünner Foliensubstrate erreicht. Geringe Restschichtdicken setzen dem beim Prägen mit großen Kräften einsetzenden lateralen Materialfluss im Werkzeugspalt einen

hohen Fließwiderstand entgegen und ermöglichen dadurch den Aufbau der erforderlichen Schmelzendrücke.

Der Einsatz einer 200  $\mu\text{m}$  dünnen PMMA-Folie ermöglicht beispielsweise die Abformung von 250 nm große Säulen- und Linienstrukturen nicht nur im Bereich der größten Schmelzendrücke in der Werkzeugmitte. Auch am Rand des Prägwerkzeuges können die Strukturen in das Polymersubstrat übertragen werden. Dort stehen durch den parabelförmigen Druckverlauf in der Polymerschmelze die geringsten Drücke zur Verfügung. Es kann außerdem gezeigt werden, dass sich die heterogene Druckverteilung in der Restschicht auf den Befüllungszustand der Werkzeugkavitäten durch uneinheitliche Höhen der abgeformten Strukturen auswirkt. Darüber hinaus veranschaulicht die Arbeit durch die Auswertung der Testprägungen in unterschiedliche dicke PMMA-Foliensubstrate auch die Zeitabhängigkeit der Strukturübertragung durch Prägen, die eine Aufrechterhaltung der Prägekraft über einen bestimmten Zeitraum erforderlich macht.

Durch die Abformung des Testwerkzeuges in PMMA-Substrate unterschiedlichen Molekulargewichts kann desweiteren der Einfluss des molekularen Aufbaus der beim Nanoprägen eingesetzten Kunststoffe auf das Abformergebnis deutlich herausgestellt werden. Am Beispiel einer meanderförmigen Struktur mit einer Linienbreite 250 nm wird gezeigt, dass eine fehlerfreie Abformung in ein Foliensubstrat aus kurzkettigem PMMA mit einem geringen Molekulargewicht von 90000 g/mol durch Nanoprägen erreicht werden kann. Die Teststruktur wird hingegen unter gleichen Prozessbedingungen nur in einem unzureichenden Maße übertragen, wenn ein Foliensubstrat aus langkettigem PMMA mit einem höheren Molekulargewicht von 940000 g/mol verwendet wird. Die unterschiedlichen Abformergebnisse können durch das vom Molekulargewicht beeinflusste Formänderungsverhalten von Polymerwerkstoffen erklärt werden.

Die Arbeit stellt durch die Fertigung konkreter Demonstratorstrukturen in neuen Applikationsumgebungen die Eignung des Nanoprägens zur gezielten Strukturierung von thermoplastischen Polymeren im Submikrometer- und Nanometerbereich für die kosteneffiziente Herstellung fluidischer Mikro-Nano-Systeme vor. Die Wahl der geeigneten Prozessparameter erfolgt dabei unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Verfahrenscharakterisierung. Die Untersuchungen gliedern sich in zwei thematische Schwerpunkte, wodurch in dieser Arbeit zwischen einer direkten Anwendung (Nanokanäle, Nanosäulen, etc.) und einer indirekten Anwendung (Oberflächenfunktionalisierung) der geprägten Strukturen differenziert wird.

Die Fertigung nanofluidischer Strukturen erfolgt in PMMA-Substrate. Mit Hilfe von siliziumbasierten Werkzeugen werden durch Prägen in 250  $\mu\text{m}$  dünne Foliensubstrate aus niedermolekularen PMMA unter anderem ca. 200 nm breite und hohe Nanokanäle erfolg-



---

reich hergestellt. Für die Realisierung einer Matrix aus nanoskaligen Säulen, die für die Einzelmolekülanalyse bestimmt ist, können ebenfalls über ein Siliziumwerkzeug etwa 500 nm breite Säulenstrukturen mit einer Höhe von ca. 600 nm bis auf wenige Fehlerstellen auf einer Fläche von 30 x 300  $\mu\text{m}^2$  gleichmäßig und in hoher Qualität in eine 200  $\mu\text{m}$  dünne PMMA-Folie übertragen werden.

Erste Untersuchungen zur Deckelung der geprägten Fluidikstrukturen zeigen, dass diese sich trotz ihrer geringen Höhe durch thermisches Bonden mit einem weiteren PMMA-Substrat verschließen lassen und durch den temperatur- und druckbehafteten Prozess nicht zerstört werden. Dadurch wird in der Arbeit demonstriert, dass zukünftig auf diese Weise rein kunststoffbasierte Mikro-Nano-Systeme hergestellt werden können, die für den kommerziellen Zugang zu nanospezifischen Effekten hochgradig attraktiv sind. In einer weiteren experimentellen Arbeit wird die Möglichkeit der fluidischen Kontaktierung der abgeformten Strukturen durch die Herstellung von Mikrokanälen durch den Einsatz der DUV-Lithographie vorgestellt und in ersten Ansätzen untersucht.

Die Funktionalisierung von Oberflächen wird anhand von 40  $\mu\text{m}$  dünnen PC-Folien untersucht. Hierbei wird die Polymeroberfläche über ein 40 x 40  $\text{mm}^2$  großes Prägwerkzeug aus Silizium strukturiert, das neben periodischen Linienfelder auch regelmäßig angeordnete Säulenstrukturen beinhaltet, die durch Prägen in das Foliensubstrat übertragen werden. Die lateralen Abmessungen der Werkzeugstrukturen (Linienbreite und -abstand bzw. Säulendurchmesser) reichen von wenigen Mikrometern bis in den Submikrometerbereich. Die Modifizierung der Oberflächeneigenschaften durch geprägte Topographien wird am Beispiel des Benetzungsverhaltens untersucht, für das durch Kontaktwinkelmessungen ein eindeutiger Einfluss der Strukturierung nachgewiesen werden kann. Die Möglichkeiten der gezielten Modifikation der Benetzungseigenschaften ist zukünftig in tropfenbasierten Fluidiksystemen von enormen Nutzen.

Darüber hinaus zeigt diese Arbeit die Möglichkeit auf, dass sich auf planare Foliensubstrate geprägte Oberflächentopographien in eine dritte räumliche Dimension übertragen lassen, wodurch geprägte Eigenschaften auch in dreidimensionale Strukturen in bisher nicht erreichbaren Bereichen wie Seitenwände erzeugt werden können. Dies wird durch eine Kombination des Nanoprägens mit dem mikrotechnischen Thermoformen erreicht und in dieser Arbeit für die Herstellung funktioneller Zellkultursubstrate ausgenutzt. Durch experimentelle Untersuchungen wird aufgezeigt, dass die mit Hilfe des Prägwerkzeug aus Silizium abgeformten mikro- und nanoskaligen Oberflächentexturen auch nach der Verformung der PC-Polymerfolien sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite von Mikrokavitäten erhalten bleiben.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit verdeutlichen das technologische Potential des Nanoprägens als Herstellungsverfahren für Submikrometer- und Nanometerstrukturen in polymeren Foliensubstraten für ein breites Anwendungsspektrum. Durch die vergleichsweise leichte Zugänglichkeit des Verfahrens wird daher eine bislang unter Laborbedingungen eingesetzte Nanofertigung in einem industriellen Umfeld ermöglicht. Mit der vereinfachten Systemintegration durch die aufgezeigte Kombination des Nanoprägens mit anderen Technologien wird für den Bereich der *Life-Sciences* die Herstellung rein kunststoffbasierter fluidischer Mikro-Nano-Systeme demonstriert.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Heißprägeprozesses. . . . .	7
2.2	Schematische Darstellung der Nanoimprintlithographie (NIL). . . . .	8
3.1	Zustands- und Übergangsbereiche von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten. . . . .	13
3.2	Strukturviskosität der Polymerschmelzen. . . . .	15
3.3	Schematische Darstellung des Formänderungsverhaltens eines amorphen Polymers als Funktion des mittleren Molekulargewichts und der Temperatur. . . . .	16
3.4	Molekularer Aufbau der Grundeinheit eines PMMA Moleküls. . . . .	18
3.5	Schematische Darstellung des Verlaufs der Temperatur, Prägekraft und Spalthöhe. . . . .	20
3.6	Zwei-Platten-Modell für die Beschreibung des parabolischen Druckverlaufs innerhalb der Polymerschmelze. . . . .	21
3.7	Prinzipieller Aufbau der Heißprägeanlage HEX03. . . . .	25
4.1	Schematische Prozessübersicht der Herstellung von mikro- und nanostrukturierten Prägwerkzeugen aus Silizium. . . . .	29
4.2	REM-Aufnahmen von exemplarischen Nanostrukturen eines Siliziumwerkzeuges. . . . .	31
4.3	AFM-Messungen an einer Siliziumoberfläche vor und nach dem trockenchemischen Ätzprozess. . . . .	31
4.4	Schematische Prozessübersicht der Herstellung mikro- und nanostrukturierter Prägwerkzeuge aus Nickel durch die nanogalvanische Abformung von Silizium-Urformen. . . . .	33
4.5	REM-Aufnahmen zur Untersuchungen der Kantenabdeckung aufgedampfter Nickel-Startschichten. . . . .	35
4.6	Zeitliche Auflösung des Schichtwachstums von Nickel auf einer strukturierter Siliziumoberfläche während der Galvanik. . . . .	35

4.7	REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung nanogalvanisch abgeformter Nickelstrukturen mittels Silizium-Urformen. . . . .	37
4.8	Schematische Prozessübersicht der Herstellung mikro- und nanostrukturierter Prägwerkzeuge aus Nickel durch die nanogalvanische Abformung von PMMA-Formen. . . . .	39
4.9	REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung nanogalvanisch abgeformter Nickelstrukturen mittels PMMA-Formen. . . . .	39
4.10	Zusammenfassung und Vergleich der unterschiedlichen Fertigungsstrategien für die Herstellung von Prägwerkzeugen. . . . .	41
4.11	Zerstörung der geprägten Strukturen bei der Entformung und der Einfluss einer Passivierungsschicht. . . . .	43
4.12	Oberflächenpassivierung von Stempelwerkzeugen aus Silizium oder Siliziumdioxid. . . . .	44
4.13	Photoemissionsspektren durch XPS-Messungen zur Charakterisierung der Werkzeugoberfläche und Antihafbeschichtung. . . . .	46
5.1	Vakuumkammer und Werkzeugaufnahme der Heißprägeanlage. . . . .	50
5.2	Testprägwerkzeug zur Schaffung eines technologischen Grundlagenverständnisses. . . . .	52
5.3	REM-Aufnahmen der geprägten Struktur Nr. 2, die in ein 370 $\mu\text{m}$ dickes PMMA-Substrat abgeformt wurden. . . . .	55
5.4	REM-Aufnahmen der geprägten Struktur Nr. 1, die in ein ca. 370 $\mu\text{m}$ dickes PMMA-Substrat abgeformt wurden. . . . .	55
5.5	REM-Aufnahmen der geprägten Struktur Nr. 2, die in eine 220 $\mu\text{m}$ dünne PMMA-Folie abgeformt wurden. . . . .	58
5.6	REM-Aufnahmen der geprägten Struktur Nr. 1, die in eine 220 $\mu\text{m}$ dünne PMMA-Folie abgeformt wurden. . . . .	58
5.7	Molekulargewichtsverteilung PMMA PLEXIGLAS 8NL22 und PMMA HESAGLAS VOS in doppellogarithmischer Darstellung. . . . .	60
5.8	Einfluss des Molekulargewichts des Polymers auf die abgeformten Polymerstrukturen. . . . .	62
6.1	Prägwerkzeuge aus Silizium mit nanofluidischen Strukturen zur Herstellung von Demonstratorstrukturen. . . . .	67
6.2	In PMMA abgeformte nanofluidische Demonstratorstruktur. . . . .	67
6.3	Abformung einer nanofluidischen Struktur in PMMA PLEXIGLAS 8NL22 zeigt eine Matrix aus 500 nm breiten Säulenstrukturen. . . . .	71

6.4	Geprägte und gedeckelte Fluidikstrukturen. . . . .	71
6.5	Kombination des Nanoprägens mit DUV-Lithographie zur Mikrokontaktierung geprägter Fluidikstrukturen. . . . .	73
6.6	Mittels Nanoprägen strukturierte Polymerfolie aus Polycarbonat (PC). . .	75
6.7	Kontaktwinkelmessungen an mikro- und nanostrukturierter PC-Folien. . .	75
6.8	Kombination des Nanoprägeverfahrens mit dem Mikrothermoformen. . . .	77
6.9	Über das Mikrothermoformen und einer PC-Folie hergestellte Mikrokavitäten zeigen die zuvor aufgeprägte Oberflächenstrukturierung. . . . .	78
6.10	Detailansichten von Mikrokavitäten, die durch eine zuvor strukturierte PC-Folie über das Mikrothermoformverfahren hergestellt wurden. . . . .	79
6.11	Einfluss durch geprägte Oberflächenstrukturen in einem PC-Foliensubstrat auf das Wachstumsverhalten von sogenannten HeLa-Zellen. . . . .	80
1	Prinzipieller Aufbau des EBL-fähigen Schreibsystems. . . . .	102
2	Simulation der Proximity-Parameter für das eingesetzte Schichtensystem mittels Monte-Carlo-Simulation. . . . .	105
3	Einfluss der Proximity-Korrektur auf des Ergebnis der EBL. . . . .	105
4	Schematische Darstellung des RIE-Prozesses. Die REM-Aufnahme einer Säulenstruktur veranschaulicht das anisotrope Ätzprofil. . . . .	109
5	Schematische Querschnittsansicht des geschlossenen und geöffneten Thermoformwerkzeugs. . . . .	112



# Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammenstellung der spezifischen technische Daten der in dieser Arbeit eingesetzten Heißpräganlage HEX03. . . . .	25
4.1	Kenngößen der Fertigungsstrategien für mikro- und nanostrukturierte Prägewerkzeuge. . . . .	42
5.1	Übersicht des zahlenmittleren Molekulargewichts $\bar{M}_n$ , des gewichtsmittleren Molekulargewichts $\bar{M}_w$ und der Uneinheitlichkeit $U$ von PMMA PLEXIGLAS 8NL22 und PMMA HESAGLAS VOS. . . . .	60





# Formelzeichen

$d$	Durchmesser [m]
$D$	absorbierte Energie [ $\text{Jm}^{-3}$ ]
$D_0$	Resistsensitivität, angegeben in absorbierter Energie [ $\text{Jm}^{-3}$ ]
$E_{kin}$	kinetische Energie [eV]
$E_b$	Bindungsenergie [eV]
$F$	Kraft [N]
$g$	Erdbeschleunigung [ $\text{m s}^{-2}$ ]
$G$	Schubmodul [GPa]
$h$	Höhe des Werkzeugspalts [ $\mu\text{m}$ ]
$h$	Plancksches Wirkungsquantum [eVs]
$L$	Längenmaß [nm]
$L$	kritische Größe einer Schreibstruktur [nm]
$m$	Masse [kg]
$m_i$	Massenanteil [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$M_i$	Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$\bar{M}$	mittleres Molekulargewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$\bar{M}_n$	zahlenmittleres Molekulargewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$\bar{M}_w$	gewichtsmittleres Molekulargewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$n_i$	Anzahl [-]
$N_A$	Avogadrozahl [ $\text{mol}^{-1}$ ]
$p$	Druck [Pa]
$r$	Radius [mm]
$R$	Radius der Polymerschmelze / des Prägewerkzeugs [mm]
$R_q$	mittlere Rauigkeit (quadratische Mittel) [nm]
$S$	Sensitivität [ $\mu\text{C cm}^{-1}$ ]
$t$	Zeit [s]
$T$	Belichtungsdosis [ $\text{As cm}^{-2}$ ]
$T_0$	Resistsensitivität, angegeben in belichteter Dosis [ $\text{As cm}^{-2}$ ]

---

$T$	Temperatur [°C],[K]
$T_D$	Entformtemperatur [°C],[K]
$T_P$	Umformtemperatur [°C],[K]
$U$	Uneinheitlichkeit [-]
$v$	Geschwindigkeit [m s <sup>-1</sup> ]
$V$	Volumen [m <sup>3</sup> ]
$V_m$	Volumen eines einzelnen Moleküls [m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	Volumenstrom [m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$z$	Resisttiefe [nm]
$\alpha$	Durchmesser des Primärelektronenstrahls [ $\mu\text{m}$ ]
$\beta$	Reichweite rückgestreuter Elektronen [ $\mu\text{m}$ ]
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit [s <sup>-1</sup> ]
$\eta$	Viskosität [Ns m <sup>-2</sup> ]
$\nu$	Frequenz [s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Dichte [kg m <sup>-3</sup> ]
$\tau$	Schubspannung [Pa]
$\Phi_A$	Austrittsarbeit des Analysators [eV]
$\nabla$	Nabla-Operator

# Abkürzungen

AFM	<i>atomic force microscope</i> Rasterkraftmikroskop
AR	<i>aspect ratio</i> Aspektverhältnis
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BMTI	<i>Institute for Biomedical Technology</i> , Universität Twente
CAMD	Center for Advanced Microstructures & Devices, Louisiana State University
DKI	Deutsches Kunststoff-Institut
DMF	Dimethylformamid
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i> Desoxyribonukleinsäure
DUV	<i>deep ultra-violet</i> tief ultraviolett
DVD	<i>digital versatile disc</i>
EBL	<i>electron beam lithography</i> Elektronenstrahlithographie
F13-TCS	(Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)trichlorosilan
HDL	<i>high density plasma</i> Plasma hoher Dichte
HF	Hochfrequenz
IBG	Institut für Biologische Grenzflächen, Forschungszentrum Karlsruhe
ICP	<i>inductively coupled plasma</i> induktiv gekoppeltes Plasma
IMT	Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe
IPA	Isopropanol oder Isopropylalkohol
NIL	<i>nanoimprint lithography</i> Nanoprägelithographie
MEMS	<i>micro-electro-mechanical system</i>

MST	Mikrosystemtechnologie
PC	Polycarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	<i>reactive ion etch</i> reaktives Ionenätzen
SEC	<i>size exclusion chromatography</i> Größenausschlusschromatographie
SMART	<i>surface modification and replication by thermoforming</i>
THF	Tetrahydrofuran
XPS	<i>X-ray photoemission spectroscopy</i> Photoemissionsspektroskopie

# Anhang

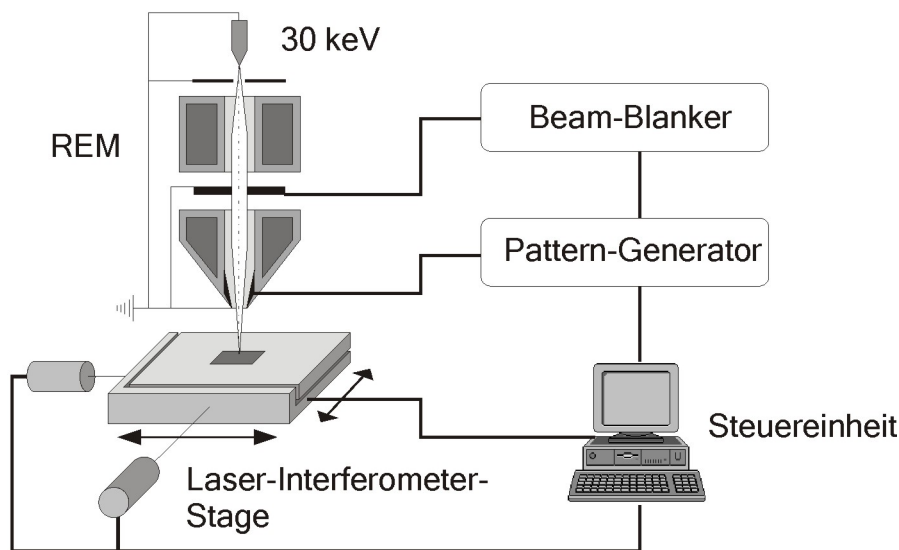
## Appendix A

### Beschreibung der Elektronenstrahlolithographie (EBL)

Das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren der Elektronenstrahlolithographie wurde an einem Rasterelektronenmikroskop LEO 1560 durchgeführt, das durch einen Pattern Generator Elli27 (Interface Company, Russland), einen Beam-Blanker (Raith GmbH) und einen Laser-Interferometer-Tisch (TSL Ltd., UK) zu einem EBL-fähigen Schreibsystem erweitert wurde. Der prinzipielle Aufbau der Anlage ist in Abb. 1 skizziert.

Das LEO 1560 ist mit einer speziellen Elektronenoptik (Gemini-Säule) ausgerüstet und nutzt als Strahlerzeuger eine thermische Feldemissionskathode (Schottky-Emitter) [Jak96], [LEO04]. Die Schottky-FE-Kathode besteht aus einer Wolframeinkristallspitze, an deren Schaft sich Zirkoniumoxid befindet, das unter Betriebsbedingungen die Austrittsarbeit der Elektronen herabsetzt. Dadurch wird die Elektronenemission auf die Spitzenachse beschränkt und die Auflösung des Gerätes erhöht. Ein Filamentheizstrom erwärmt die bei ungefähr  $10^{-10}$  mbar betriebene Kathode auf ca. 1800 K. Die Feldemissionsquelle wird durch das Anlegen einer Extraktorspannung typischerweise zwischen 5 bis 6 kV zur stabilen Elektronenemission angeregt. Die emittierten Elektronen werden durch eine Spannung von max. 30 kV innerhalb der Gemini-Säule in Richtung der Probe beschleunigt. Der spezielle Aufbau der Gemini-Säule ermöglicht, dass die Extraktor- und der Beschleunigungsspannung unabhängig voneinander angesteuert werden können. Der Strahlstrom lässt sich über eine Sechsllochblende im Strahlengang begrenzen. Die Umschaltung zwischen den unbeweglichen Aperturblenden erfolgt über eine elektromagnetische Auslenkung des Elektronenstrahles.

Während der EBL wird der Scanmodus des REM bzw. die elektromagnetische Auslenkung des Elektronenstrahls über Rasterpulsen direkt über den externen Pattern-Generator kontrolliert, der durch eine entsprechende PC-basierte Software *NanoMaker* (Interface Ltd., Russland) angesteuert wird. Die Belichtung erfolgt im Vektor-Scan-Modus: zu be-



**Abb. 1:** Prinzipieller Aufbau des eingesetzten EBL-fähigen Schreibsystems bestehend aus einem Rasterelektronenmikroskop (REM) als Kernstück der Apparatur, die durch einen Pattern-Generator, einen Beam-Blanker und einen Laser-Interferometer-Tisch erweitert wurde.

lichtende Strukturen werden in einzelne Polygone zerlegt, die dann seriell mit dem Elektronenstrahl in einer vorgegebenen Schrittweite mäanderförmig abgerastert werden. Ist eine Struktur vollständig geschrieben, wird der Elektronenstrahl durch den Beam-Blanker ausgeblendet, um eine Fehlbelichtung beim Verfahren zur nächsten Struktur zu vermeiden.

Der Pattern-Generator unterteilt das gesamte Schreibfeld in  $(65536)^2$  einzelne Bildpunkte (32-bit Auflösung). Der Elektronenstrahl bewegt sich mit einer festgelegten Schrittweite durch das Pixelgitter und belichtet nacheinander die Rasterpunkte, die einer gegebenen Polygonstruktur zugeordnet sind. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Elektronenstrahl durch das Pixelraster bewegt, ist durch die Rasterspulen begrenzt. Die maximale Frequenz der Ansteuerung von 1 MHz ergibt eine minimale Belichtungsdauer pro Pixel von  $1 \mu\text{sec}$ .

Die notwendige Belichtungszeit bzw. die Standzeit des Elektronenstrahls pro Bildpunkt ergibt sich aus der gewählten Schrittweite des Elektronenstrahls in Abhängigkeit des Strahlstroms und der Resistsensitivität. Dieser Zusammenhang wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$S = \frac{\text{Strahlstrom} \cdot \text{Belichtungszeit}}{\text{SchrittweiteX} \cdot \text{SchrittweiteY}} \quad (1)$$

Die Sensitivität  $S$  des Resists beträgt für den eingesetzten PMMA-Resist ca.  $350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Um die EBL mit einer ausreichend hohen Auflösung durchzuführen, müssen möglichst kleine Schrittweiten gewählt werden. Dies hat zur Folge, dass das Produkt aus Strahlstrom und Belichtungszeit reduziert werden muss. Da die Belichtungszeit sich, wie eben beschrieben, nicht beliebig verkleinern lässt, muss durch die Wahl einer geeigneten Aperturblende

---

der Strahlstrom begrenzt werden (typischerweise auf ca. 35 pA). Dies führt bei hohen Auflösungen zu vergleichsweise langen Belichtungszeiten. Werden kleiner Schrittweiten eingesetzt, wird darüber hinaus das zur Verfügung stehende Schreibfeld stark verkleinert, da der Pattern-Generator nur eine begrenzte Adressierung der Bildpunkte zulässt. Für den Fall, dass die Schrittweite dem Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarten Pixel entspricht, ergibt das bei einer angenommenen Schrittweite von 4 nm eine Schreibfeldgröße von nicht mehr als 130  $\mu\text{m}$  x 130  $\mu\text{m}$ .

Aus diesem Grund ist das EBL-System mit einer Laser-Interferometer-Stage ausgestattet, die das Verfahren der Probe während des Belichtungsprozesses ermöglicht, wodurch das sogenannte *stitching* realisiert werden kann. Der Probenstisch lässt sich über einen Piezoantrieb horizontal über einen Arbeitsbereich von maximal 150 mm x 150 mm hochpräzise bewegen, wobei die exakte Position des Tisches durch zwei Laserinterferometer mit einer Auflösung von 2,5 nm ermittelt werden kann. Die Bewegung erfolgt bei einer maximalen Geschwindigkeit von 50 mm/sec und einer Genauigkeit von 0,5  $\mu\text{m}$ .

Das Stitching-Verfahren kann wie folgt beschrieben werden: Die zu schreibenden Strukturen werden zunächst entsprechend der vorgegebenen Schreibfeldgröße unterteilt. Die einzelnen Untereinheiten werden anschließend nacheinander in mäanderförmiger Reihenfolge geschrieben. Kontrolliert durch die Lithographie-Software verfährt der Probenstisch nach jeder Einzelbelichtung von Mittelpunkt zu Mittelpunkt der Untereinheiten. Die exakte Position wird dabei über die Laser-Interferometer ermittelt. Die gemessenen Werte lassen sich einsetzen, um die begrenzte Positioniergenauigkeit des Antriebs zu kompensieren, indem die Lage des Elektronenstrahls nach dem Verfahren angeglichen wird. Darüber hinaus wird durch eine Kalibrierung die Korrektur des Schreibfeldes hinsichtlich Skalierungs-, Rotations- und Versatzfehler ermöglicht.

Die Belichtungs-dosis  $T/T_0$  wird bei der EBL in Prozent der Sensitivität angegeben, wobei  $T_0$  einer Dosis entspricht in [ $\text{As cm}^{-2}$ ], für die sich der Resist durch die Entwicklung vollständig entfernen lässt. Dieser Wert wird anhand großer Strukturen bestimmt, da in diesem Fall die Dosis der im Resist absorbierten Energie  $D/D_0$  der Belichtungs-dosis gleichgesetzt werden kann [Aris92].  $D_0$  entspricht der Volumen-Resistsensitivität in [ $\text{J m}^{-3}$ ].

Für die Belichtung isolierter Strukturen im Submikrometer- und Nanometerbereich kommt es jedoch zu einer Abweichung von Belichtungs-dosis  $T/T_0$  und absorbiertener Dosis  $D/D_0$ , was sich wie folgt begründen lässt: Während der EBL können vom Substrat zur Resistschicht zurückgestreute Sekundärelektronen erneut einen Energieeintrag in die Resistschicht bewirken, wodurch die absorbierte Energie bzw. Dosis beeinflusst wird. Im

Vergleich zu den im Nanometerbereich fokussierten Primärelektronen findet die Belichtung durch rückgestreute Elektronen jedoch in einem Bereich von bis zu wenigen Mikrometern statt. Dieser sogenannte Proximity-Effekt beeinträchtigt die Belichtung beispielsweise dünner, isolierter Linien [Menz05]. Der Einfluss lässt sich allerdings über die Proximity-Funktion exakt bestimmen und über eine entsprechende Korrektur der Belichtungsdosis kompensieren. Die Proximity-Funktion  $I(x, y, z)$  ist folgendermaßen definiert [Aris92]:

$$I(x, y, z) = \frac{I_1(x, y, z) + \eta I_2(x, y, z)}{1 + \eta} \quad (2)$$

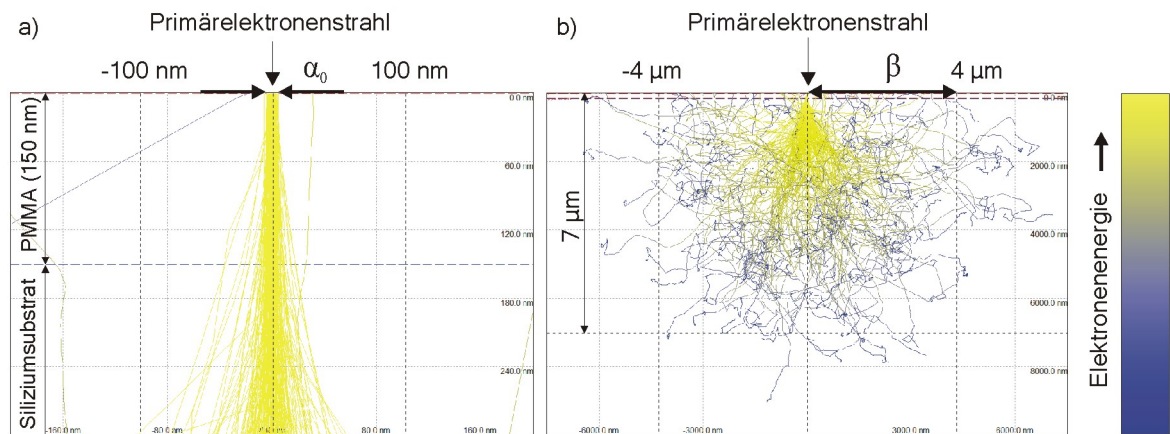
$$= \frac{1}{1 + \eta} \left[ \frac{1}{\pi \alpha^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\alpha^2(z)}\right) + \frac{\eta}{\pi \beta^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\beta^2}\right) \right] \quad (3)$$

In Gleichung 3 ist der Beitrag der Primärelektronen  $I_1$  und der gestreuten Elektronen  $I_2$  berücksichtigt. Der Radius des Primärelektronenstrahls wird in Abhängigkeit der Resisttiefe  $z$  durch  $\alpha(z)$  angegeben. Die Reichweite der vom Substrat in die Resistsschicht zurückgestreuten Elektronen wird durch den Faktor  $\beta$  erfasst. Der Beitrag der Rückstreuung zur Belichtung des Resists ist mit dem Faktor  $\eta$  charakterisiert. Diese Parameter sind von der gewählten Beschleunigungsspannung, dem Resist- und Substratmaterial sowie von der geometrischen Anordnung der belichteten Schichten abhängig. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Resist und dem Substrat kann über eine Simulationssoftware<sup>1</sup> [Drou07] berechnet werden. Die Elektronenflugbahnen innerhalb des in dieser Arbeit eingesetzten Schichtsystems aus 150 nm PMMA auf einem Siliziumsubstrat werden auf diese Weise ermittelt und sind in Abb. 2 gezeigt. Der Strahldurchmesser der Primärelektronen beträgt  $\alpha(z = 0) \approx 20 \text{ nm}$ . Bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV durchtreten die Elektronen die Resistsschicht ohne wesentlichen Energieverlust und werden dort nur in einem geringen Maße abgelenkt. Treffen die Elektronen auf das Siliziumsubstrat, verlieren sie durch Stoß- und Streuprozesse ihre Energie und dringen maximal bis ca.  $7 \mu\text{m}$  in das Substrat ein. Ein gewisser Anteil wird an die Oberfläche zurückgestreut. Für das beschriebene Schichtsystem wird dadurch die absorbierte Belichtungsenergie benachbarter Bereiche bis zu einer Entfernung von ca.  $\beta = 4 \mu\text{m}$  beeinflusst [Apar97].

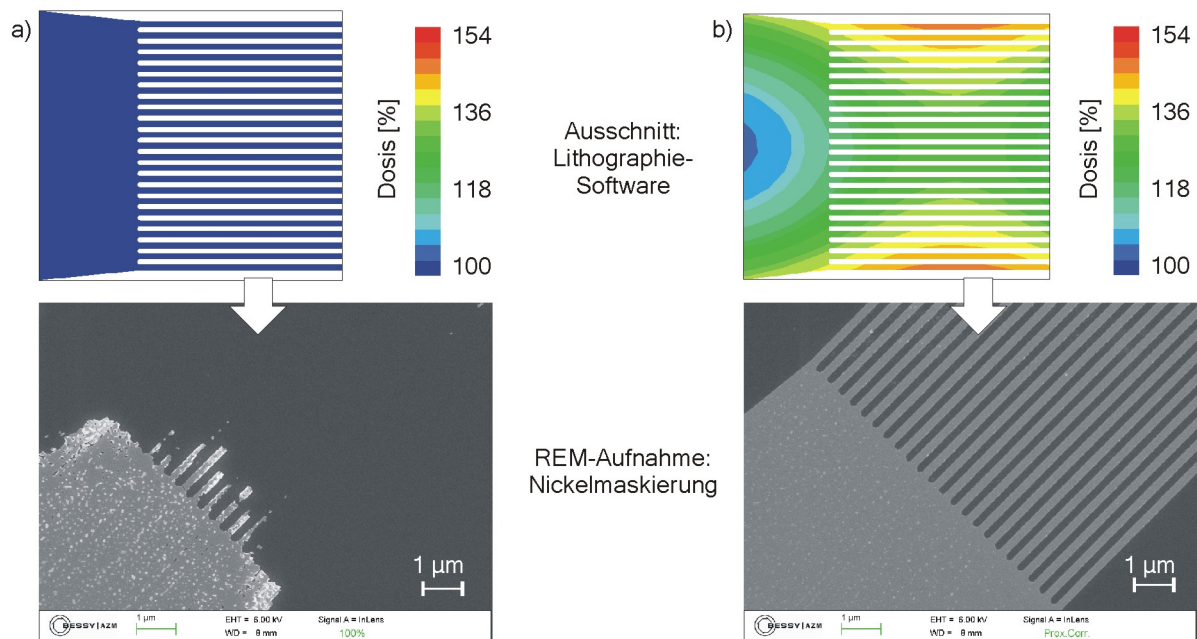
Die Proximity-Korrektur berechnet die benötigte Verteilung der Belichtungsdosis  $T/T_0$ , die eine hinreichend absorbierte Dosis  $D/D_0$  gewährleistet und dadurch eine fehlerfreie Erzeugung der Strukturen ermöglicht. Die kritische Größe  $L$  einer Struktur ist definiert als deren laterale Ausdehnung oder als der minimale Abstand zwischen zwei Elementen. Für  $L \gg \beta$  ist der Proximity-Effekt vernachlässigbar und die absorbierte Dosis gleicht der Belichtungsdosis ( $D/D_0 = T/T_0$ ). Für  $L < \beta$  ist hingegen eine Dosiskorrektur zwingend

<sup>1</sup>CASINO V2.42 - <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino>





**Abb. 2:** Die Elektronenflugbahnen innerhalb des in dieser Arbeit eingesetzten Schichtsystems aus 150 nm PMMA auf einem Siliziumsubstrat werden durch eine Monte-Carlo-Simulation für 30 keV simuliert. Der Primärelektronenstrahl durchdringt die Resistschicht nahezu ohne Streueffekte (a). Der Durchmesser des Strahls wird mit  $\alpha(z)$  angegeben. Treffen die Elektronen auf das Siliziumsubstrat, verlieren sie durch Stoß- und Streuprozesse ihre Energie. Elektronen können durch Rückstreuung bis zu einer Entfernung von  $4 \mu\text{m}$  vom Primärelektronenstrahl entfernt zu einem Energieeintrag in die Resistschicht bewirken (b). Die Reichweite der vom Substrat in die Resistschicht zurückgestreuten Elektronen wird durch den Faktor  $\beta$  erfasst.



**Abb. 3:** Bei der EBL begrenzt der Proximity-Effekt die Strukturgenauigkeit der belichteten Bereiche. Aus dem Siliziumsubstrat rückgestreute Sekundärelektronen beeinflussen die Belichtungs-dosis dicht benachbarter Strukturen. In Randbereichen und bei Strukturen geringer lateraler Ausdehnung ist daher eine Dosiskorrektur notwendig, die den ausbleibenden Energieeintrag benachbarter Bereiche durch eine erhöhte Dosis kompensiert. a) Exemplarisches Muster mit 200 nm breiten Linienstrukturen aus Nickel auf Silizium nach Lift-Off-Schritt, die mit einer homogenen Dosis belichtet wurde. Unterbelichtete Bereiche führen zu Fehlstellen in der Nickelmaskierung. b) Defektfreie Herstellung der gewünschten Nickelstrukturen durch eine Belichtung mit erhöhten Dosiswerten, die über eine Proximity-Korrektur berechnet wurden.

erforderlich. Randbereiche oder Strukturen geringer Ausdehnung müssen aufgrund des fehlenden Energieeintrags benachbarter Bereiche beispielsweise mit einer erhöhten Dosis belichtet werden.

Als Beispiel dient die in Abb. 3 schematisch dargestellte Beeinflussung des Proximity-Effekts und dessen erfolgreiche Kompensation durch eine geeignete Dosiskorrektur anhand einer exemplarischen Struktur, die ohne und mit Dosiskorrektur in ein Positiv-Resist (PM-MA) übertragen wird. Um den Effekt deutlicher sichtbar zu machen, werden die entwickelten Strukturen mit Nickel bedampft und anschließend ein Lift-off-Schritt durchgeführt. Die REM-Aufnahmen zeigen die resultierenden Nickelstrukturen. Für die nicht korrigierte Belichtung ergeben sich aufgrund der unterbelichteten Strukturen Fehlstellen in der Nickelmaskierung.

---

## Appendix B

### Beschreibung des reaktiven Ionen-Ätzens (RIE)

Im Folgenden wird eine Übersicht der prozesstechnischen Details für die Herstellung nanostrukturierter Prägwerkzeuge aus Silizium gegeben, die für die technologischen Fragestellungen im Rahmen dieser Arbeit von Relevanz sind und dem besseren Verständnis der vorgestellten Werkzeugfertigung dienen. Eine grundlegende Beschreibung des plasmabasierten Siliziumätzens kann an anderer Stelle gefunden werden [Plum00],[Köhl98].

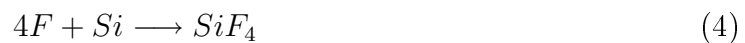
Das trockenchemische Ätzen eines Siliziumsubstrates kann in einem Parallelplattenreaktor erfolgen. Bei geringem Druck ( $10^{-3}$  bis  $10^0$  mbar) werden Teile des in der Prozesskammer eingeleiteten Gases durch eine hochfrequente Wechselspannung (13,56 Mhz) hoher Amplitude ionisiert. Es bildet sich eine Plasma aus, in dem neben Elektronen und positive Ionen auch freie Radikale (ladungsneutrale, hochreaktive Moleküle) entstehen. Aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit der Ionen und Elektronen stellt sich eine Potentialdifferenz des Plasmas (Bias-Spannung) gegenüber den Elektroden ein. Ist eine der beiden Elektrodenflächen kleiner, bildet sich ein asymmetrischer Spannungsverlauf innerhalb des Plasmas aus. Die beweglichen Elektronen reagieren auf das schnelle Wechsel-signal. Die trägeren Ionen werden durch das statische Feld der Bias-Spannung in Richtung der kleineren Elektrode beschleunigt, wo sie mit hoher Energie auf das Substrat treffen. Es kommt somit auf der Substratoberfläche zu einem gerichteten Ionen-Bombardement, das einen physikalischen, stark anisotropes Ätzen verursacht (auch Sputter-Ätzen genannt) [Plum00]. Die vom elektrischen Feld unbeeinflussten neutralen Radikale diffundieren hingegen innerhalb der Prozesskammer ungerichtet zum Substrat, reagieren dort mit der Oberfläche und es kommt zu einem chemischen, isotropen Ätzen.

Tragen beide Komponenten gemeinsam in einer synergetischen Effekt zum Ätzabtrag bei, spricht man vom reaktivem Ionen-Ätzen (*reactive ion etch*, RIE). Die beim RIE resultierende Ätzrate kann größer sein als die Summe der physikalischen und chemischen Ätzrate. Darüber hinaus lassen sich beim RIE durch die geeignete Parameterwahl sowohl isotrope als auch anisotrope Ätzprofile einstellen [Plum00].

Das trockenchemische Ätzen der Werkzeugstrukturen durch RIE erfolgt in dieser Arbeit an einer Ätzanlage Plasmalab 80+ICP 65 (Oxford Instruments GmbH). In dem sogenannten *High-Density-Plasma* (HDL) Ätzsystem wird eine induktiv gekoppelte Plasma-Quelle (*inductively coupled plasma*, ICP) eingesetzt. Dadurch lassen sich Plasmen hoher Dichte ( $10^{11}$ - $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>) erzeugen [Plum00], die eine hohe Anzahl an Ionen und freien Radikalen für den Ätzprozess zur Verfügung stellen. Über eine zweite Anregungsquelle

(Hochfrequenz-Quelle) kann unabhängig von der Plasmadichte die Bias-Spannung und damit die Ionenenergie eingestellt werden. Bei herkömmlichen Parallelplattensystemen sind hohe Plasmadichten stets mit hohen Bias-Spannungen und dadurch mit erhöhter Ionenenergien verbunden. Beim ICP-RIE ist die Plasmadichte und die Ionenenergie jedoch voneinander entkoppelt [Plum00]. Durch die Kombination von hoher Plasmadichte und geringer Bias-Spannung lassen sich größere Ätzzraten und höhere Maskenselektivitäten erreichen sowie Substratschädigungen vermeiden. Desweiteren können beim ICP-RIE hohe Plasmadichten auch bei geringen Prozessdrücken realisiert werden, wodurch die Ionen in der Gasphase weniger gestreut werden. Die Teilchen treffen somit weniger ungerichtet auf die Substratoberfläche, so dass ein höherer Grad an Anisotropie erreicht werden kann.

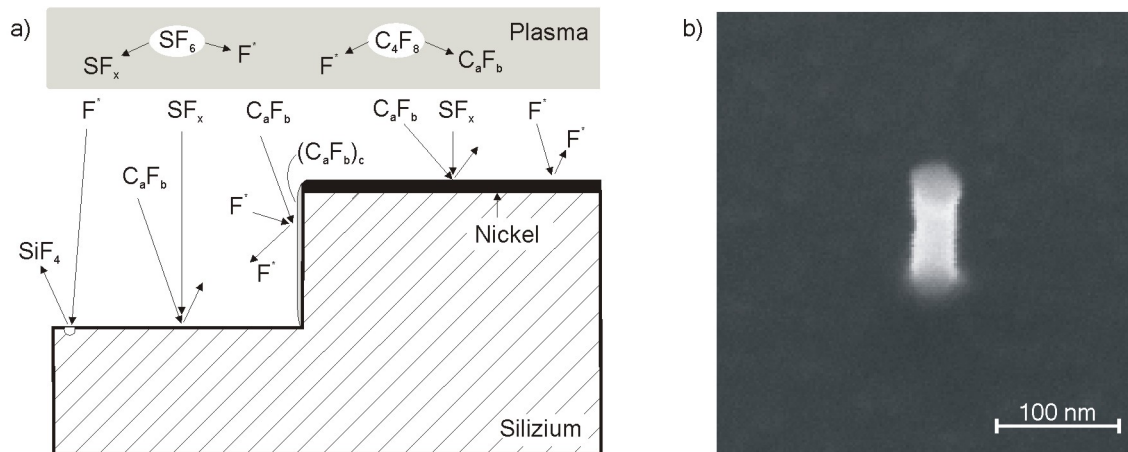
Die bei der Strukturierung durch Ätzen auftretenden physikalischen und chemischen Reaktionen sind in Abb. 4 a) schematisch dargestellt. Für das fluorbasierte Siliziumätzen wird ein Ätzgas Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) eingesetzt, dessen Moleküle im Plasma in  $\text{SF}_x$ -Ionen und F-Radikale dissoziieren [Jans96]. Die Fluoratome diffundieren ungerichtet aus dem Plasma zur Probenoberfläche und reagieren dort mit dem Silizium:



Die aufgrund eines fehlendes Elektrons in ihrer äußeren Schale hochgradig reaktiven F-Radikale reagieren mit Silizium zu flüchtigem  $\text{SiF}_4$ . Durch die ungerichtete Bewegung der Radikale erfolgt der Ätzabtrag isotrop. Das gasartige Nebenprodukt kann abgepumpt und die freigelegte Siliziumoberfläche erneut chemisch geätzt werden. Die beschleunigten  $\text{SF}_x$ -Ionen können an der Siliziumoberfläche durch Abgabe ihrer kinetischen Energie den chemische Ätzung unterstützen.

Das für die Strukturübertragung der Nanostrukturen hinreichend anisotrope Ätzprofil kann durch die Zugabe eines Passivierungsgases Octafluorocyclobutan ( $\text{C}_4\text{F}_8$ ) erreicht werden [Yeom05].  $\text{C}_4\text{F}_8$  dissoziiert im Plasma in F-Radikale sowie in verschiedene Ionen und Radikale wie  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{CH}$ , etc. [Mats00]. Die F-Radikale tragen wieder zum chemischen Ätzen bei. Die Fluorkohlenstoff-Verbindungen lagern sich hingegen im Sinne einer Plasmapolymerisation isotrop auf der Siliziumoberfläche ab, bilden dort eine Teflonartige Polymerschicht  $(\text{C}_a\text{F}_b)_c$  [Mats00] und unterbinden als Inhibitor die Reaktion von Fluoratomen und Silizium. Durch das zeitgleiche Ionen-Bombardement wird die passivierende Schicht zumindest anteilig wieder von der Siliziumoberfläche physikalisch abgelöst. Aufgrund der gerichteten Bewegung der Ionen erfolgt die Entfernung des Inhibitors nicht an den Seitenwänden der Strukturen, so dass die vertikalen Flanken nicht unterätzt werden.

Das für die Werkzeugfertigung geforderte anisotrope Ätzprofil mit nahezu vertikalen Seitenwänden und geringer Oberflächenrauigkeit wird durch eine Parameterwahl erreicht,



**Abb. 4:** Schematische Darstellung der beim RIE-Prozess auftretenden physikalischen und chemischen Reaktionen (a). Für das fluorbasierte Siliziumätzen wird das Ätzgas Schwefelhexafluorid ( $SF_6$ ) eingesetzt, dessen Moleküle im Plasma in  $SF_x$ -Ionen und F-Radikale dissoziieren. Die hochgradig reaktiven F-Radikale reagieren mit Silizium zu flüchtigem  $SiF_4$ . Ein anisotropes Ätzprofil kann durch das Passivierungsgas Octafluorocyclobutan ( $C_4F_8$ ) erreicht werden. Fluorkohlenstoff-Verbindungen unterbinden als Inhibitor die Reaktion von Fluoratomen und Silizium. Aufgrund eines gerichteten Ionen-Bombardements erfolgt die Entfernung des Inhibitors nicht an den Seitenwänden, so dass die vertikalen Flanken nicht unterätzt werden. Die REM-Aufnahme einer 30 nm breiten Säulenstruktur veranschaulicht das hochgradig anisotrope Ätzprofil (b).

durch die sich ein geeignetes Gleichgewicht zwischen Ätzabtrag und Passivierung einstellt. Ein im Rahmen dieser Arbeit ermittelter Arbeitspunkt zur Fertigung nanostrukturierter Prägewerkzeuge aus Silizium mit vertikalen Seitenwänden und glatten Oberflächen ergibt sich bei einem Arbeitsdruck von (15 mtorr) und einer Prozessgasmischung von 20 sccm  $SF_6$  und 15 sccm  $C_4F_8$ . Die ICP-Leistung beträgt 220 W und die HF-Leistung liegt bei 20 W. Dadurch erhält man eine Ätzrate für das Silizium von ca. 13,5 nm/min und eine Selektivität gegen über dem Maskenmaterial Nickel von über 50. Das vorgestellte Ätzverfahren ermöglicht die Fertigung von Strukturhöhen von einigen Nanometern bis wenigen Mikrometern. Darüber hinaus lassen sich ausreichend glatte Oberflächen ( $rms < 5nm$ ) realisieren. Die minimale Strukturauflösung liegt bei 30 nm und wird durch die einzelne Säulenstruktur in Abb. 4 b) veranschaulicht. Die REM-Aufnahme verdeutlicht das hochgradig anisotrope Ätzprofil, durch das Siliziumstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen geschaffen werden können. Das maximal erreichbare Aspektverhältnis liegt bei 10.

## Appendix C

### Beschreibung der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS), die auf dem äußeren Photoeffekt beruht [ErKü85], [HenzGö94], handelt es sich um eine Elektronenspektroskopie nach Primäranregung mit Photonen aus Röntgenquellen oder Synchrotronstrahlung. Die Photonenenergie beträgt üblicher Weise  $\geq 100$  eV. Die vom untersuchten Festkörper photoemittierten Elektronen besitzen eine kinetischen Energie  $E_{kin}$ . Lässt sich die Energie der Photoelektronen bestimmen, können bei bekannter Photonenenergie  $h\nu$  und Austrittsarbeit des Analysators  $\Phi_A$  über Gl. 5 die Bindungsenergien der Elektronen in den Spezies der untersuchten Festkörperoberflächen und somit die chemische Zusammensetzung ermittelt werden.

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi_A \quad (5)$$

Dadurch wird eine qualitative Elementanalyse der Festkörperoberflächen ermöglicht. Zusätzlich lassen sich zu einem gewissen Maße auch Aussagen über die Molekülstruktur bzw. über die chemischen Bindungsverhältnisse treffen. Dazu werden die spektralen Verschiebungen der beobachteten Messsignale zum Referenzsignal ausgewertet.

Die XPS-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden bei BESSY II am Experimentierplatz SurICat (Optik-Strahlrohr PM4) durchgeführt. Das eingesetzte Ultrahochvakuumsystem bestand aus Preparations- und Schleusenkammer (Druck:  $< 10^{-8}$  mbar) und Analysenkammer (Druck:  $< 5 \cdot 10^{-10}$  mbar). Die Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 1000 eV, ohne Biasspannung (geerdete Probe) und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die spektralen Messungen wurden mit Hilfe eines hemisphärischen Elektronenenergieanalysators (Scienta SES 100) aufgenommen, bei einer durch das Strahlrohr vorgegeben Auflösung von 140 meV. Die Austrittsarbeit  $\Phi_A$  des Analysator ist eine maschinenspezifische Größe und beträgt 4,77 eV.

Die gemessenen Spektren wurden sowohl auf den Ringstrom als auch auf die Anzahl der Scandurchläufe normiert. Die Untersuchungen beschränkten sich auf winkelintegrierte Messungen, wobei die Probe in einem Winkel von  $60^\circ$  zur einfallenden Strahlung und senkrecht zum Analysator stand. Die Messungen wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt, so dass eine gegebene spektrale Drift des Messaufbaus (bis zu  $\pm 0,5$  eV) durch eine spektrale Normierung über den charakteristischen Sauerstoffpeak (O1s) bei 532,5 eV nachträglich kompensiert wurde.

---

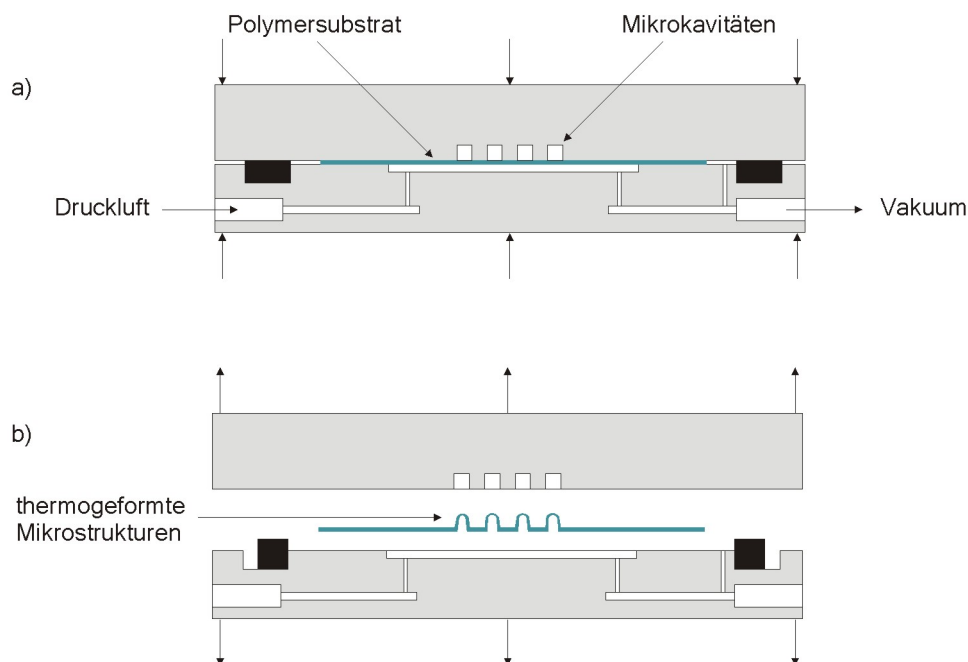
## Appendix D

### Beschreibung des mikrotechnischen Thermoformens

Das Mikrothermoformen wurde als Verfahren für die kosteneffektive Herstellung polymerer fluidischer Mikrostrukturen entwickelt [Truc03] und später zur Herstellung dreidimensionaler Mikrostrukturen aus vorprozessierten thermoplastischen Foliensubstraten für das Tissue Engineering eingesetzt [Gise05],[Gott07]. Es bildet die Grundlage der sogenannten SMART-Technologie [Gise06] (engl. für *substrate modification and replication by thermoforming*), durch die eine Materialmodifikation nicht mehr nur auf planare Substrate beschränkt bleibt, sondern durch eine Prozesskombination auch auf dreidimensional mikrostrukturierte Formteile angewendet werden kann [Truc08]. Für das Mikrothermoformen wird über eine geeignete Anlagenadaptierungen eine konventionelle Heißprägemaschine eingesetzt. Der genaue Aufbau der für diese Arbeiten benutzten Maschine und der detaillierte Prozessablauf sind in [Gise05] eingehend beschrieben. Im Folgenden wird das Grundprinzip des Verfahrens in Kurzform dargestellt.

Im schematischen Querschnitt zeigt Abb. 5 a) das geschlossene Thermoformwerkzeug, das aus einer oberen Formwerkzeugplatte aus Messing besteht. Das in dieser Arbeit eingesetzte Werkzeug zeigt ein zentriertes, mikromechanisch gefertigtes Strukturfeld aus einem ca.  $1\text{ cm}^2$  großen Array von  $25 \times 25$  zylindrischen Mikrokavitäten mit einem Durchmesser von  $350\text{ }\mu\text{m}$ , einer Tiefe von  $300\text{ }\mu\text{m}$  und einer Seitenwandschräge von  $5^\circ$ . Die Gegenplatte, ebenfalls aus Messing, zeigt eine den Mikrokavitäten gegenüberliegende quadratisch geformte Vertiefung (Tasche) über eine Fläche von  $15 \times 15\text{ mm}^2$  und einer Tiefe von  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Auf der Gegenplatte befindet sich eine umlaufende Nut, in der ein elastischer Dicht-ring aus Silikongummi eingelegt ist. Dieser ermöglicht die Evakuierung der geschlossenen Kavität zwischen den beiden bis auf wenige Millimeter Restabstand zusammengeführten Werkzeughälften über die Bohrungen innerhalb der Grundplatte.

Die Polymerfolie wird nach der Evakuierung durch das vollständige Zusammenfahren der beiden plattenförmigen Werkzeughälften, Formwerkzeug und Grundplatte, durch Klemmen mit einer hohen Kraft von ca. 60 bis 80 kN fest fixiert. Das gesamte Werkzeug wird auf die gewünschte Umformtemperatur aufgeheizt und die Polymerfolie anschließend über die Tasche in der Gegenplatte mit einem pneumatischen Druck beaufschlagt. Die Druckdifferenz zwischen den evakuierten Mikrokavitäten des oberen Formwerkzeugs und der mit Druckgas befüllten Tasche der unteren Gegenplatte führt zu einer Verstreckung der erweichten Polymerfolie in die Kavitäten (Negativformen). Als Druckgas wird wegen der geringen Kosten und dem niedrigen Gefahrenpotential Stickstoff eingesetzt.



**Abb. 5:** Schematische Querschnittsansicht des Thermoformwerkzeugs, das aus einer oberen Formwerkzeugplatte mit einem zentrierten Mikrostrukturfeld aus einem Array von 25 x 25 zylindrischen Mikrokavitäten und einer Gegenplatte mit einer den Mikrokavitäten gegenüber liegende quadratisch geformte Vertiefung (Tasche) besteht. Über die Bohrungen in der Grundplatte und dem äußeren Dichtring wird die Evakuierung des Systems ermöglicht. Bei geschlossenem Thermoformwerkzeug wird durch eine Druckgasbeaufschlagung über die Grundplatte die fixierte Polymerfolie bei erhöhter Temperatur in die evakuierten Mikrokavitäten des Formwerkzeuges verstreckt (a). Nach dem Umformen und der Abkühlung des Thermoformwerkzeuges erfolgt der Abbau des Gasdrucks. Durch das Öffnen des Thermoformwerkzeuges kann die mikrostrukturierte Polymerfolie manuell entformt und aus der Maschine entnommen werden (b). (Skizze nach [Gise05].)

Nach dem Umformen erfolgt die Abkühlung des Systems unter die Glasübergangstemperatur des eingesetzten Polymers, wodurch die Folie in seiner neuen Form eingefroren wird. Der Gasdruck kann abgebaut werden und die Folie bewahrt ihre neue Form. Bei Atmosphärendruck wird das Werkzeug durch Auffahren der Maschine wieder geöffnet. Die umgeformte, mikrostrukturierte Folie kann manuell entformt und aus der Maschine entnommen werden, wie in Abb. 5 b) angedeutet wird.

Durch die beschriebene Druckgasumformung in temperierbare Negativformwerkzeuge konnte bereits u.a. gezeigt werden, dass sich über dieses Verfahren poröse Zellkulturträger auf Folienbasis durch die Kombination des Mikrothermoformens mit einem für die Mikroperforation etablierten Verfahren, der Ionenspurtechnologie, erfolgreich herstellen lassen. Diese zeichnen sich durch dünnwandige und allseitig perforierte Mikrokavitäten aus, die eine ausreichende Nährstoffversorgung der darin 3D-kultivierten Zellen über Perfusion ermöglichen [Gise06],[Truc08].



# Literaturverzeichnis

- [Abad08] E. Abad, S. Merino, A. Retolaza, A. Juarros, *Design and fabrication using nanoimprint lithography of a nanofluidic device for DNA stretching applications*, *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 818-821, 2008
- [Ansa06] K. Ansari, J.A. van Kan, A.A. Bettiol, F. Watt, *Stamps for nanoimprint lithography fabricated by proton beam writing and nickel electroplating*, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 16, pp. 1967-1974, 2006
- [Apar97] L.I. Aparshina, S.V. Dubonos, S.V. Maksimov, A.A. Svintsov, S.I. Zaitsev, *Energy dependence of proximity parameters investigated by fitting before measurement tests*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 15, no. 6, pp. 2298-2302, 1997
- [Aris92] V.V. Aristov, B.N. Gaifullin, A.A. Svintsov, S.I. Zaitsev, *Accuracy of proximity correction in electron lithography after development*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 10, no. 6, pp. 2459-2467, 1992
- [Aust04] M.D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S.A. Lyon, S.Y. Chou, *Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 26, pp. 5299-5301, 2004
- [Baltes04] H. Baltes, O. Brand, G.K. Fedder, C. Hierold, J.G. Korvink, O. Tabata, *Enabling technology for MEMS and nanodevices*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [Beck86] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer, *Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofforming and plastic molding (LIGA process)*, *Microelectronic Engineering*, vol. 4, pp. 35-56, 1986
- [Beck99] H. Becker, U. Heim, *Silicon as tool material for polymer hot embossing*, *Proc. MEMS'99*, pp. 228-232, Orlando, USA, 1999
- [Beck00a] H. Becker, U. Heim, *Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures*, *Sensors and Actuators*, vol. 83, pp. 130-135, 2000

- [Beck00b] H. Becker, C. Gärtner, *Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications*, *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 12-26, 2000
- [Beck02a] H. Becker, L.E. Locascio, *Polymer microfluidic devices*, *Talanta*, vol. 56, pp. 267-287, 2002
- [Beck02b] M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T.G.I. Ling, M. Keil, L. Montelius, *Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography*, *Microelectronic Engineering*, vol. 61-62, pp. 441-448, 2002
- [Bend06] M. Bender, A. Fuchs, U. Plachetka, H. Kurz, *Status and prospects of UV-Nanoimprint technology*, *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 827-830, 2006
- [Bey07] K.-J. Beyon, K.-Y. Yang, H. Lee, *Thermal imprint lithography using sub-micron sized nickel template coated with thin SiO<sub>2</sub> layer*, *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1003-1006, 2007
- [Bird77] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of polymer liquids*, John Wiley, New York, 1977
- [Choi07] C.-H. Choi, S.H. Hagvall, B.M. Wu, J.C.Y. Dunn, R.E. Beygui, C.-J. Kim, *Cell interaction with three-dimensional sharp-tip nanotopography*, *Biomaterials*, vol. 28, pp. 1672-1679, 2007
- [Chou95] S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 21, pp. 3114-3116, 1995
- [Chou96] S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, *Nanoimprint lithography*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, no. 6, pp. 4129-4133, 1996
- [Datta06] P. Datta, J. Hammacher, M. Pease, S. Gurung, J. Goetttert, *Development of an integrated polymer microfluidic stack*, *International MEMS Conference 2006*, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 34, pp. 853-858, 2006
- [Datta07] P. Datta, *Modular, polymeric development platform for microfluidic applications - design, fabrication, testing and examples*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2007
- [Drou07] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, *CASINO V2.42 - A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users*, *Scanning*, vol. 29, no. 3, pp. 92-101, 2007

- [Eijk05] J.C.T. Eijkel, A. van den Berg, *Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?*, Microfluid. Nanofluid., vol. 1, pp. 249-267, 2005
- [Elde95] J. Elder, H.V. Jansen, M. Elwenspoek, W. Ehrfeld, *DEEMO: A new technology for fabrication of microstructures*, Proc. MEMS'95, pp. 238-243, Amsterdam, Netherlands, 1995
- [ErKü85] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH, Weinheim, 1985
- [Fis00] W.-J. Fischer, *Mikrosystemtechnik*, 1. Aufl., Vogel, Würzburg, 2000
- [Fröh05] J. Fröhling, *Heißprägen - eine Technologie zur Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen*, Innovative Technik | Neue Anwendungen, 10. Jahrgang, Nr. 30, S. 12-13, 2005
- [Gale78] M.T. Gale, J. Kane, K. Knop, *ZOD images: embossable surface-relief structures for color and black-and-white reproduction*, Journal of Applied Photographic Engineering, vol. 4, pp. 41-47, 1978
- [Giboz07] J. Giboz, T. Copponnex, P. Mele, *Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review*, J. Micromech. Microeng., vol. 17, pp. R96-R109, 2007
- [Gise05] S. Giselbrecht, *Polymere, mikrostrukturierte Zellkulturträger für das Tissue Engineering*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2005
- [Gise06] S. Giselbrecht, T. Gietzelt, E. Gottwald, C. Trautmann, R. Truckenmüller, K.-F. Weibezahn, A. Welle, *3D tissue culture substrates produced by microthermoforming of pre-processed polymer films*, Biomed Microdevices, vol. 8, pp. 191-199, 2006
- [Gise09] S. Giselbrecht, M. Reinhardt, A. Schleunitz, E. Gottwald, R. Truckenmüller, *Microstructured Cell Culture Chips With Integrated Nanotopography*, 5th International Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology (MMB 2009), Québec City, Canada, April 1-3, 2009
- [Gob06] J. Gobrecht, *Nanotechnologie kurbelt die Phantasie an*, Kunststoff-Synthetics, vol. 1, no. 24, 2006
- [Gott07] E. Gottwald, S. Giselbrecht, C. Augspurger, B. Lahni, N. Dambrowsky, R. Truckenmüller, V. Piotter, T. Gietzelt, O. Wendt, W. Pflöging, A. Welle, A. Rolletschek, A.M. Wobus, K.-F. Weibezahn, *A chip-based platform for the in*

- vitro generation of tissue in three-dimensional organization*, Lab on a Chip (LOC), vol. 7, pp. 777-785, 2007
- [Guber04] A.E. Guber, M. Heckeke, D. Hermann, A. Muslija, V. Saile, L. Eichborn, T. Gietzelt, W. Hoffmann, P.C. Hauser, J. Tanyanyiwa, A. Gerlach, N. Gottschlich, G. Knebel, *Microfluidic lab-on-a-chip systems based on polymers - fabrication and application*, Chemical Engineering Journal, vol. 101, pp. 447-453, 2004
- [Guo04] L.J. Guo, X. Cheng, C.-F. Chou, *Fabrication of size-controllable nanofluidic channels by nanoimprinting and its application for DNA stretching*, Nano Letters, vol. 4, no. 1, pp. 69-73, 2004
- [Guo07] L.J. Guo, *Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements*, Adv. Mater., vol. 19, pp. 495-513, 2007
- [Haat06] T. Haatainen, P. Majander, T. Riekkinen, J. Ahopelto, *Nickel stamp fabrication using step & stamp imprint lithography*, Microelectronic Engineering, vol. 83, pp. 948-950, 2006
- [Heck98] M. Heckeke, W. Bacher, K.D. Müller, *Hot embossing - the molding technique for plastic microstructures*, Microsyst. Technol., vol. 3, pp. 122-124, 1998
- [Heck04] M. Heckeke, W.K. Schomburg, *Review on micro molding of thermoplastic polymers*, J. Micromech. Microeng., vol. 15, pp. R1-R14, 2004
- [HenzGö94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1994
- [Heyd00] L.J. Heyderman, H. Schiff, C. David, J. Gobrecht, T. Schweizer, *Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography*, Microelectronic Engineering, vol. 54, pp. 229-245, 2000
- [Hong07] S.-H. Hong, J.-H. Lee, H. Lee, *Fabrication of 50 nm patterned nickel stamp with hot embossing and electroforming process*, Microelectronic Engineering, vol. 84, pp. 977-979, 2007
- [Hsueh06] C.-H. Hsueh, S. Lee, H.-Y. Lin, L.-S. Chen, W.-H. Wang, *Analyses of mechanical failure in nanoimprint processes*, Materials Science and Engineering A, vol. 433, pp. 316-322, 2006

- [Hupe07] M.L. Hupert, W.J. Guy, S.D. Llopis, H. Shadpour, S. Rani, D.E. Nikitopoulos, S.A. Hoper, *Evaluation of micromilled metal mold masters for the fabrication of microchip electrophoresis devices*, *Microfluid. Nanofluid.*, vol. 3, pp. 1-11, 2007
- [Jak96] H. Jaksch, *Neues Konzept für ein hochauflösendes Niederspannungsschottky-FE-SEM*, *Chemie in Labor und Biotechnik*, 47. Jahrgang, Heft 10, 1996
- [Jans96] H. Jansen, H. Gardeniers, M. De Boer, M. Elwenspoek, J. Fluitman, *A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology*, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 6, pp. 14-28, 1996
- [Jasz98] R.W. Jaszewski, H. Schiff, J. Gobrecht, P. Smith, *Hot embossing in polymers as a direct way to pattern resist*, *Microelectronic Engineering*, vol. 41-42, pp. 575-578, 1998
- [JEN01] *Bedienungsanleitung Heißpräganlage HEX03*, JENOPTIK Laser, Optik, Systeme GmbH, 2001
- [Kaji04] N. Kaji, Y. Tezuka, Y. Takamura, M. Ueda, T. Nishimoto, H. Nakanishi, Y. Horiike, Y. Baba, *Separation of long DNA molecules by quartz nanopillar chips under direct current electric field*, *Anal. Chem.*, vol. 76, pp. 15-22, 2004
- [Keha07] N. Kehagias, G. Chansin, V. Reboud, M. Zelsmann, C. Schuster, M. Kubenz, F. Reuther, G. Gruetzner, C.M. Sotomayor Torres, *Embedded nano channels fabricated by non-selective reverse contact UV nanoimprint lithography technique*, *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 921-924, 2007
- [Keil05] M. Keil, M. Beck, T.G.I. Ling, M. Graczyk, L. Montelius, B. Heidari, *Development and characterization of silane antisticking layers on nickel-based stamps designed for nanoimprint lithography*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 32, no. 2, pp. 575-584, 2005
- [Kelly03] R.T. Kelly, A.T. Woolley, *Thermal bonding of polymeric capillary electrophoresis microdevices in water*, *Anal. Chem.*, vol. 15, no. 8, pp. 1941-1945, 2003
- [Khang01] D.-Y. Khang, H. Yoon, H.H. Lee, *Room-temperature imprint lithography*, *Adv. Matter.*, vol. 13, no. 10, pp. 749-752, 2001

- [Köhl98] M. Köhler, *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*, VCH, Weinheim, 1998
- [Krüss05] *Handbuch Kontaktwinkelmessgerät EasyDrop-Standard*, Krüss GmbH, 2005
- [LEO04] *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA*, Carl Zeiss NTS GmbH, 2004
- [Li02] H. Li, W.T.S. Huck, *Polymers in nanotechnology*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 6, pp. 2-8, 2002
- [Lore06] J. Lorenz, G. Schanz, N. Holstein, J. Konys, *Electroplating of micro-patterned tools via replication of silicon rubber forms*, Microsyst. Technol., vol. 12, pp. 870-876, 2006
- [Mäke05] T. Mäkelä, S. Jussila, H. Kosonen, T.G. Bäcklund, H.G.O. Sandberg, H. Stubb, *Utilizing roll-to-roll techniques for manufacturing source-drain electrodes for all-polymer transistors*, Synthetic Metals, vol. 153, pp. 285-288, 2005
- [Mand06] K. Mandisloh, S. Achenbach, T. Mappes, T. Rogge, R. Truckenmüller, *Submicron polymer flow cells*, Proc. of the 4th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels (ASME ICNMM2006), Limerick, Ireland, June 19-21, 2006
- [Mapp06] T. Mappes, *Hochauflösende Röntgenlithografie zur Herstellung polymerer Submikrometerstrukturen mit großem Aspektverhältnis*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2006
- [Mapp08] T. Mappes, M. Worgull, M. Hecke, J. Mohr, *Submicron polymer structures with X-ray lithography and hot embossing*, Microsyst. Technol., vol. 14, pp. 1721-1725, 2008
- [Mats00] Y. Matsumoto, M. Ishida, *The property of plasma-polymerized fluorocarbon film in relation to CH<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ratio and substrate temperature*, Sensors and Actuators, vol. 83, pp. 179-185, 2000
- [Maxi02] I. Maximov, E.-L. Sarwe, M. Beck, K. Deppert, M. Graczyk, M.H. Magnusson, L. Montelius, *Fabrication of Si-based nanoimprint stamps with sub-20nm features*, Microelectronic Engineering, vol. 61-62, pp. 449-454, 2002
- [Mehne07] Ch. Mehne, *Großformatige Abformung mikrostrukturierter Formeinsätze durch Heißprägen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2007

- [Meng02] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 5. Aufl., Hanser, München, 2002
- [Menz05] W. Menz, J. Mohr, O. Paul, *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 2005
- [Mert08] O. Mertsch, *Nanoporöse und ultra-hydrophobe Strukturen im Negativresist SU8*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2008
- [Mija05] D. Mijatovic, J.C.T Eijkel, A. van den Berg, *Technologies for nanofluidics: top-down vs. bottom-up - a review*, Lab on a Chip, vol. 5, pp. 492-500, 2005
- [Mills07] C.A. Mills, E. Martinez, A. Errachid, E. Engel, M. Funes, C. Moormann, T. Wahlbrink, G. Gomila, J. Planell, J. Samitier, *Nanoembossed polymer substrates for biomedical surface interaction studies*, J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 7, no. 12, pp. 4588-4594, 2007
- [MINAM08] *Micro- and nanomanufacturing strategic research agenda*, The European Technology Platform for Micro and Nano Manufacturing (MINAM), 2008; Website: [www.minamwebportal.eu](http://www.minamwebportal.eu)
- [NanMak] Handbuch *NanoMaker*, Interface Ltd.; Website: <http://www.nanomaker.ru>
- [NEXUS05] *NEXUS Market Analysis for MEMS and Microsystems III, 2005-2009*, The NEXUS Association, 2005; Website: <http://nexus-mems.com>
- [OssHer06] T.A. Osswald, J.P. Hernandez-Ortiz, *Polymer processing*, Hanser, München, 2006
- [Park04] S. Park, H. Schiff, C. Padeste, B. Schnyder, R. Kötz, J. Gobrecht, *Anti-adhesive layers on nickel stamps for nanoimprint lithography*, Microelectronic Engineering, vol. 73-74, pp. 196-201, 2004
- [Pepin02] A. Pepin, P. Youinou, V. Studer, A. Lebib, Y. Chen, *Nanoimprint lithography for the fabrication of DNA electrophoresis chips*, Microelectronic Engineering, vol. 61-62, pp. 927-932, 2002
- [Perry06] J.L. Perry, S.G. Kandlikar, *Review on fabrication of nanochannels for single phase liquid flow*, Microfluid. Nanofluid., vol. 2, pp. 185-193, 2006
- [Pete82] K.E. Petersen, *Silicon as a mechanical material*, Proceedings of the IEEE, vol. 70, no. 5, pp. 420-457, 1982

- [Pfle07] W. Pfleging, R. Adamietz, H.J. Brückner, M. Bruns, A. Welle, *Laser-assisted modification of polymers for microfluidic, microoptics and cell culture applications*, Proc. of SPIE, vol. 6459, pp. 645907-1 - 645907-12, 2007
- [Plum00] J.D. Plummer, M. Deal, P.B. Griffin, *Silicon VLSI technology*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2000
- [Pozz06] A. Pozzato, S.D. Zilio, G. Fois, D. Vendramin, G. Mistura, M. Belotti, Y. Chen, M. Natali, *Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography*, Microelectronic Engineering, vol. 8, pp. 884-888, 2006
- [Rein09] M. Reinhardt, A. Schleunitz, R. Truckenmüller, S. Bartels, E. Gottwald, V. Saile, S. Giselbrecht, *Mikrostrukturierte Polymerfolien mit integrierter Nanotopographie als Zell-Interface*, 1. GMM Workshop Mikro-Nano-Integration, Seeheim, 12.-13. März, 2009
- [Rött02] O. Rötting, W. Röpke, H. Becker, C. Gärtner, *Polymer microfabrication technologies*, Microsyst. Technol., vol. 8, pp. 32-36, 2002
- [Sche01] H.-C. Scheer, H. Schulz, *A contribution to the flow behaviour of thin films during hot embossing lithography*, Microelectronic Engineering, vol. 56, pp. 311-332, 2001
- [Schi05] H. Schiff S. Saxer, S. Park, C. Padeste, U. Pieves, J. Gobrecht, *Controlled co-evaporation of silane for nanoimprint stamps*, Nanotechnology, vol. 16, pp. S171-S175, 2005
- [Schi08] H. Schiff, *Nanoimprint lithography: an old story in modern times? A review*, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 26, no. 2, pp. 458-480, 2008
- [Schleu07] A. Schleunitz, J. Kouba, D. Schondelmaier, B. Löchel, *Functional polymer structures at the micro and nanometer level fabricated with silicon stamps and nanoimprint technique*, Proceedings of the 33rd International Conference on Micro- and Nano- Engineering (MNE 2007), pp. 657-658, Copenhagen, Denmark, September 23-26, 2007
- [Schleu08] A. Schleunitz, E. Piechotka, F. Reuther, M. Lörger, B. Löchel, *Initiating a supplier alliance for nanoimprint lithography (NIL) and nanoembossing*, Proceedings of the 13th International Commercialization of Micro and Nano Systems Conference (COMS2008), Abstracts & Papers CD, Puerto Vallarta, Mexico, August 31 - September 4, 2008



- [Schu05] H. Schulz, M. Wissen, N. Bogdanski, H.-C. Scheer, K. Mattes, Ch. Friedrich, *Choice of the molecular weight of an imprint polymer for hot embossing lithography*, Microelectronic Engineering, vol. 78-79, pp. 625-632, 2005
- [Schu06] H. Schulz, M. Wissen, N. Bogdanski, H.-C. Scheer, K. Mattes, Ch. Friedrich, *Impact of the molecular weight of polymers and shear rate effects for nanoimprint lithography*, Microelectronic Engineering, vol. 83, pp. 259-280, 2006
- [Shi07] J. Shi, C. Peroz, G. Velve Casquillas, A. Pepin, M. Belotti, L.P. Xu, D. Peyrade, Y. Chen, *Fabrication of surface functionalization of high aspect ratio plastic nanostructures*, Microelectronic Engineering, vol. 84, pp. 1724-1728, 2007
- [Soto03a] C.M. Sotomayer Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A.P. Kam, C. Clavijo Cedeno, T. Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiesel, G. Gruetzner, M.V. Maximov, B. Heidari, *Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach*, Materials Science and Engineering C, vol. 23, pp. 23-31. 2003
- [Soto03b] C.M. Sotomayer Torres, *Alternative lithography - unleashing the potential of nanotechnology*, Kluwer Academics, New York, 2003
- [Stud02] V. Studer, A. Pepin, Y. Chen, *Nanoembossing of thermoplastic polymers for microfluidic applications*, Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 19, pp. 3614-3616, 2002
- [Tan98] H. Tana, A. Gilbertson, S.Y. Chou, *Roller nanoimprint lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 16, no. 6, pp. 3926-3928, 1998
- [Tege04] J.O. Tegenfeld, C. Prinz, H. Cao, R.L. Huang, R.H. Austin, S.Y. Chou, E.C. Cox, J.C. Sturm, *Micro- and nanofluidics for DNA analysis*, Anal. Bioanal. Chem., vol. 378, pp. 1678-1692, 2004
- [Teix03] A.I. Teixeira, G.A. Abrams, P.J. Bertics, C.J. Murphy, P.F. Nealey, *Epithelial contact guidance on well-defined micro- and nanostructured substrates*, Journal of Cell Science, vol. 116, pp. 1881-1892, 2003
- [Tham08] L.H. Thampdrup, A. Klukowska, A. Kristensen, *Stretching DNA in polymer nanochannels fabricated by thermal imprint in PMMA*, Nanotechnology, vol. 19, no. 12, pp. 125301, 2008

- [Tipt92] M.C. Tipton, M.A. Hanratty, *Deep UV lithography for 64 Megabit DRAM applications*, Microelectronic Engineering, vol. 17, pp. 47-58, 1992
- [Truc02] R. Truckenmüller, Z. Rummeler, T. Schaller, W.K. Schomburg, *Low-cost thermoforming of micro fluidic analysis chips*, J. Micromech. Microeng., vol. 12, pp. 375-379, 2002
- [Truc03] R. Truckenmüller, *Herstellung von dreidimensionalen Mikrostrukturen aus Polymermembranen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2003
- [Truc08] R. Truckenmüller, S. Giselsbrecht, C. van Blitterswijk, N. Dambrowsky, E. Gottwald, T. Mappes, A. Rolletschek, V. Saile, C. Trautmann, K.-F. Weibezahn, A. Welle, *Flexible fluidic microchips based on thermoformed and locally modified thin polymer films*, Lab on a Chip (LOC), vol. 8, pp. 1570-1579, 2008
- [Trus06] V.N. Truskett, M.P.C. Watts, *Trends in imprint lithography for biological applications*, TRENDS in Biotechnology, vol. 24, no. 7, pp. 312-317, 2006
- [Wern08] M. Werner, L.G. John, *Nanomaterials and micro-nano integration: the future of micro systems technologies?*, International magazine on smart systems technology (mst-news), no. 3, pp. 4-6, 2008
- [White08] F.M. White, *Fluid mechanics*, McGraw-Hill, New York, 2008
- [Worg03] M. Worgull, *Analyse des Mikro-Heißprägeverfahrens*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2003
- [Yeom05] J. Yeom, Y. Wu, J.C. Selby, M.A. Shannon, *Maximum achievable ratio in deep reactive ion etching of silicon due to aspect ratio dependent transport and the microloading effect*, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 23, no. 6, pp. 2319-2329, 2005
- [Zhu07] X. Zhu, G. Liu, Y. Guo, Y. Tian, *Study of PMMA thermal bonding*, Microsyst. Technol., vol. 13, pp. 403-407, 2007

# Veröffentlichungen

A. Schleunitz, J. Kouba, D. Schondelmaier, B. Loechel, *Herstellung von polymeren Permanentstrukturen durch Nanoimprint*, GMM-Workshop Technologien und Werkstoffe der Mikro- und Nanosystemtechnik, Karlsruhe, Germany, May 7-8, pp. 207-212, 2007

J. Kouba, D. Schondelmaier, I. Rudolph, A. Walter, A. Schleunitz, G. Ropers, A. Mai, B. Loechel, *Formwerkzeuge für Anwendungen von Mikro bis Nano*, GMM-Workshop Technologien und Werkstoffe der Mikro- und Nanosystemtechnik, Karlsruhe, Germany, May 7-8, pp. 111-115, 2007

A. Schleunitz, J. Kouba, D. Schondelmaier, B. Loechel, *Functional Polymer Structures at the Micro- and Nanometer Level Fabricated with Silicon Stamps and Nanoimprint Technique*, 33rd International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE 2007), Copenhagen, Denmark, September 23-26, pp. 657-658, 2007

A. Schleunitz, J. Kouba, I. Rudolph, D. Schondelmaier, B. Loechel, *Galvanische Abformung von mikro- und nanostrukturiertem Silizium für die Herstellung metallischer Formwerkzeuge*, Mikrosystemtechnik Kongress 2007, Dresden, Germany, October 15-17, pp. 561-564, 2007

J. Kouba, O. Mertsch, A. Schleunitz, A. Walter, *Mikro- und Nanofluidsystem zur dynamischen Strukturanalyse von linearen Makromolekülen und Anwendungen davon*, Deutsches Patent: DE102007027414B3, 22.01.2009

M. Reinhardt, A. Schleunitz, R. Truckenmueller, S. Bartels, E. Gottwald, V. Saile, S. Giselbrecht, *Mikrostrukturierte Polymerfolien mit integrierter Nanotopographie als Zell-Interface*, GMM Workshop Mikro- Nano- Integration, Seeheim-Jugenheim, Germany, March 12-13, 2009

S. Giselbrecht, M. Reinhardt, A. Schleunitz, E. Gottwald, R. Truckenmueller, *Microstructured Cell Culture Chips With Integrated Nanotopography*, 5th International Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology (MMB 2009), Québec City, Canada, April 1-3, 2009

A. Schleunitz, T. Senn, P. Datta, J. Goettert, S. Giselbrecht, M. Reinhardt, B. Loechel, *Nanoprägen in Polymerfolien als Fertigungsverfahren für fluidische Mikro-Nano-Systeme*, Mikrosystemtechnik Kongress 2009, Berlin, Germany, October 12-14, 2009

*Halleluja ... Das is'n Ding!*

Clark Griswold