

Zwei-Photonen-Lithografie zur Herstellung optofluidischer Systeme

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

an der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M.Eng. Carsten Eschenbaum
geb. in Zweibrücken

Tag der mündlichen Prüfung: 4.2.2016

Hauptreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer
Korreferent: Prof. Dr. Jan G. Korvink



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz (CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

Publikationsliste

Publikationen in referierten Zeitschriften

- M. Petzoldt, **C. Eschenbaum**, S. T. Schwaebel, K. Broedner, U. Lemmer, M. Hamburger, U. H. F. Bunz A Biphasic Mercury-Ion Sensor: Exploiting Microfluidics to Make Simple Anilines Competitive Ligands, *Chemistry – A European Journal* 21, 14297-14300 (2015)
- **C. Eschenbaum**, D. Großmann, K. Dopf, S. Kettlitz, T. Bocksrocker, S. Valouch, U. Lemmer, Hybrid lithography: Combining UV-exposure and two photon direct laser writing, *Opt. Express* 21, 29921-29926 (2013)
- T. Bocksrocker, N. Hülsmann, **C. Eschenbaum**, A. Pargner, S. Höfle, F. Maier-Flaig, U. Lemmer, Highly efficient fully flexible indium tin oxide free organic light emitting diodes fabricated directly on barrier-foil, *Thin Solid Films* 542, 306 - 309 (2013)
- T. Bocksrocker, J. Hoffmann, **C. Eschenbaum**, A. Pargner, J. Preinfalk, F. Maier-Flaig, U. Lemmer, Micro-spherically textured organic light emitting diodes: A simple way towards highly increased light extraction, *Organic Electronics* 14, 396-401 (2013)
- S. Valouch, H. Sieber, S. W. Kettlitz, **C. Eschenbaum**, U. Hollenbach, U. Lemmer, Direct fabrication of PDMS waveguides via low-cost DUV irradiation for optical sensing, *Opt. Express* 20, 28855-28861 (2012)
- T. Bocksrocker, J. B. Preinfalk, J. Asche-Tauscher, A. Pargner, **C. Eschenbaum**, F. Maier-Flaig, U. Lemmer, White organic light emitting diodes with enhanced internal and external outcoupling for ultra-efficient light extraction and Lambertian emission, *Opt. Express* 20, A932-A940 (2012)

- T. Bocksrocker, F. Maier-Flaig, **C. Eschenbaum**, U. Lemmer, Efficient waveguide mode extraction in white organic light emitting diodes using ITO-anodes with integrated MgF₂-columns, *Opt. Express* 20, 6170-6174 (2012)
- T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, M. B. Christiansen, C. Van-nahme, **C. Eschenbaum**, S. Klinkhammer, T. Beck, J. Fuchs, G. U. Nienhaus, U. Lemmer, A. Kristensen, T. Mappes, H. Kalt, Lasing in dye-doped high-Q conical polymeric microcavities, *Proc. of SPIE* 7913, 79130Y (2011)
- T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, M. B. Christiansen, C. Van-nahme, **C. Eschenbaum**, S. Klinkhammer, T. Beck, J. Fuchs, G. U. Nienhaus, U. Lemmer, A. Kristensen, T. Mappes, H. Kalt, Low-threshold conical microcavity dye lasers, *Applied Physics Letters* 97, 063304 (2010)

Konferenzbeiträge

- N. Bolse, G. Chouikh, M. Sellner, **C. Eschenbaum**, U. Lemmer, Temperature-control for optical vapor sensors based on photoluminescence quenching, *Advanced Photonics 2015, SeT2D.6 Optical Society of America* (2015)
- N. Bolse, M. Schend, L. Bell, **C. Eschenbaum**, U. Lemmer, An embedded system for the evaluation of ultra-sensitive optical sensor arrays based on photoluminescence quenching, *16th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses*, Dijon (2015)
- **C. Eschenbaum**, U. Lemmer, Reduced voxel size in two-photon direct laser writing by double exposure, *SPIE Advanced Lithography, San Jose, California* (2015)
- S. Valouch, **C. Eschenbaum**, S. Kettlitz, C. Hönes, U. Lemmer, Microoptical coupling of organic photodiodes, *115. DGaO Tagung, Karlsruhe* (2014)
- T. Bocksrocker, **C. Eschenbaum**, J. B. Preinfalk, J. Hoffmann, J. Asche-Tauscher, F. Maier-Flaig, U. Lemmer, Novel nano- and micro-textures for highly efficient outcoupling in white organic light emitting diodes, *OSA Renewable Energy and the Environment Optics*

and Photonics Congress, Solid-State and Organic Lighting (SOLED), Eindhoven, Netherlands (2012)

- F. Nickel, **C. Eschenbaum**, T. Rickelhoff, A. Colsmann und U. Lemmer, Solution Processed and Laser Structured Silver Electrodes for Organic Solar Cells, LOPE-C (2012)
- **C. Eschenbaum**, T. Woggon, U. Lemmer, High Speed Fabrication of Toroidal Micro-Ring Resonators by Two Photon Direct Laser Writing Nonlinear Photonics (paper NThB8), OSA Technical Digest (CD), Optical Society of America (2010)

Poster

- T. Rödlmeier, **C. Eschenbaum**, R. Eckstein, H. Döringer, S. Valouch, G. Hernandez-Sosa und U. Lemmer, Rolle zu Rolle geprägte Mikrofluidik-Chips und vollständig gedruckten Fotosensoren, MikroSystemTechnik Kongress, Karlsruhe (2015)
- A. Habermehl, R. Eckstein, F. König, X. Liu, **C. Eschenbaum**, U. Lemmer, SERS-Substrate zur Integration in mikrofluidische Sensorensysteme, MikroSystemTechnik Kongress, Karlsruhe (2015)
- N. Bolse, G. Chouikh, M. Sellner, **C. Eschenbaum**, U. Lemmer, Temperaturstabilisierung für Phosphoreszenz-Quenching-Sensoren zur Sauerstoffdetektion, MikroSystemTechnik Kongress, Karlsruhe (2015)
- **C. Eschenbaum** und U. Lemmer, Integration von dreidimensionalen Strukturen in mikrofluidische Systeme, MikroSystemTechnik Kongress, Karlsruhe (2015)

Betreute studentische Arbeiten

- Johannes Pankert, „Entwicklung eines modularen Messsystems für mikrofluidische Messungen“, Bachelorarbeit 2015
- Katrin Haulitschke, „Entwicklung und Aufbau eines mikrofluidischen Systems zur Partikeldetektion“, Masterarbeit 2014
- Sina Anna-Maria Brenner, „Entwicklung und Aufbau eines kompakten Infrarotsystems zur Detektion von Gefahrstoffen“, Masterarbeit 2014
- Nico Bolse, „Untersuchung zur Lumineszenzlöschung für die optische Sensorik“, Masterarbeit 2013
- Marina Högerle, „Materialuntersuchungen für optische Fluoreszenz-Quenching-Sensoren“, Bachelorarbeit 2013
- Anton Paule, „Aufbau eines Hybrid-Lithografiesystems durch Kombination von UV-Lithografie und Zwei-Photonen-Polymerisation“, Bachelorarbeit 2013
- Christian Blauth, „Herstellung optischer IR Antennen mit Direct Laser Writing“, Bachelorarbeit 2012
- Daniel Großmann, „Zwei-Photonen-Polymerisation mittels optischer Antennen“, Bachelorarbeit 2011

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste	v
1. Einleitung	5
1.1. Motivation	6
1.2. Gliederung	7
2. Grundlagen	9
2.1. Mikrofluidik	10
2.1.1. Innere Reibung	10
2.1.2. Navier-Stokes-Gleichungen	11
2.1.3. Randbedingungen	12
2.1.4. Reynolds Zahl	12
2.1.5. Folgerungen für mikrofluidische Anwendungen	13
2.2. Brechung und Totalreflexion	15
2.3. Auflösungsvermögen und Strukturgröße	18
2.4. Multi-Photonen-Polymerisation	20
2.4.1. Strukturgröße der Zwei-Photonen-Polymerisation	21
2.5. Optische Antennen	27
3. Prozesse und Methoden	31
3.1. Fotolithografie	32
3.1.1. Grautonlithografie	32
3.2. Fotolack: SU-8	35
3.2.1. Prozessierung	35
3.3. Abformung	41
3.3.1. Formgießen	41
3.3.2. NIL	43

4. Zwei-Photonen-Polymerisation	47
4.1. Aufbau	48
4.1.1. Einbau der Probe	50
4.1.2. Ausrichten der Probe	50
4.2. Belichtungsstrategie	52
4.2.1. Prozesszeit	54
4.3. Programmerstellung	55
4.4. Voxeldosimetrie	59
5. Herstellung großflächiger Strukturen durch 2PP und Hybrid-Lithografie	63
5.1. Herstellung großflächiger Strukturen	64
5.2. Anpassung der Dosis	65
5.3. Hybrid-Lithografie	69
5.3.1. Ausrichtung der Zwei-Photonen-Polymerisation . .	70
5.3.2. Anwendungen der Hybrid-Lithografie	75
5.3.2.1. Partikel im Kanal	75
5.3.2.2. Auskoppelspiegel	79
5.4. Zusammenfassung	81
6. Doppelbelichtung	83
6.1. Limitierung der Voxelgröße	84
6.2. Stand der Technik	85
6.3. Polymerisationsschwelle	87
6.4. Theoretische Beschreibung der Doppelbelichtung	89
6.4.1. Dosis der 2PP	91
6.4.2. Simulation der Doppelbelichtung	95
6.4.3. Experimentelle Überprüfung der Doppelbelichtung	100
6.5. Zusammenfassung	103
7. 2PP mit optischen Antennen	105
7.1. Optische Antennen	106
7.1.1. Bestimmung der Anregungsleistung	107
7.1.2. Dotierung mit Emittern	109
7.1.3. 2PP mit optischen Antennen	111
7.2. Zusammenfassung	117
8. Zusammenfassung und Ausblick	119

I. Anhang	123
8.1. Prozessparameter SU-8 2050	125
8.2. Prozessparameter SU-8 2000.1 und 2005	126
8.3. Prozessparameter Hybridlithografie	127
Abbildungsverzeichnis	129
Tabellenverzeichnis	137
Literaturverzeichnis	139

1. Einleitung

Die Lithografie ist die entscheidende Technologie zur Herstellung von mikro- und nanostrukturierten Bauteilen. Dabei wird durch eine Belichtung das Abbild einer Maske in einen fotoempfindlichen Lack übertragen. Die Strukturerstellung in der Halbleiterindustrie erfolgt fast ausschließlich mithilfe der Lithografie, sowohl bei der Herstellung von integrierten Schaltungen als auch für mikroelektromechanische Systeme (MEMS). Die Chipgröße zu verkleinern und gleichzeitig ihre Leistungsfähigkeit zu steigern ist die Triebfeder, bei der Entwicklung hin zu immer kleineren Strukturen. So ist in der Mikroelektronik für 2016 die Einführung von Prozessoren geplant, deren kleinste Strukturgröße 10 nm beträgt. Trotz des technologischen Fortschritts können mit diesen Verfahren nur zweidimensionale Strukturen erzeugt werden.

Nicht zuletzt die Entwicklungen in der Mikroelektronik und die Fortschritte bei der Herstellung von mikroelektromechanischen Systemen führten haben die Weiterentwicklung in der Mikrofluidik beeinflusst [1]. So wurde die Herstellung der ersten mikroskaligen Fluidsysteme durch den Fortschritt der Fotolithografie ermöglicht [2]. Bestanden die ersten Systeme noch aus Silizium und Glas, so rücken heutzutage Polymere immer mehr in den Fokus. Der Markt für Mikrofluidik wuchs in den letzten Jahrzehnten bis ins Jahr 2015 auf ca. 3,2 Mrd. €. Aufgrund der steigenden Zahl von Anwendungen wird ein Wachstum auf bis zu 7,5 Mrd € in 2020 (Quelle: www.acutemarketreports.com) prognostiziert.

1.1. Motivation

Die Entwicklung von dreidimensionalen Strukturierungsverfahren eröffnet völlig neue Funktionalitäten und Anwendungen für mikro- und nanostrukturierte Bauteile. Das direkte Laserschreiben (engl.: direct laser writing, DLW) mittels Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) ermöglicht es diese Systeme herzustellen [3, 4]. Diese finden ihre Anwendungen in der Photonik [5–7], der Biomedizintechnik [8] und in der Mikrofluidik [9]. Das Ziel ein Verfahren zu entwickeln, welches die Möglichkeit bietet makroskopische Strukturen zu generieren und gleichzeitig Strukturen auf atomarer Ebene zu erzeugen ist in diesem Fall die treibende Kraft.

Motivation der Arbeit war es die 2PP für die Herstellung von optofluidischen Systemen zu optimieren. Die 2PP ist prinzipiell geeignet mikrofluidi-

sche Systeme komplett zu belichten, allerdings bestehen neben der relativ langen Belichtungszeit noch weitere Einschränkungen. Im Rahmen der Arbeit sollte ein Verfahren entwickelt werden, welches es ermöglicht mit geringem Zeitaufwand großflächige Strukturen zu erzeugen. Darüber hinaus noch die Möglichkeit bietet dreidimensionale Strukturen zu integrieren. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Optimierung der kleinsten Strukturgröße. Trotz der theoretisch “unbegrenzten” Auflösung unterliegt die 2PP bestimmten technischen Einschränkungen, sodass die Auflösung auf ca. 100 nm limitiert ist.

Optische Antennen eignen sich hervorragend um Wechselwirkungen im nur wenigen Nanometer großen Antennenspalt zu untersuchen. Das geringe Wechselwirkungsvolumen in Kombination mit großen Feldverstärkung ermöglicht die Verwendung optischer Antennen als Biosensoren. Diese könnten zukünftig als Sensorelement in mikrofluidischen Systemen dienen. Ziel war es, die 2PP für die gezielte Funktionalisierung der optischen Antennen nutzbar zu machen. Hier besteht die Herausforderung darin den nur wenigen Nanometer großen Spalt der Antenne zu lokalisieren, um diesen mithilfe der 2PP zu strukturieren.

1.2. Gliederung

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der Zwei-Photonen-Polymerisation zur Herstellung optofluidischer Systeme und wurde am Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt. Die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Arbeit dienen, werden im Kapitel 2 erklärt. Das 3. Kapitel befasst sich mit den technologischen Grundlagen der Fotolithografie. Im speziellen in Kapitel 4 wird hier das Verfahren der Zwei-Photonen-Polymerisation beschrieben. Aufbauend auf diesem Verfahren wurden die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Verfahren entwickelt.

Im 5. Kapitel wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren der Hybrid-Lithografie vorgestellt. Dabei handelt es sich um eine Methode zur Kombination von UV-Lithographie und Zwei-Photonen-Polymerisation. Hier wird in einem ersten Schritt ein mit Farbstoff dotierter Fotolack verwendet, sodass die Fluoreszenz des Farbstoffs in weiteren Schritten für das Ausrichten der 2PP genutzt werden kann. Mithilfe dieser Methode wird

die Integration von mikrooptischen Elementen in einem mikrofluidischen Chip gezeigt.

In Kapitel 6 wird eine Methode zur Verbesserung der Auflösung für die Zwei-Photonen-Polymerisation vorgestellt. Dabei wird der Fotolack doppelt belichtet, wobei die einzelnen Belichtungsschritte lateral versetzt werden. Dadurch konnte die Voxelgröße im Vergleich zur einfachen Belichtung deutlich reduziert werden.

Die Verwendung von optischen Antennen für die 2PP, wird in Kapitel 7 beschrieben. Das hier vorgestellte Verfahren nutzt das Resonanzverhalten optischer Antennen zur Polymerisation. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Weiter wird ein Ausblick gegeben, wie die Ergebnisse zukünftig für die Herstellung von optofluidischen Systemen genutzt werden.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die Auslegung von mikrofluidischen Systemen beschrieben. Des Weiteren wird das Auflösungsvermögen optischer Systeme erläutert, da dieses für das verwendete lithografische Verfahren wichtig ist. Darauf aufbauend wird die Strukturgröße des Herstellungsverfahrens genauer betrachtet, wobei der Prozess der Zwei-Photonen-Polymerisation eine entscheidende Rolle spielt.

2.1. Mikrofluidik

Die Mikrofluidik beschäftigt sich mit dem Verhalten von Flüssigkeiten in mikroskaligen Volumina. Die Beschreibung der Bewegung von Flüssigkeiten beschäftigte schon Leonardo da Vinci 1510, als er die Turbulenzen in Wasser beobachtete¹. Später definierte Sir Isaac Newton den Begriff der Viskosität² für Flüssigkeiten, deren Schergeschwindigkeit proportional zur Scherspannung ist. Diese sind heute als Newtonsche Fluide bekannt. Die Herstellung der ersten mikroskaligen Fluidsysteme wurde durch den Fortschritt der Fotolithografie ermöglicht[2]. So wurde ein miniaturisiertes Gasanalyse-System aus Silizium demonstriert. Heute finden mikrofluidische Systeme ihre Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen[10, 11].

2.1.1. Innere Reibung

Eine Flüssigkeit hat ein bestimmtes Volumen aber keine feste Form. Die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung einer Flüssigkeit sind deren Dichte ρ und Viskosität η . Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit einer Flüssigkeit. Diese wird hervorgerufen durch die Reibungskräfte, wenn Molekülschichten gegeneinander geschert werden. In Abbildung 2.1 ist eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten der Fläche A im Abstand z gezeigt.

$$F = \eta A \frac{dv}{dz} \quad (2.1)$$

Bewegt sich eine Platte mit konstanter Geschwindigkeit v , so ist aufgrund der Viskosität eine Kraft notwendig, um der inneren Reibung entgegenzuwirken, sodass die Geschwindigkeit konstant bleibt. In der Flüssigkeit bildet sich dann ein entsprechender Geschwindigkeitsgradient aus. Für Newtonsche Flüssigkeiten wie z. B. Wasser besteht zwischen der Kraft und der Geschwindigkeit ein linearer Zusammenhang. Für nicht Newtonsche Flüssigkeiten ist die Viskosität eine Funktion des Geschwindigkeitsgradienten.

¹[<http://universalleonardo.org/trail.php?trail=346&work=336> und <http://universalleonardo.org/trail.php?trail=541&work=477>]

²[Isaac Newton's *Philosophiae naturalis principia mathematica* / the 3d ed., with variant readings, Herausgeber Alexandre Koyré, I. Bernard Cohen (unter Mithilfe von Anne Whitman). (Facsimile of the ed.) 1726 – Cambridge – Mass. : Harvard University Press, und Cambridge: Cambridge University Press, 1972. – ISBN 0-674-66475-2]

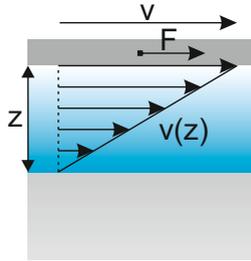


Abbildung 2.1.: Innere Reibung verursacht einen Geschwindigkeitsgradienten beim Bewegen der Platten.

2.1.2. Navier-Stokes-Gleichungen

Claude Louis Marie Henri Navier und George Gabriel Stokes formulierten unabhängig voneinander den Impulserhaltungssatz für Newtonsche Flüssigkeiten. Zusammen mit dem Massenerhaltungssatz und dem Energieerhaltungssatz bilden diese die Navier-Stokes-Gleichungen. Mithilfe dieser Gleichung kann die zeitabhängige Bewegung eines Fluids an jedem Ort in einem Strömungsfeld berechnet werden.

$$\underbrace{\rho \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t}}_{1.} + \underbrace{\rho (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V}}_{2.} = \underbrace{-\nabla p}_{3.} + \underbrace{\eta \nabla^2 \mathbf{V}}_{4.} + \underbrace{\rho \mathbf{g}}_{5.} \quad (2.2)$$

Dabei ist p der Druck, t die Zeit und g die Erdbeschleunigung. Der erste Term der Gleichung 2.2 ist die zeitliche Änderung des Geschwindigkeitsfeldes \mathbf{V} . Der zweite Term beschreibt die zeitliche Änderung des Geschwindigkeitsfeldes aufgrund der Konvektion. Der dritte und vierte Term beschreibt die Beschleunigung. Diese wirkt dem Druck, der durch das Pumpen ausgeübt wird, sowie der inneren Reibung entgegen. Der fünfte Term gibt den Einfluss der Erdbeschleunigung wieder. Abhängig von der Art der Strömung und den Eigenschaften des Fluids können einzelne Terme der Gleichung 2.2 vernachlässigt werden [12].

2.1.3. Randbedingungen

An der Grenzfläche zwischen Festkörper und Fluid führen deren Eigenschaften zur Haftung des Fluids an der Grenzfläche. Dies folgt direkt aus den Überlegungen zur inneren Reibung. Abbildung 2.2 zeigt die unterschiedlichen Arten der Haftung an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Fluid. Bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts konnte gezeigt werden, dass diese Annahme der Haftung eine gute Übereinstimmung mit der Praxis zeigt[13–15]. Die immer kleiner werdenden Strukturgrößen in der Mikrofluidik und speziell in der Nanofluidik erfordern die Einbeziehung von unterschiedlichen Oberflächeneffekten wie z. B. die Oberflächenspannung[16–18]. Diese beeinflussen die Haftung an der Grenzfläche, sodass es zur partiellen Haftung kommt.

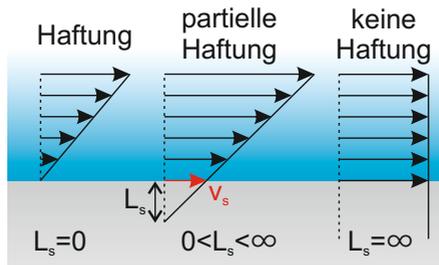


Abbildung 2.2.: Haftung an der Grenzfläche zwischen einem Fluid und einem Festkörper

Dabei ist die Schlupflänge L_s definiert als der Abstand, bei dem die Geschwindigkeit hinter der Grenzfläche zu null werden würde[19].

2.1.4. Reynolds Zahl

Ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung zwischen laminarer und turbulenter Strömung stellt die Reynolds-Zahl Re dar[20, 21]. Diese hängt von der Viskosität und der Dichte des Fluids ab. Des Weiteren ist sie

von der Geschwindigkeit v des Fluids und der Länge l des umflossenen Objekts bzw. des durchflossenen Rohres abhängig.

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (2.3)$$

Die Reynolds-Zahl kann als das Verhältnis von Scherkräften betrachtet werden, die durch Turbulenzen und Viskosität auftreten. Alternativ drückt sie das Verhältnis von Kräften aus, die auf Konvektion und Diffusion beruhen. Dominiert die Viskosität das Verhalten eines Fluids, entspricht dies einer kleinen Reynolds-Zahl, so entsteht eine laminare Strömung. Dementsprechend ist ein Mischen von Flüssigkeiten hauptsächlich von der Diffusion bestimmt. Für die Reynolds-Zahl gilt im Fall der laminaren Strömung also $Re \lll 1$. Beim Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung ist die Reynolds-Zahl $Re \simeq 1$ [10, 20][10, 20].

2.1.5. Folgerungen für mikrofluidische Anwendungen

Zur Berechnung der Geschwindigkeit eines Fluids in einem Kanal muss dessen Reynolds-Zahl berechnet werden. Für mikroskalige Kanäle ist die Reynolds-Zahl $Re \lll 1$ und im Kanal herrscht eine laminare Strömung. Für den stationären Fall lässt sich die Navier-Stokes-Gleichung (Gleichung: 2.2) entsprechend vereinfachen:

- Im stationären Zustand verschwindet der zeitabhängige Beitrag des ersten Terms aus Gl.:2.2.
- Aufgrund der laminaren Strömung kann der zweite Term vernachlässigt werden, weil hier keine Konvektion stattfindet.
- Zusätzlich kann der fünfte Term ebenfalls vernachlässigt werden, da die Kapillarkräfte über die Gewichtskraft dominieren.

Somit gilt die zeitunabhängige Navier-Stokes Gleichung für die laminare Strömung:

$$\nabla p = \eta \nabla^2 \mathbf{V} \quad (2.4)$$

In einem Rohr, mit dem Radius R und der Länge l , mit kleiner Reynolds-Zahl herrscht eine laminare Strömung (Abb.:2.3 a). Für die Lösung der vereinfachten Navier-Stokes-Gleichung gilt für die Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes in Zylinderkoordinaten $v_z = f(r)$ und $v_r = v_\theta = 0$. Dementsprechend kann die Differentialgleichung vereinfacht werden.

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right] \quad (2.5)$$

Für die Lösung wird $v_z(R) = 0$ als Randbedingung angenommen. Dies entspricht der Haftungsbedingung an der Kanalwand. Es ergibt sich:

$$v_z(r) = -\frac{1}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial z} (r^2 - R^2) \quad (2.6)$$

In Abbildung 2.3 b ist die Geschwindigkeit $v_z(r)$ in einem Kanal mit dem Radius R dargestellt. Für die Änderung des Drucks entlang des Rohres gilt:

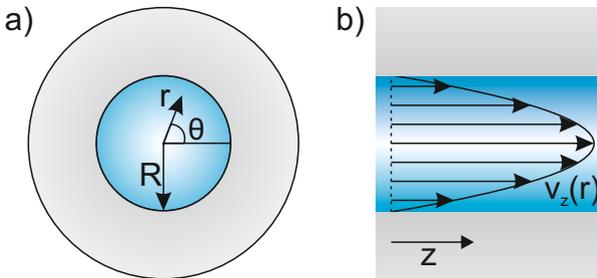


Abbildung 2.3.: a) Querschnitt eines Rohres mit laminarer Strömung und dem Radius R , b) Geschwindigkeit in einem Rohr mit dem Radius R und laminarer Strömung.

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{8Q\eta}{\pi R^4} \quad (2.7)$$

Wobei Q die Flussrate ist. Durch Integration von Gleichung 2.6 folgt das Gesetz von Hagen-Poiseuille.

$$v = -\frac{R^2 \Delta p}{8\eta l} \quad (2.8)$$

Anstelle der Flussrate wurde die durchschnittliche Geschwindigkeit $v = Q/\pi R^2$ verwendet. Der Druckabfall entlang eines Rohres ist dementsprechend proportional zu $\frac{1}{R^2}$. Die Flussrate in einem solchen Rohr skaliert mit der vierten Potenz des Radius R . Die Geschwindigkeit des Fluids $v_z(r)$ ist in der Mitte des Rohres maximal und verringert sich proportional zu R^2 , bis sie an der Wand verschwindet. Die Skalierung der Geschwindigkeit, der Flussrate und des Druckabfalls sind für die Auslegung mikrofluidischer Systeme von großer Bedeutung.

2.2. Brechung und Totalreflexion

In der geometrischen Optik wird die Fortpflanzung von Licht durch Strahlen beschrieben, dabei handelt es sich um ein anschauliches mathematisches Konstrukt ohne physikalische Entsprechung [22]. Die Richtung eines Strahls ist senkrecht zur Wellenfront der elektromagnetischen Welle und entspricht deren Ausbreitungsrichtung. An der Grenzfläche zweier Medien können die unterschiedlichen Effekte mit ausreichender Genauigkeit durch die geometrische Optik beschrieben werden. Der Übergang von Licht in ein Medium mit unterschiedlichem Brechungsindex führt entweder zur Reflexion und Brechung oder zur Totalreflexion. Bei der Brechung erfährt der einfallende Strahl eine Richtungsänderung, welche vom Verhältnis der Brechungsindizes und vom Einfallswinkel θ_i abhängt. Der Winkel des gebrochenen Strahls θ_t kann mithilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes berechnet werden.

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (2.9)$$

Abbildung 2.4 zeigt einen Strahl, der unter einem Winkel von θ_i zum Lot reflektiert und gebrochen wird. Alle diese Strahlen liegen in der Einfallsebene, welche senkrecht zur Grenzfläche steht. Ein Teil des Strahls wird unter $\theta_r = \theta_i$ reflektiert, der Rest wird gemäß Gleichung 2.9 gebrochen.

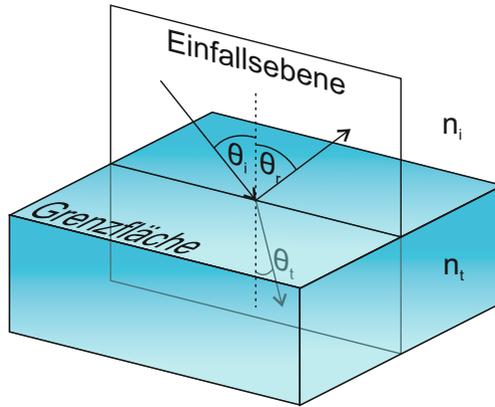


Abbildung 2.4.: An der Grenzfläche wird ein Teil des einfallenden Strahls reflektiert, der Rest wird gebrochen. Dabei liegen alle Strahlen in der Einfallsebene.

Ausgehend von einer ebenen, monochromatisch einfallenden Welle kann mithilfe der Maxwell Gleichungen der Transmissions- und Reflexionskoeffizient berechnet werden. Dazu müssen am Übergang zweier verlustfreier Dielektrika mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 noch folgende Randbedingungen erfüllt sein. Die tangentielle Komponente des E-Feldes muss am Übergang stetig sein. Für die senkrechte Komponente muss das Produkt ϵE auf beiden Seiten der Grenzfläche gleich sein. Analog werden die Komponenten des magnetischen Feldes bestimmt. Für transversal elektrisch (TE) polarisiertes Licht sind die Amplitudenkoeffizienten gegeben durch:

$$r_{TE} = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{TE} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} \quad (2.10)$$

$$t_{TE} = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_{TE} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} \quad (2.11)$$

Dementsprechend gilt für transversal magnetisch (TM) polarisiertes Licht.

$$r_{TM} = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)_{TM} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (2.12)$$

$$t_{TM} = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)_{TM} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (2.13)$$

Durch Linearkombination von TE und TM polarisiertem Licht kann jede beliebige Polarisation beschrieben werden. Unabhängig von der Polarisation kann aus den Amplitudenkoeffizienten (Gleichung 2.10-2.13) der Reflexionsgrad R und die Transmission T berechnet werden.

$$R = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)^2 = r^2 \quad (2.14)$$

$$T = \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)^2 = \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} t^2 \quad (2.15)$$

Trifft Licht aus einem optisch dichteren Medium ($n_1 < n_2$) auf eine Grenzfläche zu einem Medium mit geringerem Brechungsindex, wird der transmittierte Strahl vom Lot weg gebrochen. In dieser Konstellation ist der Winkel θ_t immer größer als der Einfallswinkel θ_i . Ab einem bestimmten Einfallswinkel wird $\theta_t = 90^\circ$, dieser wird als Grenzwinkel θ_C bezeichnet. Für alle Einfallswinkel, die größer als θ_C sind, wird die Reflexion maximal ($R = 1$) und die gesamte einfallende Energie wird reflektiert.

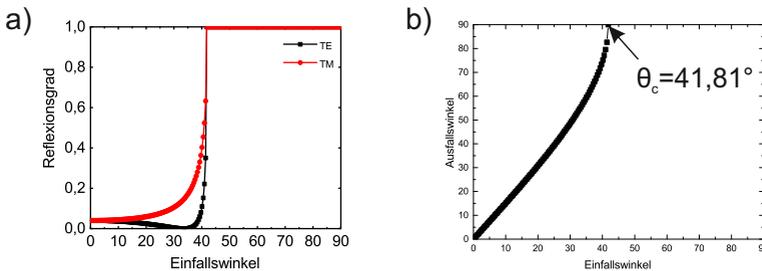


Abbildung 2.5.: a) Einfallswinkel und Ausfallswinkel bei einem Glas-Luft-Übergang ($n_{Glas} = 1,5$ und $n_{Luft} = 1$). b) Der entsprechende Reflexionsgrad für TE und TM polarisierter Licht.

2.3. Auflösungsvermögen und Strukturgröße

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist von entscheidender Bedeutung für die Strukturgröße, da der zur Belichtung verwendete Laserstrahl mithilfe eines Mikroskops auf die Probe fokussiert wird. Durch das optische Auflösungsvermögen wird die Größe des fokussierten Laserstrahls bestimmt, diese wiederum ist entscheidend für die erreichbare Strukturgröße in einem Lithographiesystem.

Ernst Abbe erdachte mehrere Experimente zur Bestimmung der Auflösung von optischen Systemen und veröffentlichte seine Ergebnisse zusammen mit Carl Zeiss 1877. Abbe nutzte dazu eine sogenannte Diffraktionsplatte, auf der unterschiedliche Gitter und Punktmuster eingraviert waren. Wird ein Gitter mit kohärentem Licht beleuchtet, so entstehen durch konstruktive Interferenz verschiedene Beugungsmaxima. Der Winkel θ unter dem die Maxima N -ter Ordnung erscheinen ist abhängig von der Wellenlänge λ und der Gitterkonstante g .

$$g = \frac{N\lambda}{2n \sin \theta} \quad (2.16)$$

In Abbildung 2.6 ist die Abbildung eines Gitters durch eine Linse dargestellt.

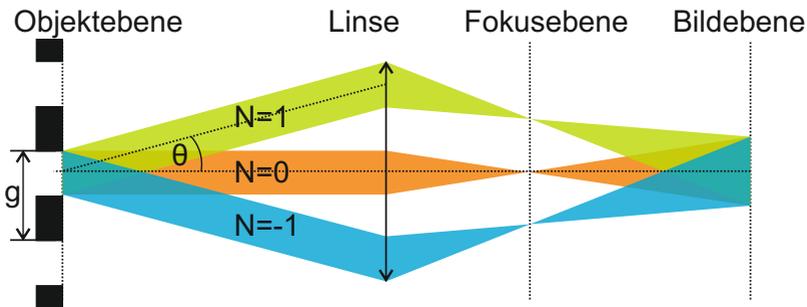


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der Abbildung eines Gitters mit der Gitterkonstanten g durch eine Linse.

gestellt. Die Größe der Linse ist so gewählt, dass das Maximum erster

Ordnung ($N = 1$) gerade noch durch die Linse abgebildet wird. In diesem Fall entspricht der Winkel des Maximums θ genau dem halben Öffnungswinkel der Linse. In einem Medium mit dem Brechungsindex n ist die numerische Apertur NA der Linse somit gegeben durch:

$$NA = n * \sin \theta \quad (2.17)$$

Die Auflösung R der Linse entspricht der Breite einer Gitterlinie $d = g/2$ (bei einem Tastverhältnis von 1:1). Wird das Gitter mit der kleinstmöglichen Gitterperiode gesucht, dessen Maxima erster Ordnung gerade noch von der Linse abgebildet werden, ergibt sich für die Auflösung³:

$$R = d = \frac{\lambda}{2NA} \quad (2.18)$$

Trifft eine ebene Welle auf eine kreisförmige Öffnung, so lässt sich deren Beugungsmuster mithilfe der Fraunhofer-Beugung erklären. Am Rand einer Linse entsteht das gleiche Beugungsmuster.

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{2J_1\left(\frac{\pi D \sin \theta}{\lambda}\right)}{\frac{\pi D \sin \theta}{\lambda}} \right)^2 \quad (2.19)$$

Dabei ist J_1 die Besselfunktion erster Ordnung, D der Durchmesser der Apertur (bzw. der Linse) und λ die Wellenlänge des Lichts. Das erste Minimum der Punktspreizfunktion ist bei $J_1 = 0$, die entspricht dem Radius der Airy-Scheibe. Damit kann der Durchmesser d des durch eine Linse fokussierten Strahls berechnet werden.

$$d = \frac{1,22\lambda}{NA} \quad (2.20)$$

Das kleinste Objekt, das von der Linse noch abgebildet werden kann, hat dementsprechend die Größe d . Gleichzeitig ist dies der kleinste Durchmesser, zu dem ein Lichtstrahl fokussiert werden kann.

³Eine detaillierte Herleitung der Auflösung unter Berücksichtigung der paraxialen Näherung wird von Meinhart und Wereley gegeben [23].

2.4. Multi-Photonen-Polymerisation

Die Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) basiert auf der 1931 von Maria Göppert-Mayer theoretisch beschriebenen simultanen Absorption zweier Lichtquanten, deren Energiesumme größer als die Energielücke des anzuregenden Atoms ist [24]. Dieser Prozess wird nachfolgend als Zwei-Photonen-Absorption (2PA) bezeichnet. Erst durch die Entwicklung des ersten funktionsfähigen Lasers 1960 gelang Kaiser und Garrett ein Jahr später der experimentelle Nachweis der Zwei-Photonen-Absorption [25]. Wiederum fast 30 Jahre später wurde das Prinzip der Zwei-Photonen-Absorption für die Fluoreszenzmikroskopie verwendet. Dabei erkannten Denk, Strickler und Webb auch das Potenzial dieser Methode, dreidimensional räumlich aufgelöste photochemische Prozesse zu initiieren [26]. Hinsichtlich der Anregung unterscheidet sich das Funktionsprinzip des rasternden Fluoreszenzmikroskops quasi nicht von dem heutiger Systeme zur Multi-Photonen-Polymerisation⁴. Speziell bei der Herstellung photonischer Kristalle stellt die 2PP ihre einzigartigen Fähigkeiten im Bezug auf die dreidimensionale Nanostrukturierung unter Beweis [6, 7].

Bei der Wechselwirkung von Licht mit einem dielektrischen Medium induziert das elektrische Feld ein Dipolmoment. Aus der Summe aller Dipolmomente ergibt sich die Polarisation des Mediums. Der Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und Polarisation wird durch die folgende Reihenentwicklung beschrieben, mit der dielektrischen Suszeptibilität $\chi^{(n)}$ n -ter Ordnung.

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (2.21)$$

Die Wahrscheinlichkeit p , mit der zwei Photonen gleicher Energie absorbiert werden, verhält sich proportional zum Imaginärteil der kubischen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ und dem Quadrat der Intensität.

$$p \propto \text{Im} \left\{ \chi^{(3)} \right\} I^2 \quad (2.22)$$

⁴In der Literatur haben sich für die Anwendung der Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP/TPP) mehrere Begriffe durchgesetzt: direktes Laserschreiben (engl. direct laser writing, DLW), Multi-Photonen-Polymerisation (MPP), nichtlineare Lithografie (NLL) und Multi-Photonen-Lithografie (MPL).

Aus dem Imaginärteil der kubischen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ folgt die Zwei-Photonen-Absorptionskonstante β . Der Einfluss von β auf die Änderung der Intensität I ist gegeben durch [27]:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha_0 I - \beta I^2 \quad (2.23)$$

Wobei α_0 der Absorptionskoeffizient für die lineare Absorption ist. Werden nichtlineare Effekte vernachlässigt, so folgt aus Gleichung 2.23 das Lambert-Beersche Gesetz [28]. Um die simultane Absorption von zwei Photonen zu beobachten, ist aufgrund der quadratischen Abhängigkeit eine sehr große Intensität notwendig [24].

2.4.1. Strukturgröße der Zwei-Photonen-Polymerisation

Der Vorteil der Anregung von physikalischen oder chemischen Prozessen durch die 2PA ist die starke räumliche Begrenzung der Absorption. Speziell im Vergleich zur Ein-Photonen-Absorption (1PA) kommt es nur bei sehr hohen Intensitäten zur 2PA, diese werden typischerweise durch die Fokussierung von Ultrakurzpulslasern erreicht.

Wird durch die 2PA eine Polymerisation initiiert, wird diese als Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) bezeichnet. Abbildung 2.7 zeigt ein dem Jablonski Diagramm angelehntes Schema der 2PP. Ein Fotoinitiator-molekül I wird durch die 2PA angeregt und relaxiert nichtstrahlend in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 . Ein Teil der angeregten Zustände kann unter Aussendung eines Photons wieder in den Grundzustand übergehen, dieser Prozess wird Fluoreszenz genannt. Der Großteil der angeregten Zustände geht durch Interkombination (engl. intersystem crossing, ISC) in den Triplett-Zustand T_1 über.

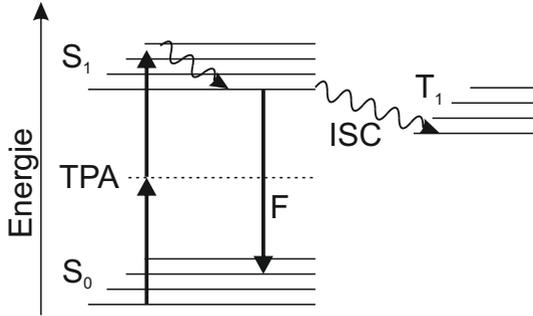
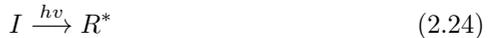


Abbildung 2.7.: Jablonski Diagramm für die 2PP. Nach der Anregung mittels TPA in den Singulett-Zustand geht das Molekül entweder unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand über oder durch Interkombination (ISC) in den Triplett-Zustand T_1 .

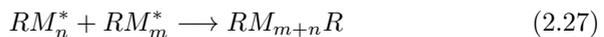
Aus diesem Zustand heraus werden die Radikale R^* für die Polymerisation gebildet.



Diese Radikale reagieren mit den Monomeren M des Fotolacks zu einem Monomerradikal RM^* .



Solange dieses weiterhin mit Monomeren reagieren, bildet sich eine Polymerkette RM_n^* . Dieser Prozess wird erst abgeschlossen, wenn sich diese entweder auf ein Radikal trifft oder aber auf eine weitere Polymerkette RM_m^* .



Für die Mikro- und Nanostrukturierung mit der 2PP kann die resultierende Größe des polymerisierten Volumens berechnet werden. Dieses wird auch

als Voxel⁵ bezeichnet. Ist I die Intensität in der Fokusebene, so hängt die Voxelgröße von I^N ab, wobei $N > 1$ die Ordnung der Nichtlinearität ist bzw. die Anzahl der an der Absorption beteiligten Photonen ist. In der Regel werden für die Mikrostrukturierung mittels 2PP nur negativ arbeitende Fotolacke verwendet⁶. Beim Entwickeln werden nur die belichteten Bereiche sichtbar bei denen die Dichte der erzeugten Radikale ρ eine bestimmte Schwelle ρ_{th} übersteigt. Dieses Schwellverhalten und die Intensitätsverteilung sind dafür verantwortlich, dass die Voxelgröße kleiner werden kann als das Auflösungsvermögen des verwendeten optischen Systems (Abb.: 2.8). Die Radikaldichte ρ bei der 2PA kann durch die

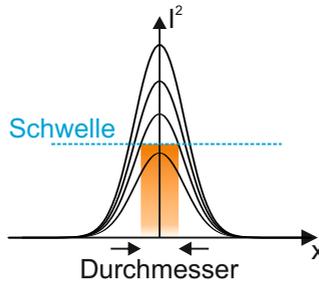


Abbildung 2.8.: Gaußverteilung des Quadrats der Intensität in der Fokusebene bei $z=0$ für unterschiedliche Laserleistungen. Erst wenn die kritische Radikaldichte überschritten wird, polymerisiert der Fotolack. Für Intensitäten knapp über der Schwelle ist der Durchmesser kleiner als das optische Auflösungsvermögen. Der polymerisierte Bereich, indem die Schwelle überschritten, wird ist hier in orange dargestellt.

folgende Ratengleichung beschrieben werden.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho_0 - \rho) \sigma_{2,eff} N^2 \quad (2.28)$$

⁵Voxel ist ein zusammengesetztes Kunstwort aus Volumen und Pixel.

⁶Die Belichtung von positiv Lacken ist zwar prinzipiell möglich, findet aber in der Praxis keine Anwendung, da die Prozesszeit für die Belichtung zu viel Zeit in Anspruch nimmt.

Mit $\sigma_{2,eff}$ dem effektiven Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt für die Radikalgeneration, der aus dem Produkt des Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitts σ_2^α und der Effizienz der Radikalgeneration η folgt [29]. Für den Photonenfluss N wird eine Gauß'sche Verteilung angenommen:

$$N(r, \theta, t) = N_0(t_{pulse}) \exp \left\{ -2 \frac{r^2}{r_0^2} \right\} \quad (2.29)$$

Das Maximum des Photonenfluss $N_0(t_{pulse})$ wird als konstant gegenüber der Pulsdauer angenommen. Wobei die Pulsdauer τ_L , die Frequenz des Lichtes ω_L und die Leistung des eingestrahlt Lichtes P ist.

$$N_0 = \frac{2}{\pi r_0^2 \tau_L} \frac{P}{v_{rep} \hbar \omega_L} \quad (2.30)$$

Dadurch lässt sich die Ratengleichung 2.28 lösen, um den Durchmesser $d(P, t)$ der Voxel zu bestimmen [30].

$$d(P, t) = r_0 \sqrt{\ln \left\{ \frac{\sigma_{2,eff} N_0^2 n \tau_L}{C} \right\}} \quad (2.31)$$

Die Anzahl der Pulse n folgt aus dem Produkt der Repetitionsrate des Lasers v_{rep} und der Belichtungszeit t .

$$C = \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho_0 - \rho_{th}} \right) \quad (2.32)$$

Der Parameter C folgt aus den initial in Fotolack vorhandenen Radikalen ρ_0 und der Schwelle ρ_{th} .

Soll die Höhe der Voxel bestimmt werden, so wird das Maximum des Photonenflusses bei $r = 0$ betrachtet. Das Maximum entlang der optischen Achse folgt in diesem Fall folgender Verteilung:

$$N(z) = \frac{N_0}{1 + \frac{z^2}{z_r^2}} \quad (2.33)$$

Die axiale Auflösung z_r entspricht der Rayleighlänge. Durch Lösen der Ratengleichung ergibt sich die Voxelhöhe zu:

$$h(P,t) = 2z_r \sqrt{\sqrt{\frac{\sigma_{2,eff} N_0^2 n \tau_L}{C}} - 1} \quad (2.34)$$

Abbildung 2.9 zeigt die Seitenansicht eines Voxels mit der typischen ellipsoiden Form. Der Verlauf des Voxeldurchmessers und der Voxelhöhe sind

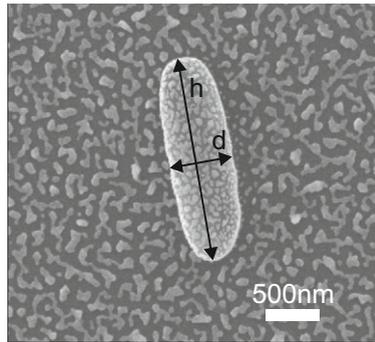


Abbildung 2.9.: Seitenansicht eines Voxels.

in Abhängigkeit der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen in Abbildung 2.10 a) und b) dargestellt. Die Schwelle der Polymerisation kann grafisch durch den Schnittpunkt des Verlaufs der Voxelhöhe bzw. des Voxeldurchmessers mit der x-Achse bestimmt werden, hier entspricht der Photonenfluss genau der Polymerisationsschwelle. Die Polymerisationsschwelle entspricht in beiden Fällen dem Produkt des Quadrates der Laserleistung mit der Belichtungsdauer P^2t . Theoretisch sollten also Strukturgrößen von wenigen Nanometern realisiert werden können, allerdings ist die kritische Strukturgröße auf ca. 100 nm begrenzt. Für das Belichten größerer zusammenhängender Strukturen müssen die lateralen und axialen Abstände der Voxel bekannt sein. Abbildung 2.10 c) zeigt das Verhältnis von Voxeldurchmesser zu Voxelhöhe. Dieses ist nicht konstant und hängt ebenfalls von den Belichtungsparametern ab.

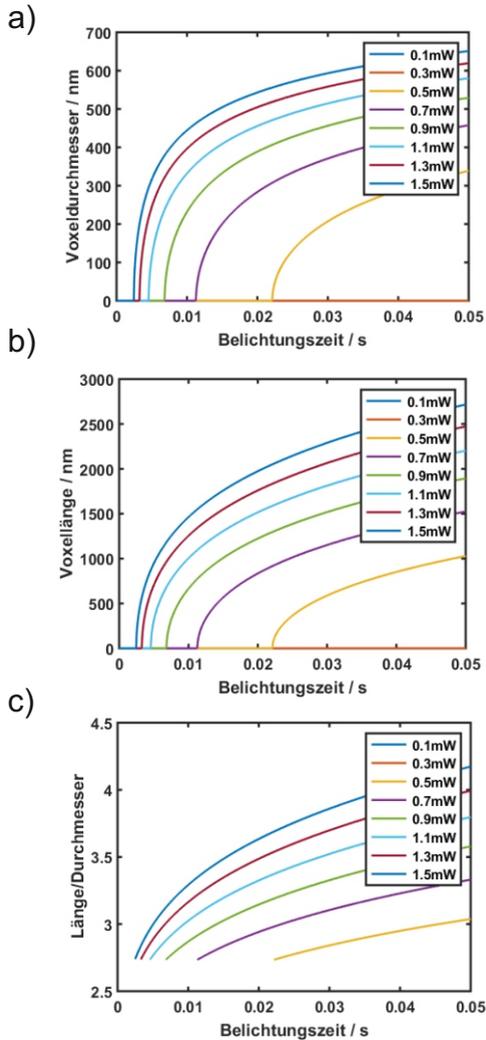


Abbildung 2.10.: a) Voxeldurchmesser über der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen b) Voxelhöhe über der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen c) Verhältnis von Durchmesser zu Höhe über der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen

2.5. Optische Antennen

Seit der Entdeckung durch Heinrich Hertz 1886 sind Antennen aus der modernen Kommunikation nicht mehr wegzudenken. Sie finden ihre Anwendung in der Kommunikations- und Nachrichtentechnik bis hin zu Radioteleskopen [31]. Diese Antennen arbeiten in der Regel in einem Frequenzbereich von einigen Kilohertz bis hin zu mehreren Gigahertz. Die Antenne dient zum Senden oder Empfangen einer elektromagnetischen Welle. Dabei handelt es sich entweder um eine leitungsgebundene elektromagnetische Welle, die in eine Freiraumwelle abgestrahlt wird, oder umgekehrt.

Moderne Herstellungsverfahren erlauben die Fertigung von Antennen in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Diese werden optische Antennen genannt. Im Unterschied zu Radioantennen sind diese auch noch bei Frequenzen im hohen Terahertzbereich nutzbar. Bei der Auslegung makroskopischer Antennen wird angenommen, dass diese aus einem perfekten Leiter bestehen. Bei der Anregung durch ein externes elektromagnetisches Feld können die Ladungsträger im Leiter eine stehende Welle ausbilden. Abbildung 2.11 zeigt eine Antenne der Länge L und der Breite $2R$. Die Antenne befindet sich in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_s . Die Antenne selbst besteht aus einem Material mit einer wellenlängenabhängigen Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\lambda)$. Die Anregung erfolgt in diesem Fall durch eine elektromagnetische Welle mit dem Wellenvektor k und einem elektrischen Feld E . Entsprechen der Maxwell Gleichungen würde in diesem Fall elektromagnetische Strahlung ausgesendet. Für eine effiziente Übertragung von Signalen ist dies jedoch nicht erwünscht. Deshalb besteht die Übertragungsleitung aus zwei Leitern, wobei diese mit einer Phasendifferenz von 180° betrieben werden. Die jeweils abgestrahlten elektromagnetischen Wellen löschen sich durch destruktive Interferenz gegenseitig aus (siehe Abbildung 2.12a). Werden die Enden der Übertragungsleitung leicht nach außen gebogen, so ist die Auslöschung nicht mehr perfekt. Infolgedessen wird ein Teil der elektromagnetischen Welle in das Fernfeld abgestrahlt (siehe Abbildung 2.12b). Abbildung 2.12c zeige den Fall, indem die beiden Enden um 90° abgebogen sind, sodass deren Länge jeweils einem Viertel der Wellenlänge entspricht. Hier interferieren die Wellen auf den beiden Armen konstruktiv und eine effektive Abstrahlung wird ermöglicht [33]. Auf diese Weise kann eine

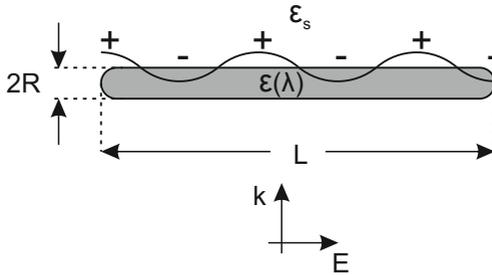


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung einer Antenne der Länge L und der Breite $2R$. Das einfallende Licht mit der Wellenlänge λ werden die Enden der Antenne polarisiert und es bildet sich eine stehende Welle aus [32].

einfache Antenne entworfen werden. Wie und in welcher Art die Antenne genau abstrahlt, hängt von der jeweiligen Form der Leitungen und dem Ausbreitungsmedium ab. Angepasst auf die jeweilige Anwendung existieren unterschiedliche Typen von Antennen. Der wichtigste Parameter bei der Auslegung ist die charakteristische Länge L der Arme, sodass die Antenne als effizienter Sender oder Empfänger arbeitet. Diese ist direkt mit der Wellenlänge λ der ein- oder ausgehenden Welle verbunden.

$$L = c * \lambda \quad (2.35)$$

Wobei c eine Konstante für den Entwurf einer Antenne ist. Für eine ideale $\lambda/2$ Dipolantenne entspricht $c = 0,5$. Prinzipiell erlaubt es die Skalierbarkeit der Maxwellgleichungen, sämtliche makroskopische Antennenparameter und Formen ebenfalls zu skalieren. Demzufolge können alle bekannten Konzepte auch für optische Antennen angewendet werden. Wird jedoch versucht die Regeln für das Auslegen makroskopischer Antennen zu skalieren, so ist dies nicht ohne Weiteres möglich. Bei optischen Frequenzen dürfen Metalle nicht mehr als perfekter Leiter betrachtet werden. Für diesen Fall kann der Ladungstransport mithilfe des Drude-Sommerfeld-Modells beschrieben werden [34]. Aufgrund des Skin效kts liegt die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle in der Größenordnung der optischen Antenne. Dies führt zu ohmschen Verlusten, was es zu einer Änderung

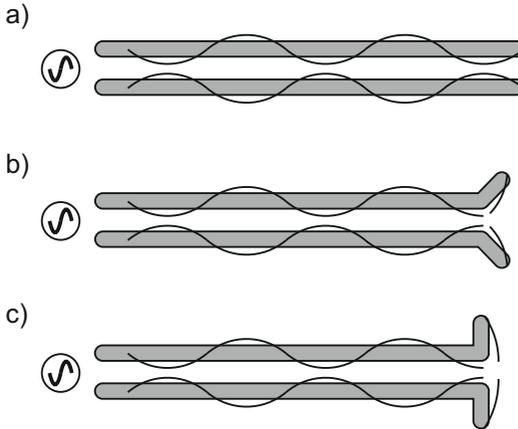


Abbildung 2.12.: a) Zweiadrige Übertragungsleitung mit einer stehenden Welle. b) Eine Übertragungsleitung mit ausweiteten Enden zeigt eine signifikante Abstrahlung der elektromagnetischen Welle. c) Am Ende der Übertragungsleitung befindet sich eine Dipolantenne [33].

Resonanzwellenlänge führt. Werden diese Einflüsse berücksichtigt, so gilt für eine effektive Wellenlänge λ_{eff} :

$$\lambda_{eff} = n_1 + n_2 \frac{\lambda}{\lambda_p} \quad (2.36)$$

Die effektive Wellenlänge ist kleiner als die Wellenlänge des anregenden Lichts. Abhängig von der Wellenlänge der Plasmafrequenz λ_p und den Koeffizienten n_1 und n_2 , welche aus der Geometrie der Antenne und ihren dielektrischen Eigenschaften folgen [32].

Für eine genauere Betrachtung von optischen Antennen müssen die Maxwellgleichungen mit den jeweiligen Randbedingungen für die Geometrie und die verwendeten Materialien gelöst werden. Wird hier die Streuintensität betrachtet, so zeigt sich, dass die Feldintensität an den Armenenden und besonders im Antennenspalt stark überhöht ist. Diese lokalisierte Feldverstärkung ist auf eine Resonanz der Plasmonen im Metall zurück-

zuführen [35]. Des Weiteren folgt, dass die Anregungswellenlänge und die Resonanzfrequenz der Antenne übereinstimmen müssen, dass die Intensitätsverstärkung maximal wird [36].

3. Prozesse und Methoden

Fotolacke sind für die Mikro- und Nanostrukturierung durch lithografische Prozesse ein wesentlicher technologischer Baustein. Im Folgenden wird der in dieser Arbeit verwendete Fotolack SU-8 und dessen Prozessierung beschrieben. Anhand des Prozessablaufs der Fotolithografie wird der Einfluss der Prozessparameter auf die Strukturierung genauer betrachtet. Darüber hinaus werden die chemischen Reaktionen des Fotolacks entlang des Herstellungsprozesses erläutert.

3.1. Fotolithografie

Die Fotolithografie findet ihre Anwendung von der Halbleiterindustrie bis hin zur Herstellung von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS). Hier werden „Muster“ von einer Maske in einen fotoaktiven Lack übertragen, wobei grundsätzlich zwischen positiv und negativ arbeitenden Fotolacken unterschieden wird (siehe Abb.: 3.1). Bei der Belichtung werden chemische Prozesse aktiviert, welche die Löslichkeit des belichteten Fotolacks im Entwicklermedium entweder positiv oder negativ beeinflussen. Daher rührt auch die Namensgebung der Fotolacke. In Abbildung 3.1 ist die fotolithografische Strukturierung einer Probe mittels einer Maske dargestellt. Je nach Art des Lacks verbleibt nach dem Entwickeln der belichtete bzw. unbelichtete Teil des Fotolacks auf der Probe. In den meisten Fällen dienen die so belichteten Strukturen als Maskierung für nachfolgende Prozesse wie z. B. das Ätzen einer darunterliegenden Schicht oder das Abscheiden einer Metallisierung und der Fotolack wird im Anschluss wieder entfernt. Zur Herstellung dreidimensionaler Strukturen muss der gesamte Prozess (siehe Abb.: 3.5) mehrfach wiederholt werden, um so die gewünschte Struktur Schicht für Schicht aufzubauen. Dies führt allerdings zu Problemen, da beim Beschichten bereits vorhandener Strukturen keine ebene Lackschicht entsteht [12].

3.1.1. Grautonlithografie

Eine Alternative zur Herstellung dreidimensionaler Strukturen stellt die Grautonlithografie dar [12]. Eine normale Maske besteht aus einem für ultraviolette Licht transparentem Substrat mit einer strukturierten absorbierenden Metallschicht. Masken für die Grautonlithografie besitzen darüber hinaus teilweise transparente Bereiche. In den semitransparenten Bereichen ist die Dosis nicht ausreichend, um über die gesamte Schichtdicke eine ausreichende Zahl an fotochemischen Prozessen zu aktivieren. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt wird für negativ Lacke nur der obere Bereich vernetzt, bzw. für positiv Lacke wird die Löslichkeit erhöht. So können mithilfe der Grautonlithografie einfache dreidimensionale Strukturen hergestellt werden. Schräge Flanken können mithilfe eines Gradienten in der Transmission der Maske erzielt werden [1, 37].

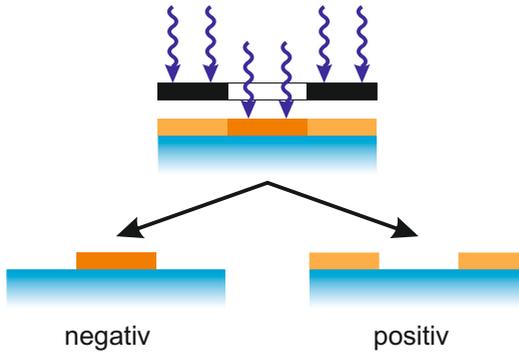


Abbildung 3.1.: Maskenbelichtung einer beschichteten Probe und das resultierende Ergebnis der UV-Lithografie für positiv und negativ arbeitende Fotolacke.

Für die Belichtung der beschichteten Proben werden Mask-Aligner verwendet, welche die Maske zum Substrat oder an bereits bestehenden Strukturen ausrichten können. Als Lichtquelle wird im einfachsten Fall die g- oder i-Linie einer Quecksilberlampe verwendet mit einer Wellenlänge von 435 nm und 365 nm. Um kleinere Strukturen zu belichten, werden kürzere Wellenlängen benötigt. Quecksilberlampen liefern in diesen Wellenlängenbereichen nicht mehr genügend Leistung, um einen hohen Durchsatz zu gewährleisten. Aus diesem Grund werden hier Excimerlaser eingesetzt (KrF: 248 nm, ArF: 193 nm und F₂: 157 nm) [12]. Abbildung 3.3 zeigt die unterschiedlichen Arten der Belichtung.

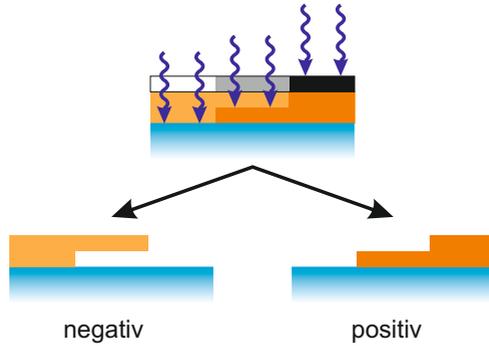


Abbildung 3.2.: Dreidimensionale Struktur erstellt mithilfe der Grautoniografie für positiv und negativ arbeitende Fotolacke.

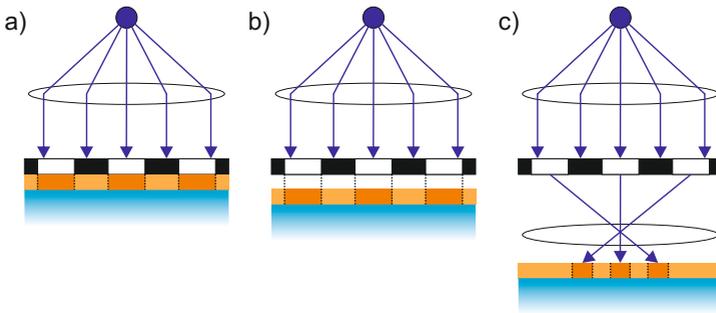


Abbildung 3.3.: Belichtungsarten: (a) Kontaktbelichtung, (b) Proximity-Belichtung, (c) Projektionsbelichtung.

Bei der Kontakt- und Proximity-Belichtung wird das Licht der Quecksilberlampe mithilfe einer Optik möglichst parallel durch die Maske geleitet. Diese liegt bei der Kontaktbelichtung direkt auf dem Fotolack auf. Hingegen wird bei der Proximity-Belichtung die Maske in einem definierten Abstand zum Fotolack ausgerichtet. Die Maske wird in beiden Fällen maßstabsgetreu in den Fotolack übertragen. Bei der Projektionsbelichtung

wird die Maske ebenfalls homogen ausgeleuchtet, allerdings wird hier die Maske mit einer weiteren Optik verkleinert in den Fotolack abgebildet. Um größere Proben zu belichten, wird die Probe zur nächsten Position bewegt und erneut belichtet (engl. *step and repeat*). Ein ausführlicher Überblick über die unterschiedlichen Lithografieverfahren und weiterführende Informationen finden sich in [12] wieder.

3.2. Fotolack: SU-8

In der Regel besteht ein Fotolack aus drei verschiedenen Komponenten: einem Polymer bzw. dessen Monomer, einer fotoaktiven Komponente und einem Lösungsmittel. Die Strukturformeln der einzelnen Bestandteile der verwendeten SU-8 2000 Serie sind in Abbildung 3.4 dargestellt [38]¹. Die Entwicklung von Onium-Verbindungen als Fotoinitiator wurde bei General Electric Ende der siebziger Jahre vorangetrieben, um emaillierte Isolatoren in Transformatoren zu ersetzen [39–42]. Später entdeckten Wissenschaftler von IBM das sich Onium-Verbindungen eignen, um Epoxidharze optisch zu vernetzen. Dies führte zu der Entwicklung eines chemisch verstärkten negativ arbeitenden Fotolacks mit hoher Auflösung [43], der ursprünglich für die Leiterplattenherstellung verwendet wurde [44]. Das verwendete Epoxidharz EPON™ Resin SU-8 [45] erhält seinen Namen durch die acht funktionellen Epoxidgruppen, die im Mittel in einem Monomer enthalten sind. Der Fotolack der SU-8 2000 Serie wird heute durch die MicroChem Corp. vertrieben (<http://www.microchem.com>). Aufgrund der hohen Temperaturstabilität und der hohen chemischen Widerstandsfähigkeit findet SU-8 heute in vielen unterschiedlichen Bereichen seine Anwendung.

3.2.1. Prozessierung

Die Verarbeitung von Fotolacken wird exemplarisch am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten Fotolacks SU-8 2050 beschrieben. Im Folgenden

¹Eine weitere Komponente des Fotolacks ist Propylencarbonat, diese wird in der Regel nicht erwähnt, da sie keinen Einfluss auf die Funktionalität des Fotolacks hat. Propylencarbonat dient als Lösungsmittel für den Fotoinitiator und je nach verwendetem Fotolack sind 1-5 % in der SU-8 2000 Serie enthalten.

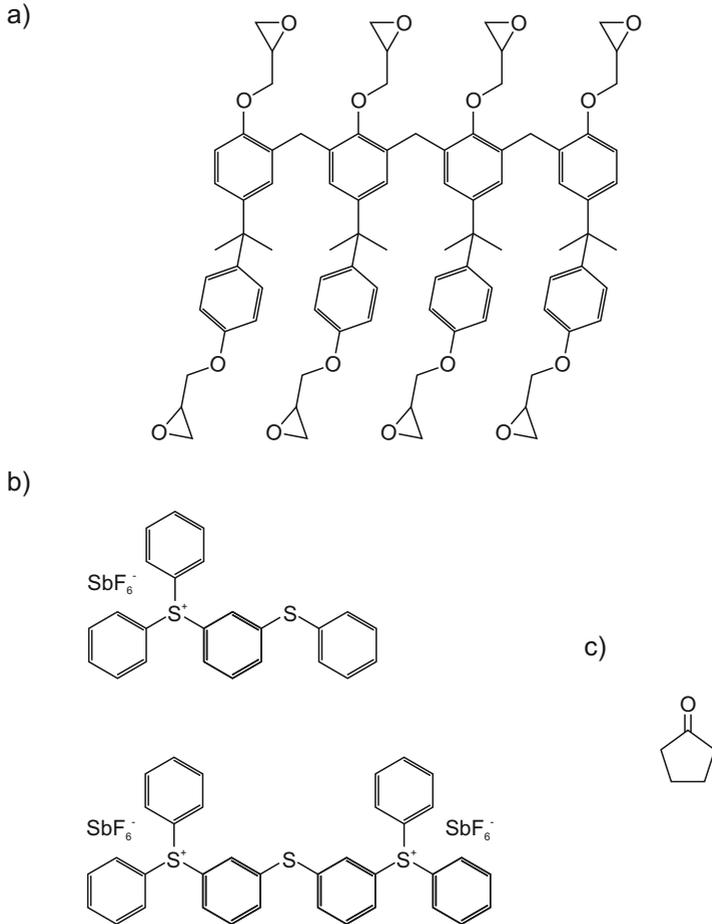


Abbildung 3.4.: Die Bestandteile von SU-8: (a) Monomer: EPON™ SU-8, (b) Fotoinitiator: Triarylsulfonium-Hexafluoroantimonat-Salz, (c) Lösungsmittel: Cyclopentanon (CP).

werden dabei die Auswirkungen der einzelnen Prozessschritte auf das Ergebnis der lithografischen Strukturierung betrachtet, sowie die chemischen Reaktionen bei der Belichtung und Vernetzung erläutert.

Beschichtung

Das Lösungsmittel ermöglicht die flüssige Verarbeitung der Fotolacke durch die typischen Beschichtungsverfahren (Schleuderbeschichtung, Sprühbeschichtung, Rollenbeschichtung, usw.)². Die Viskosität und somit die Schichtdicke der Filme wird durch das Verhältnis von Lösungsmittel und Epoxid bestimmt. Kommerziell ist der Fotolack mit einem Feststoffgehalt von 14,3-73,5 wt.% erhältlich [38]. Die resultierenden Schichtdicken variieren zwischen 500 nm und 240 μm , je nach Fotolack und Drehzahl beim Schleuderbeschichten (Abb.: 3.5 a).

Aufgrund der hohen Viskosität bildet sich eine Randüberhöhung an den Kanten des Substrats aus, diese wird normalerweise mit EBR PG der Firma MicroChem entfernt (Abb.: 3.5 b).

Softbake

Im Anschluss wird das verbleibende Lösungsmittel aus der Schicht ausgetrieben (Abb.: 3.5 c), dies erfolgt in einem zweistufigen Ausheizprozess. Die maximale Temperatur beim sogenannten Softbake hat nicht nur einen Einfluss auf den verbleibenden Lösungsmittelgehalt in der Schicht, sondern auch auf die Polymerisationsrate und den Grad der Polymerisation. Zusätzlich kann mit einer angepassten Temperatur der mechanische Stress in der Schicht reduziert werden, somit wird die Ausbildung von Rissen minimiert [46]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Softbake einen großen Einfluss auf die Auflösung und das Aspekt-Verhältnis hat [47]. Im Vergleich zum früheren SU-8 Lösungsmittel γ -Butyrolacton (GBL) lässt sich der Fotolack mit Cyclopentanon schneller trocknen und aufgrund dessen kann ein höherer Durchsatz erreicht werden. Trotz der größeren

²Einen Überblick über die gängigsten Verfahren ist in [12] gegeben. Eine weitere Möglichkeit stellt das Laminieren eines Trockenfilmlacks dar, hier wird eine Folie des Fotolacks auf das Substrat laminiert. Diese Filme enthalten in der Regel keine Lösungsmittel mehr.

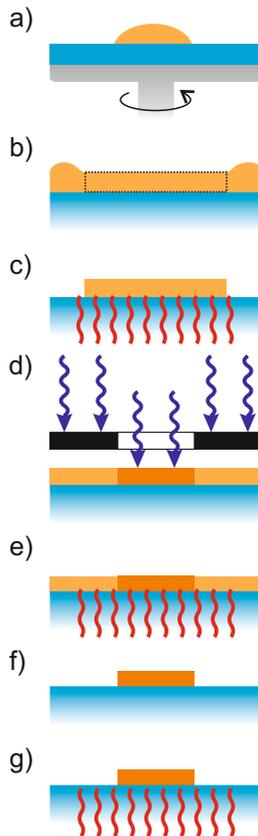


Abbildung 3.5.: SU-8 Prozess: (a) Schleuderbeschichtung, (b) Entfernen der Randüberhöhung, (c) Softbake, (d) Belichtung, (e) Postexposurebake, (f) Entwicklung, (g) optionaler Hardbake.

Diffusionsrate von GBL durch eine getrocknete Schicht beschleunigt der geringere Lösungsmittelanteil von CP das Austreiben des Lösungsmittels aus dem Film. Zusätzlich werden die Benetzungseigenschaften aufgrund der geringeren Oberflächenspannung durch Cyclopentanon verbessert [48].

Belichtung

Die fotoaktive Komponente dient als Initiator für die Polymerisation, bei SU-8 wird ein Triarylsulfonium-Hexafluoroantimonat-Salz verwendet (CYRYCURE UVI-6976, Dow Chemicals). Dieses eignet sich aus mehreren Gründen für die Anwendung als Fotoinitiator (engl. auch: *photo acid generator*, PAG oder *photo active component*, PAC). Einerseits ist es über einen weiten Temperaturbereich stabil [41]. Andererseits steigt die Absorption unterhalb von 400 nm rapide an und die generierte Säure ermöglicht eine effiziente Polymerisation³. Bei der Belichtung bildet das Triarylsulfonium Hexafluoroantimonat Salz die Fluor-Antimonsäure und weitere Reaktionsprodukte (Abb.: 3.6a) [49]. Die Lichtverteilung im Film wird umgesetzt in eine Verteilung der aktivierten Fotosäuren und bestimmt die Form des polymerisierten Volumens [12].

Vernetzung

Die Belichtung alleine ist allerdings nicht ausreichend um die Monomere zu vernetzen. Daher wird nach der Belichtung eine weitere Temperaturbehandlung vorgenommen (engl. *post exposure bake*, PEB, siehe Abb.: 3.5 e)⁴. Beim PEB setzt die zuvor erzeugte Säure eine ringöffnende Polymerisation der Epoxidgruppen in Gang (Abb.: 3.6 b und c). Die Säure öffnet die Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Methylengruppe. Das Sauerstoffatom bildet mit dem Wasserstoffion eine Hydroxygruppe. Die Methylengruppe besitzt nun ein positiv geladenes Kohlenstoffatom, welches den Ausgangspunkt der nächsten Polymerisation

³Die von einem Photon generierte Säure kann die Vernetzung von Hunderten von Epoxidgruppen in Gang setzen und somit die Löslichkeit des Fotolacks herabsetzen.

⁴Bei Raumtemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit der kationischen Polymerisation zu gering [51].

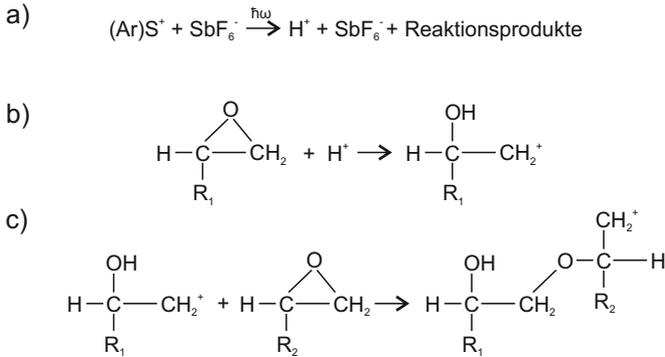


Abbildung 3.6.: SU-8 Polymerisation (a) Aktivierung der Fotosäure, (b) Start der ringöffnenden Polymerisation (Carbokation), (c) Vernetzte Epoxidgruppen [49, 50]

bildet [49, 50].⁵ Ein langsames Abkühlen der Probe nach dem PEB ist aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SU-8 und Substrat zwingend erforderlich. Dies und eine Anpassung der PEB-Temperatur verhindern ein Delaminieren und Risse im Film [46, 51].

Entwicklung

Nach dem PEB wird die Probe in 1-Methoxy-2-Propylacetat (PGMEA, MR-DEV 600 von MicroChem Corp.) für ca. 9 min entwickelt (Abb.: 3.5 f). Nach dem Entwicklerbad wird die Probe mit Isopropanol gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Sollten sich noch unvernetzte Monomere auf dem Substrat befinden, so würden sich diese weiß einfärben und die Probe kann gegebenenfalls nachentwickelt werden. Das Lösungsmittel des Entwicklerbads führt zu einem Anschwellen der belichteten Struktur und kann darüber hinaus die Haftung an der Substratgrenzfläche negativ beeinflussen [52].

⁵Die hier genannten Prozessparameter sind für eine 50 µm dicke Schicht. Für andere Schichtdicken finden sich die entsprechenden Parameter im Datenblatt.

Hardbake

Um die oben genannte Haftungsreduzierung zu verhindern, kann im Anschluss ein zusätzlicher Hardbake durchgeführt werden. Hier wird das restliche Lösungsmittel aus der Struktur ausgetrieben [53]. Der Hardbake wird typischerweise bei Temperaturen von 120°C - 150°C durchgeführt, nicht vollständig polymerisierte Bereiche werden hier nachträglich vernetzt und erhöhen somit die Glasübergangstemperatur der Struktur auf über 200°C [54]. Abhängig von der gewünschten Funktionalität oder den nachfolgenden Prozessen kann auf den Hardbake verzichtet werden.

3.3. Abformung

Das DLW mittels 2PP ist eine Methode zur Herstellung von dreidimensionalen Mikro- und Nanostrukturen. Aufgrund der sequenziellen Belichtung und des damit verbundenen Zeitaufwands ist das Verfahren für die Massenfertigung ungeeignet. Im Folgenden werden verschiedene Verfahren zur Abformung der lithografisch hergestellten Strukturen beschrieben. Diese stellen eine kostengünstige und schnelle Möglichkeit dar, eine lithografisch erzeugte Struktur zu replizieren [55–57].

3.3.1. Formgießen

Die Abformung einer Struktur mit einer flüssigen Masse wird als Formgießen (engl. soft lithography) bezeichnet⁶. Dabei wird eine bestehende mikro- oder nanoskalige Struktur mit einer Abformmasse übergossen und anschließend entformt. Der Prozessablauf zur Replikation mittels Formgießen ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Für das Formgießen werden in einem ersten Schritt die mikro- und oder nanoskaligen Strukturen mit einem Trennmittel beschichtet. Hier kommt Hexamethyldichlorosilazan (HMDS, Sigma Aldrich) zum Einsatz. Nach dem Aufschleudern des HMDS bildet sich auf der Oberfläche eine hydrophobe Schicht aus, die das spätere Ablösen der Form erleichtert[60]. Ein zum Formgießen weitverbreitetes Material

⁶Eine detaillierte Beschreibung des Formgießens findet sich in [58, 59].

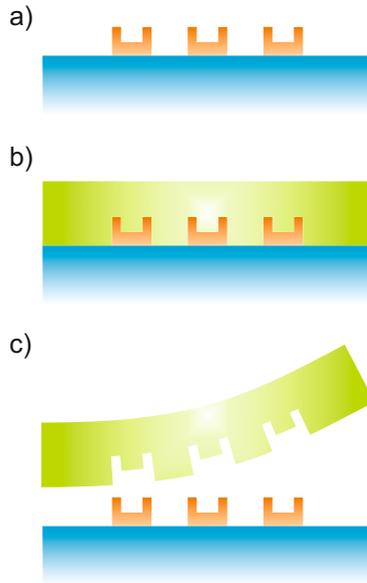


Abbildung 3.7.: Replikation mittels Formgießen: (a) mikro- oder nanoskaliger Master, (b) Abgießen mit PDMS, (c) Entformen von Werkstück und Master.

ist Polydimethylsiloxan (PDMS). Das in dieser Arbeit verwendete PDMS-Derivat (Sylgard® 184, Dow Chemicals) besteht aus zwei unterschiedlichen PDMS-Gruppen, die nach dem Mischen thermisch vernetzt werden. Nach dem Aushärten der Masse wird die Form vom Master getrennt und kann für die weitere Anwendung genutzt werden. PDMS eignet sich aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften hervorragend für das Formgießen [61, 62]. Die optischen Eigenschaften zeichnen sich durch eine hohe Transparenz und geringe Autofluoreszenz aus [63, 64]. Darüber hinaus ist PDMS wasserbeständig und besitzt eine hohe Permeabilität gegenüber Gasen [65]. In Kombination mit den vorteilhaften Eigenschaften bietet das Formgießen von PDMS eine einfache Art der Replikation von zweidimensionalen mikro- und nanoskaligen Strukturen für unterschiedliche optische, photonische, plasmonische, fluidische und biologische Anwendungen [66–71].

3.3.2. NIL

Eine weitere Möglichkeit, Nanostrukturen zu reproduzieren, ist die Nano-*prägelithografie* (engl. *nanoimprint lithography*, NIL)⁷. Eine ausführliche Beschreibung der unterschiedlichen NIL Prozesse und der verwendeten Materialien findet sich in [72]. Die Herstellung der Form erfolgt in der Regel durch Formgießen mit PDMS. Diese PDMS-Form wird dann mit einem UV-vernetzenden Material gefüllt und auf ein Substrat angedrückt. Nach dem UV-Vernetzen wird die Form entfernt und die ursprüngliche Struktur wurde mit relativ geringem Zeitaufwand kopiert. Abbildung 3.8 zeigt den Prozessablauf für die NIL.

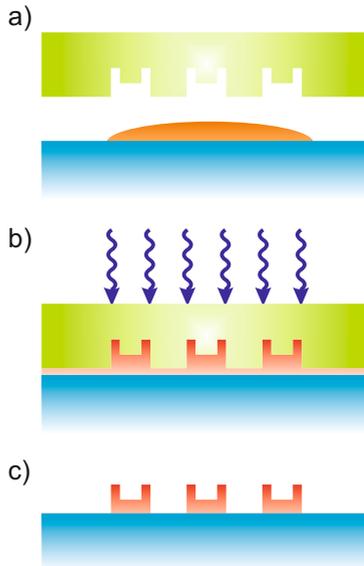


Abbildung 3.8.: NIL-Prozess: (a) Befüllen der Form mit einem fotovernetzenden Material, (b) prägen und gleichzeitiges belichten, (c) Kopie des Masters.

⁷In der Literatur ist der Prozess auch als Mikro-Transfer-Abformung (engl. *Mikro-Transfer-Moulding*, μ TM) bekannt [56, 58].

Die Abformung einfacher Strukturen ist mithilfe der NIL problemlos möglich, allerdings ist das Abformen von Überhängen und geschlossenen Schleifen, wie sie in Abbildung 3.9 a) dargestellt ist, nur mithilfe einer zusätzlichen Membran möglich. Aus der Literatur ist dieses Verfahren als Membran unterstützte Abformung (engl. *membrane assisted μ TM*, MA μ TM) bekannt [55, 56, 73, 74]. Abbildung 3.9 b) zeigt eine solche Schleife mit einer zusätzlichen Membran. Des Weiteren ist hier der Querschnitt (rot) durch die Schleife und die Membran gezeigt. Wie beim Formgießen wird die Struktur mit einer Abformmasse übergossen. Die Membran verhindert eine geschlossene Verbindung des PDMS beim Abgießen, sodass die Form und der Master beim Entformen nicht zerstört werden. Abbildung 3.9 c) zeigt das Entformen in der Querschnittfläche aus Abbildung 3.9 b). Diese verhindert eine geschlossene Verbindung des PDMS beim Abgießen, sodass die Form und der Master beim Entformen nicht zerstört werden (Abb.: 3.9 b). Die Form kann im Anschluss entweder eigenständig oder als Form für die NIL (Abb.: 3.9 d) genutzt werden. Wird die Membran ausreichen dünn gewählt, so wird diese bei der NIL nicht mit reproduziert. Dementsprechend kann ein solcher Master genutzt werden, um komplexe dreidimensionale Strukturen zu reproduzieren (siehe Abb.: 3.9 d).

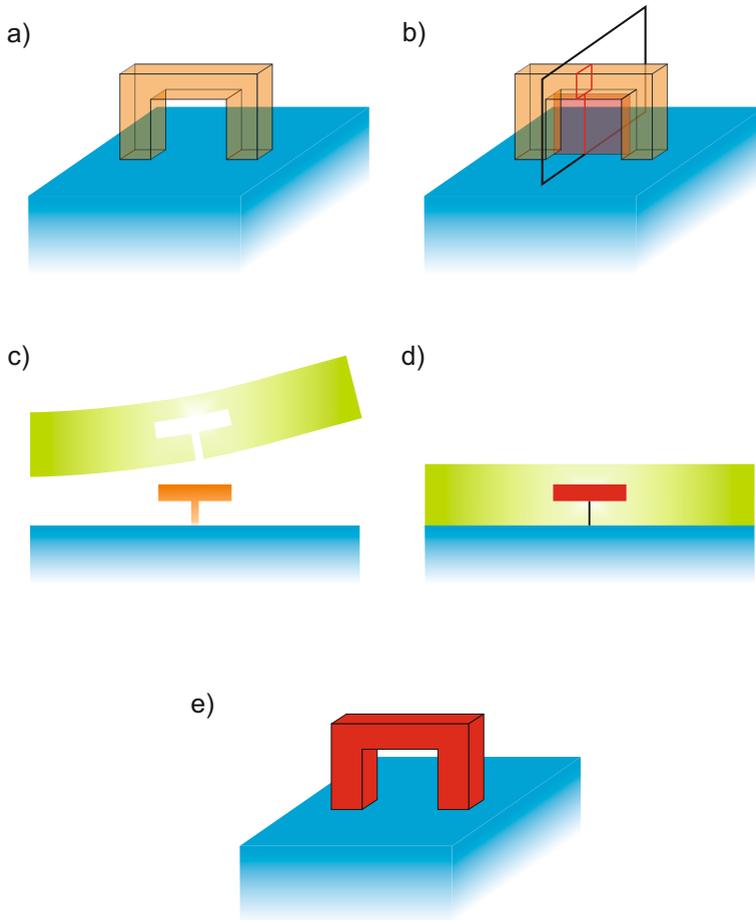


Abbildung 3.9.: Herstellung dreidimensionaler Strukturen mittels Formgießen und NIL: (a) Eine geschlossene Schleife diese würde beim Abformen zerstört. (b) Ebenfalls eine geschlossene Schleife allerdings mit einer zusätzlichen Membran. In rot ist der Querschnitt durch die Schleife und die Membran gezeigt. (c) Zeigt das die Membran, die eine geschlossene PDMS Struktur verhindert. Entformung. (d) Beim Abformen mit NIL schließt sich die Membran, sodass diese nicht reproduziert wird. (e) Eine Schleife ohne Membran, wie sie mit der Membran unterstützte Abformung hergestellt wird.

4. Zwei-Photonen-Polymerisation

Im Gegensatz zur Fotolithografie wird bei der Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) die fotoaktive Komponente des Lacks nicht mit einem einzelnen Photon angeregt. Bei der 2PP wird die Energie zur Aktivierung von zwei langwelligen Photonen über die 2PA bereitgestellt. Im Folgenden werden der Aufbau und die verwendeten Methoden beschrieben, die zur Herstellung dreidimensionaler Mikro- und Nanostrukturen mithilfe der Zwei-Photonen-Polymerisation (siehe Kapitel 2.4) verwendet und entwickelt wurden.

4.1. Aufbau

Bei der Strukturierung mittels Zwei- oder Mutli-Photonen-Absorption werden aufgrund der geringen Absorptionsquerschnitte bei nichtlinearen Prozessen sehr hohe Intensitäten benötigt. Deshalb wird in der Regel ein Ultrakurzpuls laser verwendet [3]. In dem hier beschriebenen Aufbau (Abbildung 4.1) wird ein Titan-Saphir-Femtosekundenlaser (Coherent Mira 900D) verwendet, welcher von einem frequenzverdoppeltem Nd:YVO₄-Laser (Coherent Verdi V10) gepumpt wird. Der Resonator des Femtosekundenlasers ist so eingestellt, dass die emittierte Wellenlänge bei 800 nm liegt. Die Wiederholrate des Lasers beträgt 76 MHz bei einer Pulslänge von ungefähr 150 fs. Da die Größe der Voxel von der eingestrahlenen Laserleistung abhängt,

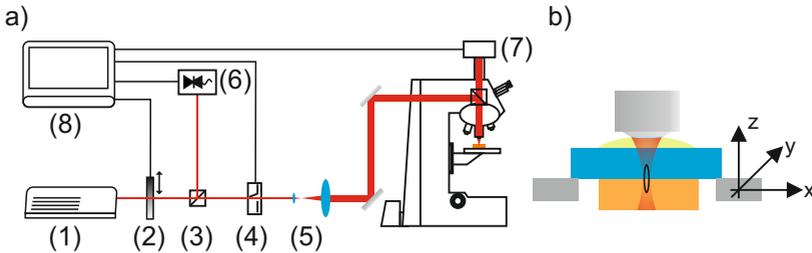


Abbildung 4.1.: (a) Experimenteller Aufbau für die 2PP (1) Ultrakurzpuls laser, (2) Grauverlauffilter, (3) Strahlteiler, (4) mechanischer Shutter, (5) Strahlaufweiter, (6) Fotodiode zur Kontrolle der Laserleistung, (7) Mikroskop mit motorisiertem Tisch und CCD-Kamera, (8) PC zur Steuerung aller Komponenten [75]. (b) Das Ölimmersionsobjektiv fokussiert den Laserstrahl durch das Substrat in den Fotolack. Zur genauen Positionierung kann die Probe in alle Raumrichtungen bewegt werden.

wird diese mithilfe eines Grauverlauffilters entsprechend der gewünschten Strukturgröße eingestellt. Zur kontinuierlichen Kontrolle werden über einen Strahlteiler ca. 4 % der transmittierten Leistung auf eine Fotodiode gelenkt. Die Belichtungszeit wird durch einen mechanischen Shutter (Thorlabs SC10) kontrolliert. Zur Fokussierung des Strahls wird ein optisches Mikroskop (Zeiss Axioplan) verwendet, welches das Licht durch ein hoch-

auflösendes Ölimmersionsobjektiv (Zeiss Apochromat Phv 100x; NA 1,40) auf die Probe fokussiert. Um den Strahl bestmöglich zu fokussieren, muss die Öffnung des Objektivs möglichst homogen ausgeleuchtet werden. Dies wird mit einem variablen Strahlaufweiter realisiert. Die Probe kann mithilfe zweier Positioniereinheiten relativ zum Fokuspunkt des Laserstrahls bewegt werden. Die dabei verwendete piezotriebene Nanopositioniereinheit (PI P-563.3CD; Kontrolleinheit: PI E-710) ermöglicht die Positionierung der Probe in allen Raumrichtungen. Der maximal mögliche Verfahrweg beträgt 300 μm in jede Raumrichtung mit einer Wiederholgenauigkeit von 1 nm. Zum Belichten größerer Strukturen kann die Probe mithilfe einer zweiten Positioniereinheit in der x-y-Ebene verschoben werden. Dort wird die Probe wieder mit der Nanopositioniereinheit verfahren, so können große Strukturen aus vielen kleinen Teilen zusammengesetzt werden. Der verbaute x-y-Schrittmotortisch (Märzhäuser Scan 120 x 100; Kontrolleinheit: Lang MCL-2) hat eine Reichweite von 100 mm x 120 mm bei einer Auflösung von ca. 1 μm . Basierend auf dem hier vorgestellten Aufbau werden in der Literatur die unterschiedlichsten Modifikationen beschrieben. Hier werden zum einen akustooptische Modulatoren (AOM) zur Kontrolle der Belichtungszeit und Intensität verwendet [76]. Als Alternative zur Nanopositioniereinheit kommen Galvo-Scanner zum Einsatz [76]. Diese erlauben ein schnelleres Verfahren des Fokuspunktes, allerdings wird die Größe der Strukturen auf das Sichtfeld des Objektivs beschränkt. Kommerzielle Systeme kombinieren beide Optionen und bieten so die Möglichkeit größere Strukturen schnell und auf den Nanometer genau zu belichten [77]. Bei der Verwendung von Galvo-Scannern wird das Auflösungsvermögen jedoch durch das Koma limitiert, weil die Lichtstrahlen nicht parallel zur optischen Achse des Objektivs verlaufen [22, 28]. Alternativ zu Systemen mit nur einem Fokuspunkt können auch mehrere Fokuspunkte gleichzeitig zum Belichten verwendet werden, dann kommen Mikrolinsenarrays [78], diffraktive Optiken [79], Mikrospiegelarrays (engl. *digital mirror device*, DMD) [80] und räumliche Modulatoren [81] zum Einsatz^{1,2}.

¹In der Literatur werden noch weitere Aufbauten beschrieben, einen Überblick ist in den folgenden Reviews gegeben [3].

²Mit Ausnahme von DMD-basierten Systemen werden diese in der Regel zur Herstellung periodischer Strukturen verwendet, Mikrospiegelarrays erlauben zusätzlich eine abbildende Belichtung.

4.1.1. Einbau der Probe

Die mit Fotolack beschichtete Probe wird umgekehrt in den Probenhalter eingesetzt (siehe Abb.: 4.2), sodass der Fotolack und das Immersionsöl durch das Glassubstrat getrennt sind. Für kurze Belichtungszeiten von wenigen Minuten stellt ein direkter Kontakt zwischen Immersionsöl und Fotolack kein Problem dar [82]. Allerdings zeigt sich für Belichtungszeiten von einigen Stunden eine deutliche Trübung des Fotolacks. Aus diesem Grund wird für transparente Substrate die Probe invertiert in den Probenhalter eingesetzt [76, 83–87]. Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurden auf einem 170 μm dicken Glassubstrat belichtet. Die Fokusslänge des Objektivs limitiert in diesem Fall die maximale Höhe der Strukturen auf ca. 100 μm , was für alle hier hergestellten Proben ausreichend war.

4.1.2. Ausrichten der Probe

Eine präzise Strukturierung setzt eine exakte Positionierung der Probe voraus, sodass der Kontakt zwischen Substrat und Struktur immer gewährleistet wird. In der Mikroskopie ist das Auffinden der Glasgrenzfläche problemlos möglich. Beim DLW hingegen ist das Suchen der Grenzfläche wesentlich komplizierter, da der Fotolack in der Regel einen ähnlichen Brechungsindex wie das Substrat besitzt. Hier kommen entweder Autofokussysteme zum Einsatz [88] oder die Grenzfläche wird mithilfe der Fluoreszenz des Fotolacks bestimmt [75, 84]. In dem hier verwendeten Aufbau wird die Fluoreszenz-Methode verwendet. Dabei wird die 2PA im Fokuspunkt zur Anregung des Fotolacks genutzt und die Fluoreszenz mittels der Mikroskopkamera beobachtet. Abbildung 4.2 zeigt die schematische Darstellung dieser Methode und die positionsabhängige Intensität der Fluoreszenz. Das Volumen, indem es zur 2PA kommt, ist größer als das Voxel der 2PP [84]. Dementsprechend muss bei der Bestimmung der Grenzfläche mit einer Leistung gearbeitet werden, die wesentlich kleiner ist als die Polymerisationsschwelle des Fotolacks. Wird der Fokuspunkt vom Substrat in Richtung des Fotolacks bewegt, so kommt es nahe der Grenzfläche zur Fluoreszenz, ohne dass eine unerwünschte Polymerisation stattfindet. Mithilfe dieser Methode kann die Grenzfläche auf ± 250 nm genau bestimmt werden. Die Kamera dient ausschließlich der Bestimmung

der Grenzfläche und nicht der Prozessüberwachung. Da es bei der Bestimmung der Grenzfläche nicht zu einer Quervernetzung des Fotolacks kommt, ist zu diesem Zeitpunkt auch noch keine Änderung des Brechungsindex zu erkennen [76, 89]. Des Weiteren kann diese Methode genutzt werden,

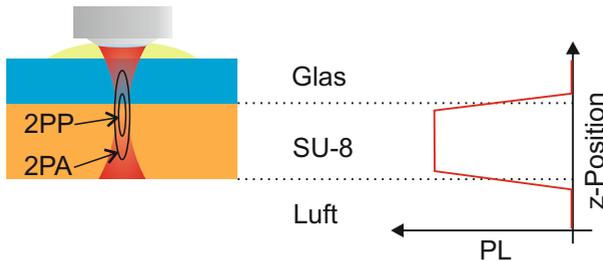


Abbildung 4.2.: Die Fluoreszenz wird durch die 2PA angeregt, der Bereich der 2PP ist wegen des Schwellverhaltens des Fotolacks wesentlich kleiner. Die Intensität der Fluoreszenz kann nur im Fotolack angeregt werden und ist von der z-Position des Fokus abhängig.

um die Verkippung des Substrats zu kompensieren, wie Abbildung 4.3 a) zeigt. Eine zu starke Verkippung führt dazu, dass die Voxel keinen Kontakt zum Substrat mehr haben. Das andere Extrem wäre, dass sie komplett in das Substrat eintauchen und damit kein Fotolack mehr vernetzt wird. Eine grobe Justage der Verkippung kann durch Mikrometerschrauben am Probenstisch des Mikroskops vorgenommen werden. Ein exakter Ausgleich der Verkippung kann vorgenommen werden, indem die x-, y- und z-Position der Grenzfläche an mindestens drei Punkten um die Struktur bestimmt wird. Die Steuerungssoftware korrigiert dann die z-Position an jedem Punkt der Probe. So können alle Voxel entsprechend der Verkippung direkt an die Grenzfläche geschrieben werden (Abbildung 4.3 (c)) [90]. Eine weitere Möglichkeit ist das Unterbauen der gewünschten Struktur, sodass der Substratkontakt immer gewährleistet ist (Abbildung 4.3 (b)) [75].

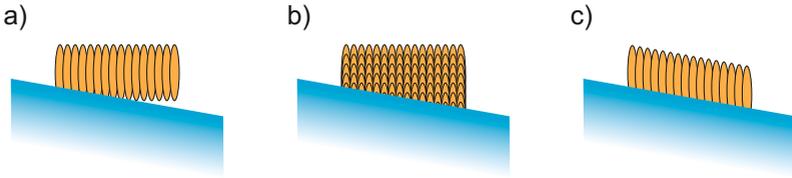


Abbildung 4.3.: (a) Die Verkipfung des Substrats wird beim Schreiben der Struktur nicht berücksichtigt, sodass sich die Struktur vom Substrat ablösen kann [90]. (b) Das Unterbauen der Struktur verhindert ein Ablösen [75]. (c) Die Position der Voxel wird an die Substratverkipfung angepasst.

In der Regel wird der Startpunkt so gewählt, dass die Belichtung immer um einige Mikrometer unterhalb der Glasoberfläche beginnt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Strukturen immer fest mit dem Substrat verbunden sind.

4.2. Belichtungsstrategie

Die Wahl einer geeigneten Belichtungsstrategie hat entscheidenden Einfluss auf die gesamte Belichtungsdauer und die Beschaffenheit der Oberflächen. Prinzipiell werden dreidimensionale Strukturen Ebene für Ebene belichtet, wobei der Abstand Δz kleiner sein muss als die Voxelgröße (siehe Abb.: 4.4). Aufgrund des Verhältnisses von Voxelgröße zu Voxelradius ist der axiale Abstand der Ebenen in der Regel um einen Faktor 2-3 größer als der laterale Abstand.

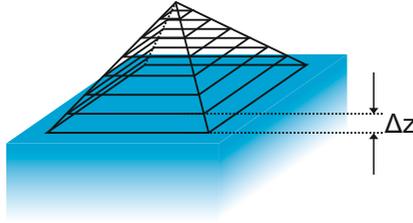


Abbildung 4.4.: Belichtung einer dreidimensionalen Struktur mit der Ebene-für-Ebene Methode, mit Δz dem Abstand der einzelnen Ebenen [91].

Die einzelnen Ebenen können dann auf unterschiedliche Weisen belichtet werden. In Abbildung 4.5 sind die wichtigsten Verfahren schematisch dargestellt. Zum einen können die Ebenen aus einzelnen Voxeln zusammengesetzt werden, dabei sollte der Abstand Δx und Δy kleiner sein als der Durchmesser der Voxel. Zum anderen kann eine Ebene aus einzelnen Linien aufgebaut werden. Je nach Anwendung werden die Abstände so gewählt, dass entweder eine glatte oder eine nanostrukturierte Oberfläche entsteht. Eine detaillierte Betrachtung der Oberflächeneigenschaften in Abhängigkeit der Belichtungsstrategie ist in der Literatur zu finden [92–94].

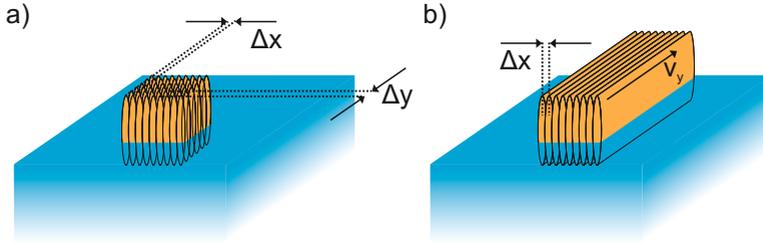


Abbildung 4.5.: Vergleich der Belichtungsstrategie für eine Ebene: a) Die Ebene besteht aus einzelnen Voxeln im Abstand Δx und Δy . b) Die Ebene wird aus Linien mit der Geschwindigkeit v_y belichtet, diese haben einen Abstand Δx .

4.2.1. Prozesszeit

Einerseits unterscheiden sich die Belichtungsstrategien in der Beschaffenheit der Oberflächen, andererseits ist die Prozesszeit zum Belichten der jeweiligen Strukturen nicht zu vernachlässigen. Im Vergleich zur Belichtung mit einzelnen Voxeln muss der Shutter bei der kontinuierlichen Belichtung einer Linie nur einmal betätigt werden. Das Öffnen und Schließen des Shutters geschieht parallel zum Beschleunigen und Abbremsen der Probe. Wird eine Strecke von $100\ \mu\text{m}$ mit einer Geschwindigkeit von $1\ \text{mm/s}$ geschrieben, so dauert diese Bewegung $100\ \text{ms}$. Für das Beschleunigen und Abbremsen der Probe werden jeweils $20\ \text{ms}$ benötigt. Die Zeit zum Schreiben einer $100\ \mu\text{m}$ langen Linie beträgt also $140\ \text{ms}$. Wird die Linie hingegen aus einzelnen mit einem Voxeldurchmesser von $0,5\ \mu\text{m}$ und einer Überschneidung der Voxel von $50\ \%$ zusammengesetzt, so besteht diese Linie aus 400 einzelnen Voxeln. Bei einer Belichtungszeit von $10\ \text{ms}$ pro Voxel werden $4000\ \text{ms}$ benötigt, bis die Linie geschrieben ist. Dabei wird das Anfahren der einzelnen Positionen vernachlässigt. Die Vorteile der Methode der kontinuierlichen Belichtung sind die wesentlich kürzeren Prozesszeiten. Des Weiteren ist die Oberflächenrauheit der Struktur wesentlich kleiner [95], da sie nicht aus einzelnen Voxeln zusammengesetzt ist. Eine Abschätzung der Belichtungsdauer t für eine bestimmte Struktur ist gegeben durch [96]:

$$t = \frac{xyzF}{Rv} \quad (4.1)$$

Mit der Höhe z , Breite y und Länge x der Struktur, F gibt den Füllgrad des so aufgespannten Volumens an. R ist die bei der Schreibgeschwindigkeit v erreichte Strukturgröße einer Linie. Überdies kann der Füllgrad der Struktur reduziert werden, indem nur eine äußere Hülle belichtet wird (Abb.: 4.6). Diese verhindert, dass der unbelichtete Fotolack beim Entwickeln gelöst wird. Im Anschluss wird die gesamte Struktur mit UV-Licht belichtet, sodass die gesamte Struktur vernetzt wird.

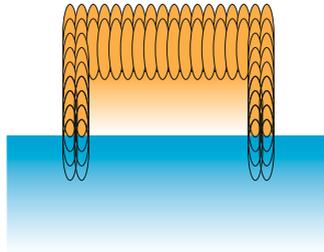


Abbildung 4.6.: Belichtung der äußeren Schale. Hier wird nur die Oberfläche der Struktur belichtet, diese schützt den unbelichteten Fotolack im Inneren der Struktur beim Entwickeln. Zum vollständigen Vernetzen der Struktur wird diese im Anschluss mit UV-Licht belichtet.

4.3. Programmerstellung

Das Schreiben beliebiger Bahnkurven kann mithilfe des Kontrollers realisiert werden, indem eine Zeit-Ortskurve für jede Bewegung definiert wird. Die so generierte Zeit-Ortskurve wird anschließend von der Positioniereinheit umgesetzt. Die Ansteuerung des Shutters wird vom Controller der Positioniereinheit übernommen, sodass die Belichtung erst bei einer konstanten Endgeschwindigkeit erfolgt. Die Zeit-Ortskurve zum Schreiben einer Linie ist in Abbildung 4.7 a) dargestellt. Der belichtete Bereich ist hier grau hinterlegt. Zusätzlich zur Linienlänge wird noch eine Strecke

zum Beschleunigen und Abbremsen der Positioniereinheit benötigt. Zum Belichten ganzer Flächen können zwei Bewegungen überlagert werden. Die entsprechenden Zeit-Ortskurven für die x- und y-Achse, sowie die überlagerte Bewegung ist in Abbildung 4.7 b) zu sehen. Der Controller bietet die Möglichkeit beliebige Zeit-Ortskurven für maximal zwei Achsen zu überlagern. Dementsprechend vielfältig sind die resultierenden Strukturen, welche mithilfe der Positioniereinheit realisiert werden können.

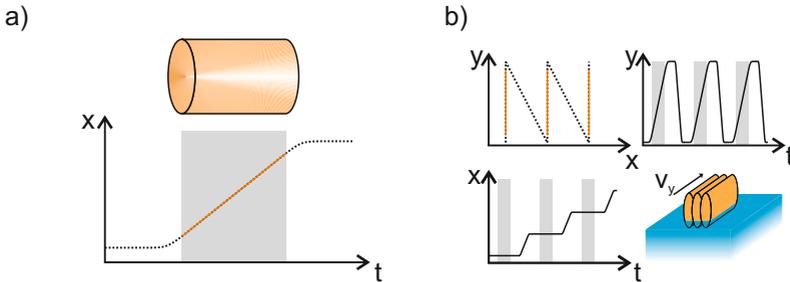


Abbildung 4.7.: (a) Weg-Zeit-Diagramm zum Belichten einer Linie, der Shutter wird erst bei Erreichen einer konstanten Endgeschwindigkeit geöffnet. (b) Weg-Zeit-Diagramme zweier Achsen und die Superposition zum Belichten einer Struktur bestehend aus drei Linien.

In der folgenden Tabelle sind die Parameter aufgeführt, die zur Programmierung notwendig sind. All diese Parameter werden in einer Zeile eines Textdokuments hinterlegt und entsprechen einem Belichtungsschritt. Das Textdokument wird von der Steuerungssoftware interpretiert und an die jeweiligen Controller der Positioniereinheit weitergeleitet.

Parameter	Beschreibung
x-, y- und z-Koordinate / μm	Koordinaten die angefahren werden, entweder absolut oder relativ
Geschwindigkeit / mm/s	Geschwindigkeit zum Belichten der Struktur
Beschleunigung / mm/s^2	Beschleunigung der Positioniereinheit
Delay / ms	Verzögerung zum auslösen des Shutters (nur beim Belichten mit der MCL-Stage)
Belichtungszeit / ms	Zeit zum Belichten einzelner Voxel
Leistung / mW	Laserleistung beim Belichten
Positioniereinheit	Wahl der Positioniereinheit (MCL oder Pi)
abs. / rel. Bewegung	wird die Bewegung absolut oder relativ zum aktuellen Punkt ausgeführt
Form	(Voxel, Linie, Fläche, Kreise)

Tabelle 4.1.: Liste der Parameter für die Programmerstellung

Die Formen (Voxel, Linie, Fläche, Kreise), welche belichtet werden, sind in einer zweiten Datei hinterlegt. Diese beinhaltet die Bewegungsrichtung, die Länge der Linien, deren Abstand sowie die Anzahl der Linien.

Das Erstellen von Programmen zur Belichtung einfacher Strukturen erfolgt für einfache Strukturen in der Regel manuell. Für komplexe dreidimensionale Strukturen wurde eine spezielle Software geschrieben. Das CAD-Modell einer beliebigen Struktur wird, in ein für die Software interpretierbares Format, exportiert. Hier dient das Stereolithografie-Format (STL) als Standardschnittstelle zwischen einer CAD-Software und der Software zur Programmerstellung. Das STL-Format beschreibt die Oberfläche mithilfe von dreieckigen Facetten. Zu jeder dieser Facetten existiert ein Normalenvektor, der in Richtung des Körperinneren zeigt. Abbildung 4.8 a) zeigt exemplarisch eine Struktur mit den Facetten des STL-Formats. In der Software (siehe Abb.: 4.8 b) kann die Struktur entweder aus einzelnen Voxeln zusammensetzen oder aus Linien, dazu werden jeweils die Abstände in x-, y- und z-Richtung benötigt. Dementsprechend werden die Programme für die Steuerungssoftware erzeugt. Die Abbildung 4.8 c) zeigt die Startpunkte der einzelnen Linien in blau, die belichtete Li-

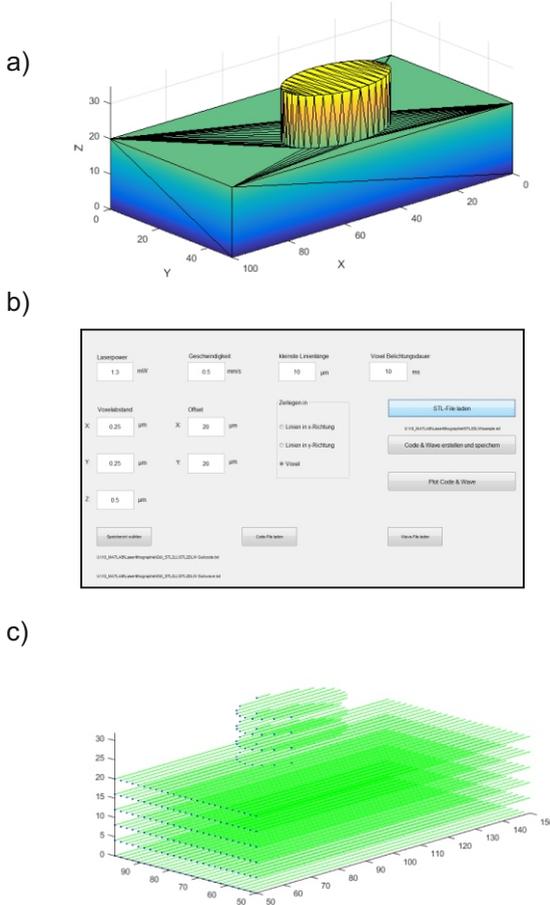


Abbildung 4.8.: a) Darstellung einer dreidimensionalen Struktur im STL Format. b) Benutzerinterface der Software zum Umwandeln der CAD-Modelle. c) Die resultierende Struktur mit den Startpunkten (blau) und den belichteten Linien (grün).

nie ist in grün dargestellt. Zusätzlich werden in nebeneinanderliegende Linien gleicher Länge zu einem Befehl zusammengefasst (siehe Abb.: 4.7 b), sodass diese als Fläche belichtet werden.

4.4. Voxeldosimetrie

Zur Bestimmung der Voxelgröße in Abhängigkeit der Belichtungsparameter wird in der Regel die in Abbildung 4.9 gezeigte Teststruktur verwendet. Dabei werden die einzelnen Voxel immer mit derselben Belichtungszeit und Laserleistung belichtet, sodass sich ihre Größe nicht verändert. Entlang einer Linie werden mehrere Voxel belichtet, ohne dass diese überlappen. Lediglich die z-Position wird schrittweise um $\Delta z = 100 \text{ nm}$ erhöht. Die Startposition des ersten Voxels wird so gewählt, dass es vollständig im Glassubstrat liegt. Die z-Position wird schrittweise erhöht, bis das letzte Voxel keinen Kontakt zum Substrat mehr hat. Alle Voxel ohne Kontakt zum Substrat werden im Entwicklerbad weggespült oder liegen anschließend aus der Substratoberfläche. Anhand der so belichteten Struktur lassen sich die

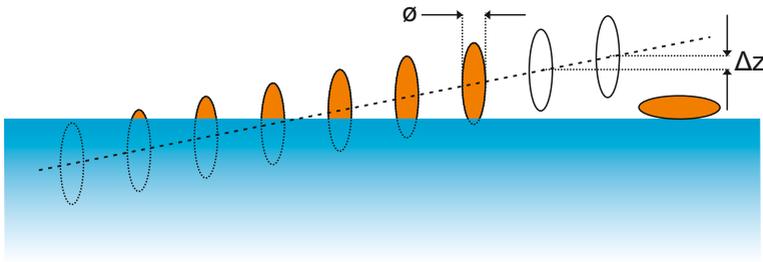


Abbildung 4.9.: Teststruktur zur Bestimmung der Voxelgröße in Abhängigkeit der Belichtungsparameter

Voxellänge und der Durchmesser für eine Laserleistung und Belichtungszeit bestimmen. Zur Bestimmung des Durchmessers wird ein aufrecht stehendes Voxel vermessen, dessen Mittelpunkt oberhalb der Substratgrenzfläche liegt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass der maximale Durchmesser des Voxels gemessen wird. Die Voxellänge wird durch Multiplikation der Anzahl

aller sichtbaren aufrecht stehenden Voxel mit dem Höhenunterschied Δz errechnet. Alternativ können beide Parameter auch an einem liegenden Voxel bestimmt werden. Da diese allerdings teilweise weggespült werden oder nicht eindeutig zugeordnet werden können, wird in der Regel die erste Methode bevorzugt. Diese Struktur ist in der Literatur auch als absteigende Voxelreihe (engl. *descending voxeltest*) bekannt [83, 85, 87, 97].

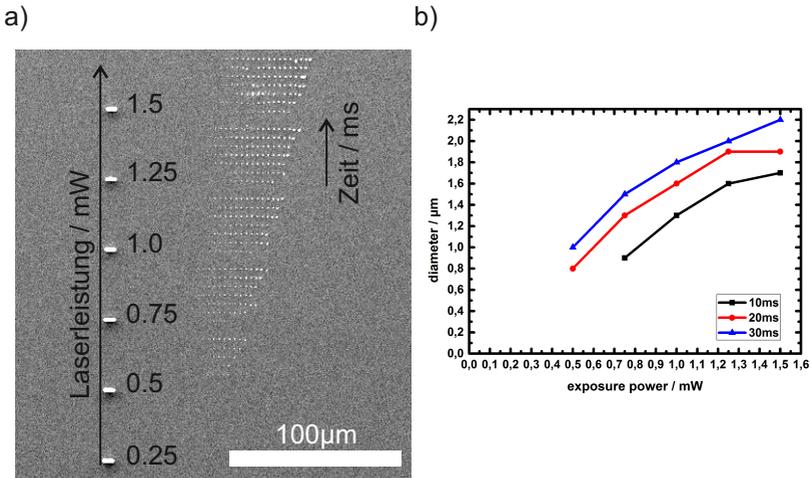


Abbildung 4.10.: (a) REM Aufnahme eines Testfeldes. (b) Auswertung des Voxeldurchmessers über der Leistung bei der Belichtung mit unterschiedlichen Belichtungszeiten.

Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM) eines vollständigen Testfeldes für unterschiedliche Laserleistungen und Belichtungszeiten ist in Abbildung 4.10 a) dargestellt. Die Auswertung zeigt den zu erwartenden Verlauf des Voxeldurchmessers über der Laserleistung (siehe Abb.: 4.10 b). Analog dazu kann die Breite einer Voxelreihe abhängig von der Geschwindigkeit und der Leistung mit einer ähnlichen Struktur bestimmt werden. Da sich aus den experimentellen Daten die Polymerisationsschwelle des Fotolacks nicht direkt ablesen lässt, wird diese durch einen Fit mit dem

theoretischen Verlauf berechnet. Aus der Theorie wäre zu erwarten, dass der kleinste Durchmesser der Voxel nur wenige Nanometer beträgt. Im Experiment ist der Durchmesser durch Schwankungen in der Laserleistung und der Strahlage des Lasers limitiert [30, 98].

5. Herstellung großflächiger Strukturen durch 2PP und Hybrid-Lithografie

In diesem Kapitel wird ein Verfahren vorgestellt, um Strukturen durch eine Kombination aus der 2PP und der UV-Lithografie herzustellen. Dieser Ansatz, im Folgenden Hybrid-Lithografie genannt, nutzt die Vorteile der UV-Lithografie zur Herstellung großflächiger zweidimensionaler Strukturen und ergänzt diese mit der Möglichkeit der 2PP dreidimensionale Mikro- und Nanostrukturen zu erzeugen. Das dreidimensionale Ausrichten zur Kombination der beiden Verfahren spielt eine entscheidende Rolle. Hierzu wurde der Fotolack für die UV-Lithografie mit einem Farbstoff dotiert, sodass für das Ausrichten der 2PP die Fluoreszenz des Fotolacks genutzt werden kann. Des Weiteren wird die Hybrid-Lithografie anhand verschiedener Strukturen und Anwendungen gezeigt.

5.1. Herstellung großflächiger Strukturen

Für die Herstellung von dreidimensionalen Strukturen werden heutzutage eine Vielzahl unterschiedlicher lithografischer Technologien verwendet. Zur Herstellung mikroelektromechanischer Systeme (MEMS) wird die UV-Lithografie verwendet. Die Dreidimensionalität wird durch einen schichtweisen Aufbau (engl.: layer-by-layer) oder durch Grautonlithografie (engl.: gray-scale-lithography) erzielt [12, 37]. In der Röntgentiefenlithografie können komplexe 3D Strukturen durch mehrfache Belichtung unter verschiedenen Einfallswinkeln erzeugt werden [99]. Im Gegensatz zu diesen Verfahren gibt es unterschiedliche maskenfreie Belichtungsverfahren die eine 3D Strukturierung ermöglichen, so z. B. die Mikro-Stereolithografie [100, 101]. Die Kombination zweier Belichtungsverfahren ermöglicht es, die technischen Einschränkungen eines Verfahrens zu kompensieren. Diese Art der Strukturierung wird in der Literatur teilweise als Hybrid-Lithografie bezeichnet. Die Hybrid-Lithografie nutzt dabei die unterschiedlichsten Kombinationen aus Mikro-Stereolithografie und UV-Lithografie [102], Elektronenstrahlolithografie und Röntgentiefenlithografie oder UV-Lithografie [103, 104].

Dennoch haben all diese Verfahren entscheidende Nachteile bei der Herstellung großflächiger 3D Mikro- und Nanostrukturen, diese beruhen auf der limitierten Auflösung, den langen Prozesszeiten zur Belichtung großer Flächen oder den hohen Investitionskosten. Die Herstellung komplexer nanoskaliger 3D Strukturen durch 2PP konnte in den vergangenen Dekaden erfolgreich demonstriert werden .

Bei der Lithografie durch 2PP können relativ einfach dreidimensionale Nanostrukturen hergestellt werden. Sollen jedoch zusammenhängende großflächige Strukturen belichtet werden bestehen gewisse Einschränkungen. Diese ergeben sich aus dem Schreibfeld der verwendeten Nanopositioniereinheit (hier: $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$). Zum Schreiben größerer Strukturen wird eine Step-And-Repeat Technik angewendet, sodass mehrere Schreibfelder aneinandergesetzt werden. Prinzipiell können so beliebige große Strukturen hergestellt werden. Um sicherzustellen, dass die Strukturen miteinander verbunden sind, müssen die einzelnen Schreibfelder überlappen. Dies führt zu einer doppelten Belichtung und folglich zu einer Variation der Strukturgröße. Dieses Problem besteht immer bei der Herstellung von Strukturen größer als das Schreibfeld und ist in der Literatur

als Stitching-Problem bekannt [3]. In axialer Richtung ist die Größe der Strukturen zusätzlich durch den Arbeitsabstand des verwendeten Objektivs limitiert. Die Dip-In-Lithografie umgeht diese Limitierung in z-Richtung, indem das Objektiv direkt in den flüssigen Fotolack eingetaucht wird. Dieser übernimmt zusätzlich noch die Aufgaben des Immersionsöls zur Anpassung des Brechungsindex [105, 106]. Dennoch besteht weiterhin die laterale Limitierung der Strukturgröße. Abbildung 5.1 zeigt den Stitching-Fehler, der beim Zusammensetzen mehrere Schreibfelder entsteht. Hier spielen zwei Faktoren eine entscheidende Rolle: Einerseits, dass die Genauigkeit der zweiten Positioniereinheit aus Kostengründen wesentlich geringer ist. Des Weiteren wird der Fotolack hier mehrfach belichtet.

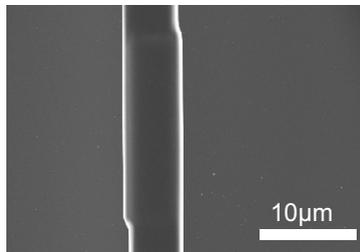


Abbildung 5.1.: Stitching-Fehler: Strukturverbreiterung aufgrund der zweifachen Belichtung an der Nahtstelle zweier Schreibfelder.

5.2. Anpassung der Dosis

Eine Möglichkeit den Stitching-Fehler zu minimieren besteht darin, die Dosis anzupassen, sodass trotz doppelter Belichtung die gewünschte Strukturgröße entsteht. Entsprechend der Dosimetrie muss die Dosis zum Belichten der überlappenden Bereiche so gewählt werden, dass die Breite der einfach belichteten Struktur der einer doppelt belichteten Struktur entspricht (siehe Abb.: 5.2). Die Anpassung der Dosis kann entweder über die Geschwindigkeit oder der Leistung beim Belichten erfolgen. Im Folgenden wird exemplarisch das Vorgehen zur Anpassung der Dosis beschrieben.

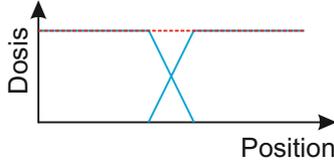


Abbildung 5.2.: Anpassung der Belichtungsdosis zur Minimierung der Stitching-Fehler. Die Dosis der beiden Belichtungsschritte (blau) ergibt in Summe eine konstante Dosis.

Die Referenzstruktur bestand aus einem $5\ \mu\text{m}$ hohen Block, welcher aus 11 Ebenen in einem Abstand $\Delta z = 500\ \text{nm}$ zusammengesetzt wurde. Jede Ebene bestand aus 10 Linien in einem Abstand von $\Delta y = 250\ \text{nm}$. Die Linien wurden mit einer Leistung von $1,5\ \text{mW}$ und einer Geschwindigkeit von $1000\ \mu\text{m/s}$ belichtet. Insgesamt hatte die Struktur eine Breite von $b(D_1) = 3,65\ \mu\text{m}$. Ziel der Untersuchung war es, die Breite der Referenzstruktur mit einer doppelten Belichtung zu erreichen.

$$b(D_1) = b(D_2 + D_3) \quad (5.1)$$

Zur experimentellen Überprüfung wurden zwei Versuche durchgeführt, bei denen einerseits die Dosen D_2 und D_3 entweder mit variierender Leistung und konstanter Geschwindigkeit eingestellt wurden. Andererseits wurde die Leistung konstant gehalten und die Geschwindigkeit variiert. Dazu wurden jeweils ein $30\ \mu\text{m}$ langer Block mit der Dosis D_2 und ein $15\ \mu\text{m}$ langer Block mit der Dosis D_3 überlagert, sodass immer der rechte Teil des langen Blocks doppelt belichtet wurde. Abbildung 5.3 b) zeigt das Testfeld und die Auswertung für die Variation der Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der langen Blöcke blieb konstant bei $1000\ \mu\text{m/s}$, lediglich die Geschwindigkeit der kurzen Blöcke wurde von unten ($500\ \mu\text{m/s}$) nach oben ($2000\ \mu\text{m/s}$) variiert. Die Leistung beider Blöcke wurde von rechts nach links sukzessive von $0,9\ \text{mW}$ auf $1,5\ \text{mW}$ erhöht. Mit steigender Geschwindigkeit der kurzen Blöcke nimmt die Belichtungsdosis ab, dementsprechend nimmt auch die Breite im überlappenden Bereich ab. Für eine Leistung von $1,3\ \text{mW}$ und $1,1\ \text{mW}$ konnte bei einer Geschwindigkeit von $750\ \mu\text{m/s}$ und $1700\ \mu\text{m/s}$ jeweils die Breite der Referenzstruktur erreicht werden.

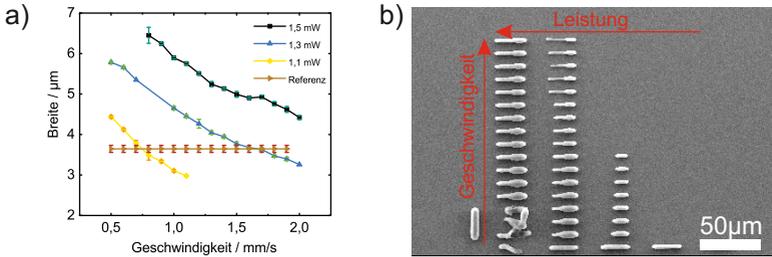


Abbildung 5.3.: a) Auswertung für die Variation der Geschwindigkeit b) REM-Aufnahme des dazugehörigen Testfeldes.

Für die Geschwindigkeitsvariation bei einer Leistung von 1,1 mW sind die langen Blöcke nicht mehr zu erkennen, da hier die Dosis unterhalb der Polymerisationsschwelle liegt. Mit der zusätzlichen Dosis der zweiten Belichtung konnte auch hier die Breite der Referenzstruktur erreicht werden. Unabhängig von der Geschwindigkeit konnte bei einer Leistung von 1,5 mW die entsprechende Breite durch die doppelte Belichtung nicht erreicht werden. Da die langen Blöcke hier mit der Dosis der Referenzstruktur belichtet wurden, wird sich die Breite mit steigender Geschwindigkeit der Referenz annähern diese jedoch nie erreichen. Analog wurde die Dosis der doppelten Belichtung über die Leistung der beiden Blöcke variiert. Hier wurden beide Blöcke mit einer Geschwindigkeit von 1000 µm/s belichtet und deren Leistung variiert. Abbildung 5.4 zeigt die Auswertung auch hier war es möglich die Referenzbreite zu erreichen. An jedem Schnittpunkt ist die Summe der Dosen D_2 und D_3 in guter Näherung $2,79 \pm 0,14$.

$$D_2 + D_3 = P_2^2 * \frac{1}{v_2} + P_3^2 * \frac{1}{v_3} \quad (5.2)$$

Die doppelte Belichtung mit angepasster Dosis kann also zur Herstellung großer zusammenhängender Strukturen genutzt werden. Der Stitching-Fehler, aufgrund einer zu großen Dosis, tritt bei entsprechenden Leistungen hier nicht mehr auf. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau hat die x-y-Positioniereinheit allerdings eine zu geringe Genauigkeit. Diese würde immer noch zu einem ca. 1 µm großen Versatz führen. Dieser Versatz ist auch der Grund, warum die Versuche nicht mit einzelnen Linien

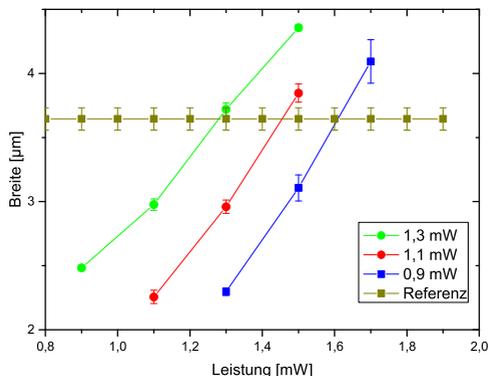


Abbildung 5.4.: Auswertung der doppelten Belichtung mit unterschiedlichen Leistungen.

durchgeführt wurden. Dieser Ansatz zu Herstellung großflächiger Strukturen hat jedoch wesentliche Nachteile: Einerseits nimmt das Belichten mikrofluidischer Strukturen mehrere Tage in Anspruch. Einen mikrofluidischen Kanal mit einem Querschnitt von $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ mit der 2PP herzustellen würden bei einem Abstand von $0,5\ \mu\text{m}$ in z-Richtung und einem lateralen Abstand von $0,25\ \mu\text{m}$ 20000 einzelnen Linien benötigt. Wenn die gesamte Länge des Schreibfeldes genutzt werden könnte, d. h. die Positioniereinheit hätte eine unendliche Beschleunigung, so wäre die Belichtungszeit bei $1000\ \mu\text{m/s}$ für einen $300\ \mu\text{m}$ langen Kanal 1,66 Stunden. Das Belichten eines kompletten mikrofluidischen Systems mit 7 cm Kanal und den dazugehörigen Anschlüssen benötigt mindestens 1,5 Tage. Bei der Belichtung mit einem Galvo-Scanner könnte zwar die Belichtungszeit reduziert werden. Die Stitching-Fehler müssten in diesem Fall in gleicher Weise minimiert werden.

Ein weiterer Grund ist die Ansteuerung der Nanopositioniereinheit. Mit den im Controller hinterlegten Bewegungsmustern kann keine Zeit-Ortskurve realisiert werden, sodass durch Überlagerung eine konstante Dosis eingebracht wird. Zwar kann jeder Punkt der Zeit-Ortskurve berechnet werden und einzeln in den Controller übertragen werden, allerdings dauert das Übertragen von mehreren Tausend Punkten mehrere Sekunden. Diese Prozedur müsste für jede Linie wiederholt werden, was die gesamte Be-

lichtungszeit zusätzlich erhöhen würde. Die Variation der Leistung beim Belichten ist in dem hier verwendeten Aufbau ebenfalls nicht möglich. Das Verfahren des Grauverlauffilters kann nicht schnell genug realisiert werden, um die Leistung synchron an die Bewegung anzupassen.

5.3. Hybrid-Litografie

Fortschritte in der Mikrofluidik ermöglichen die Manipulation von Zellen oder gelöster Moleküle innerhalb eines mikrofluidischen Kanals in drei Dimensionen[107]. Zur Analyse dreidimensionaler Bewegungen in einem Mikrofluidikkanal existieren mehrere Methoden, so zum Beispiel die bildbasierte Analyse der Geschwindigkeit (particle imaging velocimetry, PIV) bzw. der Position von Partikeln (particle tracking velocimetry, PTV) oder die Konfokalmikroskopie. Die einfachste Methode zur Analyse komplexer Strömungen in einem Kanal ist das gleichzeitige Beobachten des Kanals aus zwei unterschiedlichen Richtungen. Die Herstellung dieser Systeme erfordert nicht nur großflächige zweidimensionale Mikrofluidikkanäle, sondern auch die Fähigkeit dreidimensionale Mikrostrukturen zu integrieren. Zusätzlich zu den bereits genannten Verfahren der Hybrid-Lithografie sind aus der Literatur weitere Herstellungsverfahren für solche Systeme bekannt. Dabei werden die unterschiedlichen Verfahren wie Lithografie unter schrägem Winkel [108], Laserablation [109], Protonenlithografie [110] und mechanische Bearbeitung durch Sägen und Polieren eingesetzt [111]. Diese Verfahren werden teilweise verwendet, um die Spiegel direkt zu fertigen oder einen Master für die das Formgießen zu erzeugen. In Kombination mit einem Spiegel, der auf dem Prinzip der internen Totalreflexion (engl.: total internal reflection, TIR) beruht, stellt das Formgießen ein einfaches Verfahren dar die Spiegel in großer Stückzahl zu reproduzieren [112, 113]. Dennoch weisen all diese Techniken entscheidende Nachteile auf. Dennoch sind viele dieser Systeme nicht für die Integration dreidimensionaler Nanostrukturen geeignet. Entweder aufgrund ihrer begrenzten Auflösung, der hohen Anschaffungskosten oder der fehlenden Befähigung zur dreidimensionalen Strukturierung.

Eine alternative Möglichkeit großflächige Strukturen ohne Stitching-Fehler herzustellen wurde im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit entwickelt.

Dabei handelt es sich um eine Kombination aus Ein- und Zwei-Photonen-Prozessen, welche im Folgenden als Hybrid-Lithografie bezeichnet wird. Bei der Hybrid-Lithografie werden die Vorteile der klassischen UV-Lithografie zur Mikrostrukturierung großer Flächen genutzt. Die fehlende Befähigung zum Erzeugen dreidimensionaler nanoskaliger Strukturen wird im Fall der Hybrid-Lithografie durch die 2PP kompensiert. Die Herausforderung bei der Kombination liegt darin, die beiden Verfahren möglichst exakt zueinander auszurichten.

Die Hybrid-Lithografie erfolgt in zwei aufeinanderfolgenden Prozessschritten (Abb.: 5.5). Im ersten Schritt werden mithilfe der UV-Lithografie 2D Strukturen erzeugt und vollständig entwickelt. Dabei ist der Fotolack für den ersten Belichtungsschritt mit einem Farbstoff dotiert. Im zweiten Schritt werden die Strukturen mit undotiertem Fotolack beschichtet und nach dem Ausrichten mittels 2PP strukturiert. Im Anhang 8.3 finden sich die Prozessparameter zur Hybrid-Lithografie wieder. Die bereits vorhandenen Strukturen können dann mithilfe ihres Fluoreszenzsignals zum Ausrichten des folgenden Belichtungsschrittes genutzt werden. Für eine derartige Strukturierung ist das Ausrichten der jeweils erzeugten Strukturen von besonderer Bedeutung.

5.3.1. Ausrichtung der Zwei-Photonen-Polymerisation

Für das Ausrichten zwischen den beiden Schritten müssen die Strukturen des ersten Belichtungsschritts, in der erneut mit Fotolack beschichteten Probe, lokalisiert werden. Unter einem Mikroskop ist der Unterschied zwischen belichtetem und unbelichtetem SU-8 aufgrund des geringen Brechzahlunterschieds kaum zu erkennen. Zusätzlich zur lateralen Ausrichtung der Strukturen muss die 2PP auch noch in z-Richtung ausgerichtet werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, Strukturen seitlich an eine bestehende Struktur zu belichten oder alternativ auf diese zu schreiben. Wie bei der Bestimmung der Grenzfläche zwischen Fotolack und Substrat wird hier die Emission des Fotolacks ausgenutzt, um eine dreidimensionale Ausrichtung zu gewährleisten. Allerdings besteht hier das Problem, dass der Unterschied in der Emission zwischen belichtetem und unbelichtetem Fotolack ohne ein Spektrometer nicht detektiert werden kann. Deswegen wurde für den ersten Belichtungsschritt ein mit Rhodamin 6G dotierter SU-8 Fotolack verwendet. Die folgende Abbildung zeigt den Vergleich der

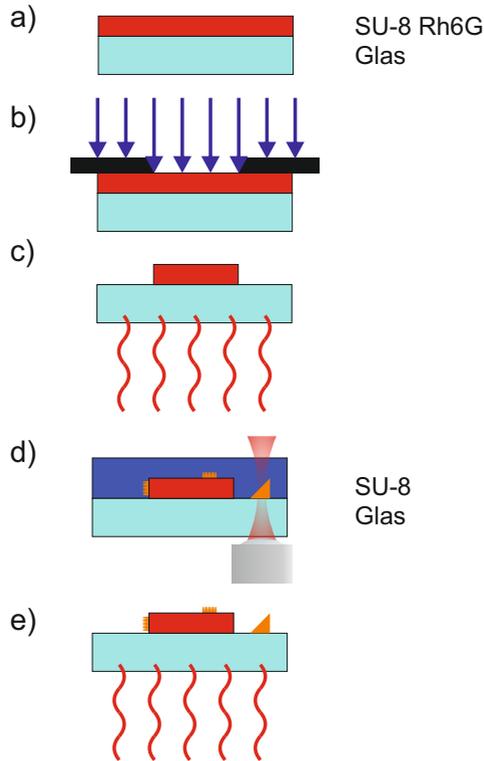


Abbildung 5.5.: Prozess der Hybrid-Lithografie a) Glassubstrat beschichtet mit Rhodamin 6G dotiertem SU-8. b) UV-Lithografie mit einer Chrommaske. c) Hard-Bake der entwickelten Struktur. d) Beschichten der Probe mit SU-8 und Belichtung mit 2PP. e) Hard-Bake der entwickelten Struktur.

Emissionsspektren von SU-8 im unbelichteten undotierten, belichteten dotierten und belichteten undotierten Zustand.

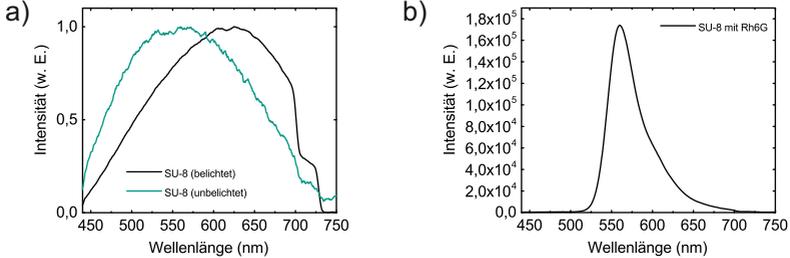


Abbildung 5.6.: a) Vergleich der Emissionsspektren von belichtetem und unbelichtetem SU-8. b) Emissionsspektrum von SU-8 mit Rhodamin 6G dotiert.

Zum Dotieren des Fotolacks wird der Farbstoff zuerst in einem Lösungsmittel gelöst und dann mit dem Fotolack vermischt. Wie im Abschnitt 7.1.2 gezeigt wird, lässt sich fast jedes Lösungsmittel verwenden, da diese keinen Einfluss auf die Strukturierung haben. Infolge der Dotierung kann eine grobe laterale Ausrichtung der Strukturen zueinander mithilfe des Mikroskops erfolgen. Die exakte Positionierung der Strukturen erfolgt dann über die unterschiedlichen Intensitäten der Emission. Die Vorgehensweise beim Ausrichten der Strukturen unterscheidet sich methodisch nicht von der zur Bestimmung der Glas-Fotolack-Grenzfläche. Hier wird die Emission ebenfalls über die 2PA angeregt. Im Vergleich zu reinem SU-8 hat der verwendete Farbstoff jedoch einen wesentlich größeren Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt [114–116], deshalb ist dessen Intensität bei gleicher Laserleistung bedeutend größer (siehe Abbildung 5.7). Ebenfalls größer ist die räumliche Ausdehnung des angeregten Volumens, was bei gleicher Leistung eine geringere Positioniergenauigkeit mit sich bringt. Um trotzdem eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen, wird die Anregungsleistung so weit reduziert, dass die Emission im dotierten SU-8 gerade noch zu erkennen ist. Durch die Anpassung der Leistung wird das Volumen, in dem die Emission angeregt wird, auf ein Minimum reduziert. Zur Bestimmung der Positioniergenauigkeit wurde die von der CCD-Kamera

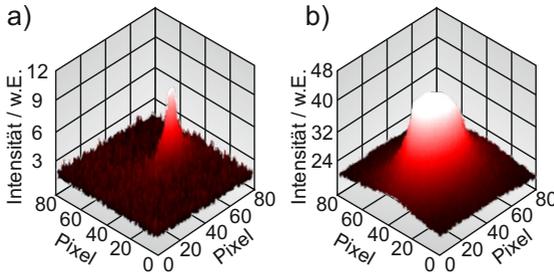


Abbildung 5.7.: a) Intensität der CCD-Kamera für SU-8 b) Intensität der CCD-Kamera für dotierten SU-8.

gemessene Intensität beim Scannen durch die Grenzfläche einer dotierten Struktur hin zum undotierten SU-8 aufgenommen. Das Volumen, in dem die Emission angeregt wird, ist mit dem eines Voxels vergleichbar, d. h. in z-Richtung ist dessen Ausdehnung um einen Faktor 2 bis 4 größer, daher ist in z-Richtung eine geringere Genauigkeit zu erwarten. Abbildung 5.8 zeigt die normierten Intensitäten beim Scannen senkrecht durch eine vertikale und horizontale Grenzfläche. Die eingefügten Grafiken zeigen jeweils die mit Rhodamin dotierte Struktur in rot, die Bewegungsrichtung und das angeregte Volumen in gelb. Wie aufgrund der größeren axialen Ausdehnung zu erwarten war, fällt die Intensität beim Ausrichten an einer horizontalen Grenzfläche über einem Bereich von ca. $2 \mu\text{m}$ ab (siehe Abb.: 5.8 a). Für die vertikale Grenzfläche in Abbildung 5.8 b) ist die Intensitätsabnahme über einen ähnlich großen Bereich zu beobachten. Dies liegt an der Neigung der Grenzfläche, welche durch UV-Lithografie in einer $50 \mu\text{m}$ hohen Schicht hergestellt wurde. In beiden Fällen lässt sich ein ausreichend großer Intensitätsabfall beobachten, sobald ein Teil des angeregten Volumens den dotierten Bereich verlässt. Entsprechend liegt die Positioniergenauigkeit bei unter $1 \mu\text{m}$. Da die Strukturen miteinander verbunden werden sollen und der Startpunkt der 2PP-Belichtung in der dotierten Struktur liegt, ist eine genauere Bestimmung der Grenzfläche nicht notwendig.

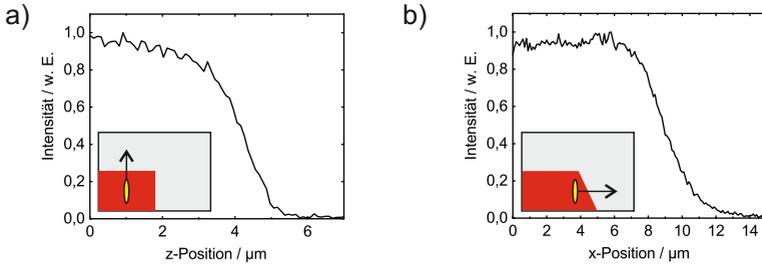


Abbildung 5.8.: Verlauf der Intensität beim Ausrichten: a) axial und b) lateral. Die eingfügten Grafiken zeigen jeweils die mit Rhodamin dotierte Struktur in rot, die Bewegungsrichtung und das angeregte Volumen in gelb.

In Abbildung 5.9 sind kolorierte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Strukturen zu sehen, die mittels des hier vorgestellten Hybrid-Lithografie-Verfahrens hergestellt wurden.

Das Logo des Lichttechnischen Instituts (LTI) wurde einmal seitlich an eine großflächige mit Rhodamin dotierte Struktur belichtet und einmal auf deren Oberfläche (siehe Abb.:5.9 a und b). In Abbildung 5.9 c) ist ein Gitter mit einer Periode von 750 nm zu sehen, welches auf eine bestehende Struktur belichtet wurde. Das Starten der 2PP in der bestehenden dotierten

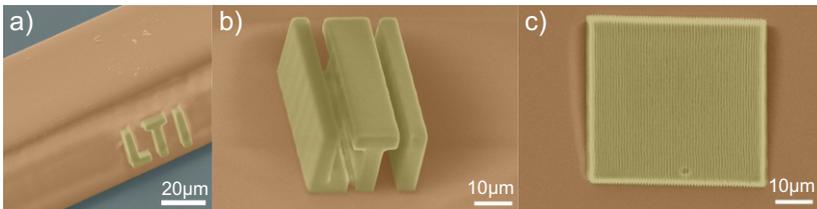


Abbildung 5.9.: Kolorierte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen: Die roten Bereiche sind aus SU-8 mit Rh6G die gelben aus reinem SU-8. a) LTI-Logo an einer Seitenwand. b) LTI-Logo auf einer dotierten Struktur. c) Gitter mit einer Periode von 750 nm auf einer dotierten Struktur.

Struktur führt zu keinerlei Problemen, da die verwendete Laserleistung weit unterhalb der Ablationsschwelle von SU-8 liegt. Bei der UV-Lithografie musste eine erhöhte Dosis verwendet werden, da ein Teil der Photonen vom Rhodamin absorbiert wurden und nicht mehr für die Anregung der fotoaktiven Komponente zur Verfügung stand. Die Dosis bei der 2PP musste aufgrund der Absorption von Rhodamin ebenfalls angepasst werden, allerdings nur, wenn durch eine dotierte Struktur hindurch belichtet wurde.

5.3.2. Anwendungen der Hybrid-Lithografie

Mithilfe der Hybrid-Lithografie wird die Integration von mikrooptischen Elementen in einem mikrofluidischen Chip gezeigt. Im Folgenden wird die Integration von Mikrosiegeln für die PTV gezeigt. Des Weiteren werden diese Spiegel verwendet, um Licht aus einem Wellenleiter auszukoppeln.

5.3.2.1. Partikel im Kanal

Durch die Integration eines einfachen Spiegels ist es möglich, sowohl die Aufsicht als auch die Seitenansicht eines Kanals mit einer Kamera zu beobachten [117–119]. Mithilfe der Hybrid-Lithografie wurde ein Master für die Abformung eines mikrofluidischen Systems mit integriertem TIR-Spiegel hergestellt. Die prinzipielle Funktionsweise der Spiegel wurde anhand der folgenden Struktur verifiziert. Abbildung 5.10 a) zeigt eine REM-Aufnahme des Masters von zwei TIR-Spiegeln, zwischen diesen befinden sich fünf unterschiedlich hohe Säulen. Die gesamte Struktur wurde mittels 2PP hergestellt und dient zum Überprüfen der Funktionsweise der Spiegel. Diese ist in Abbildung 5.10 b) zu sehen. Hier wurde die Struktur mit PDMS abgeformt und unter einem Lichtmikroskop betrachtet. Der Fokus des Mikroskops wurde so weit nach unten verschoben, dass die Seitenflächen der Säulen durch den oberen Spiegel scharf abgebildet werden. Deshalb sind die fünf Säulen nicht mehr im Fokus und sind hier nur noch schwach zu erkennen. In Abbildung 5.11 a) ist der Master des Mikrofluidikkanals nach der UV-Lithografie dargestellt. In der Mikroskopaufnahme ist die Dotierung durch Rhodamin deutlich zu erkennen. In Abbildung 5.11 b) und c) sind REM-Aufnahmen des Masters mit zwei TIR-Spiegeln und des abgeformten PDMS Chips zu sehen. Dieser Chip wurde im Anschluss an

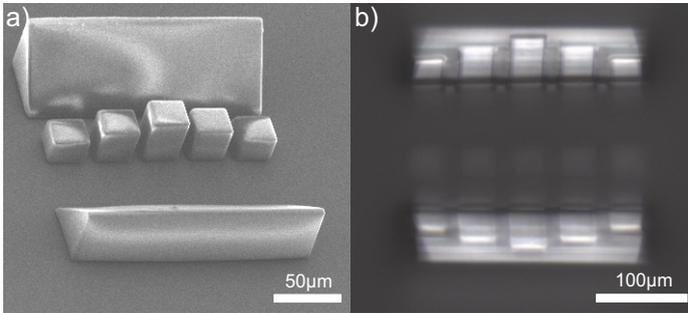


Abbildung 5.10.: a) REM-Aufnahme des Masters von fünf unterschiedlich hohen Säulen zwischen zwei TIR-Spiegeln b) Mikroskopaufnahme der in PDMS abgeformten Struktur. Der Fokus des Mikroskops liegt auf der Seitenfläche der fünf Säulen.

die Herstellung auf ein Objektträgerglas aufgebracht.

Diese Geometrie erlaubt die dreidimensionale Positionsbestimmung von Mikropartikeln in einem mikrofluidischen Kanal. Das fluidische System wurde mit einer phosphatgepufferten Kochsalzlösung (Sigma-Aldrich, phosphate buffered saline with Tween, PBST), Wasser und fluoreszenten Mikropartikeln (Kisker, PFP-6065) befüllt. Die gepufferte Kochsalzlösung verhindert die Sedimentation der Mikropartikel [120] am Kanalboden. Um einen konstanten Fluss durch den Kanal zu gewährleisten, wurde die Lösung durch den Druck einer Wassersäule durch den Kanal befördert [121]. Zur Anregung der Partikel und zur Beobachtung wurde ein invertiertes Mikroskop (Nikon Eclipse TE200-U) verwendet (siehe Abb.: 5.12). In dieses wurde ein diodengepumpter Festkörperlaser (HB-Laserkomponenten GmbH, DPSS grün 532/80) eingekoppelt und über das Objektiv (Nikon 4x/0,10) in den Kanal fokussiert, sodass die Partikel über den gesamten Querschnitt des Kanals angeregt wurden. Dabei war es unerheblich, ob die Partikel direkt angeregt wurden oder der Laserstrahl über den TIR-Spiegel umgelenkt wurde. Über die Mikroskopkamera (Canon EOS 550 D) konnten die Aufsicht und die im TIR-Spiegel sichtbare Seitenansicht des Kanals aufgenommen werden. Das Anregungslicht des Lasers wurde mittels eines Langpassfilters (RU 532 LP, AHF Analysetechnik AG) entfernt. Eine sche-

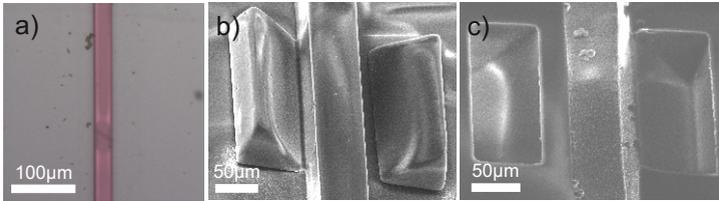


Abbildung 5.11.: a) Die Mikroskopaufnahme des Masters nach der UV-Lithografie zeigt den Kanal aus Rhodamin dotiertem SU-8. b) REM-Aufnahme des Masters mit zwei TIR-Spiegeln, die durch 2PP hergestellt wurden. c) REM-Aufnahme der in PDMS abgeformten TIR-Spiegel und des Kanals.

matische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 5.12 gezeigt, hier befinden sich zwei Partikel im Kanal deren Position sich nur in z-Richtung unterscheidet, dementsprechend ist in der Aufsicht nur ein Partikel zu erkennen. In der Mikroskopaufnahme ist im Kanal nur ein Partikel sichtbar, in der reflektierten Seitenansicht hingegen sind zwei Partikel zu erkennen.

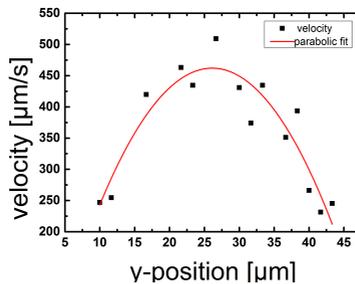


Abbildung 5.13.: Geschwindigkeitsverteilung der Partikel im mikrofluidischen Kanal in einer Ebene $6\mu\text{m}$ über dem Boden.

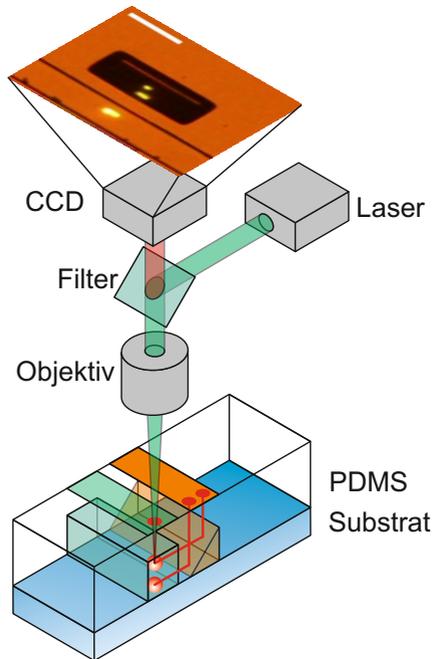


Abbildung 5.12.: Schematische Darstellung eines mikrofluidischen Chips mit TIR-Spiegel zur 3D-Positionsbestimmung im Kanal. Im Kanal befinden sich zwei Partikel, deren Position sich nur in z-Richtung unterscheidet. Die Anregung fluoreszenter Partikel erfolgt über einen Laser mit einer Wellenlänge von 532nm.

Abbildung 5.13 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung der Partikel in einer Ebene $6\ \mu\text{m}$ über dem Boden des Kanals. Zur Bestimmung der Position und der Geschwindigkeit wurde eine Videosequenz ausgewertet. Hier wurden alle Partikel gemessen, deren Position im TIR-Spiegel identisch war. Da die Spiegelfläche um 45° geneigt war, entspricht der Abstand des Partikels von der unteren Kante des Spiegels der Höhe des Partikels im Kanal.

5.3.2.2. Auskoppelspiegel

Die Hybrid-Lithografie wird hier zur Herstellung des Masters genutzt, dieser besteht aus einem $25\ \mu\text{m}$ hohen Abstandshalter und einem TIR-Spiegel (Abb.: 5.14 a). Der TIR-Spiegel hat hier eine Höhe von $50\ \mu\text{m}$, die Spiegelfläche ist um 45° geneigt, sodass es am Luft-PDMS-Übergang zu Totalreflexion kommt. Abstandshalter und TIR-Spiegel sind so zueinander angeordnet, dass die Ebene des Wellenleiters auf halber Höhe des Spiegels liegt und der Spiegel nicht überstrahlt wird. Beim Austritt aus einem Wellenleiter wird das Licht in einen bestimmten Raumwinkel entsprechend der numerischen Apertur des Wellenleiters ($NA=0,31$) abgestrahlt. Der so hergestellte Master wird im Anschluss mit PDMS abgeformt (Abb.: 5.14 b). In das PMDS wird durch die UV induzierte Brechungsindexmodifikation ein Wellenleiter belichtet (Abb.: 5.14 c)¹. In Abbildung 5.14 d) ist der schematische Aufbau zur Demonstration der Wellenleiterkopplung gezeigt. Hier wird Licht aus einer fasergekoppelten Laserdiode in die Facette des Wellenleiters eingekoppelt. Die x-z-Position der Einkoppelfaser kann über eine Positioniereinheit verändert werden. Über dem Auskoppelspiegel befindet sich eine organische Fotodiode, deren Fotostrom gemessen wird. Abbildung 5.15 zeigt die Fotostromantwort der organischen Fotodiode in Abhängigkeit der Position der Einkoppelfaser für ein $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ großes Scanfeld. Bei der verwendeten Messwellenlänge von $635\ \text{nm}$ hat die Fotodiode eine geringe Quanteneffizienz, deswegen fiel der gemessene Kontrast relativ gering aus. Unabhängig davon konnte gezeigt werden, dass sich die integrierten TIR-Spiegel für die senkrechte Auskopplung von Licht aus Wellenleitern eignet.

¹Eine ausführliche Betrachtung der Eigenschaften von UV-induzierten Wellenleitern in PDMS findet sich in der Dissertation von Sebastian Valouch [122]

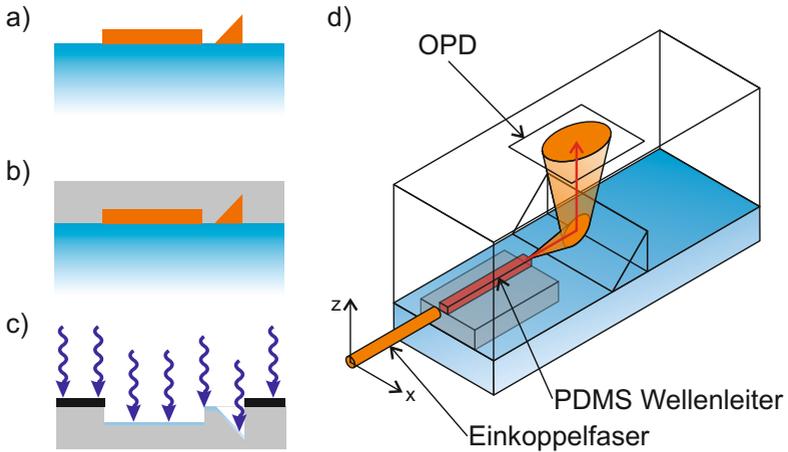


Abbildung 5.14.: Herstellung des Wellenleiters mit TIR-Spiegel zur Auskopplung. a) Hybrid-Lithografie zur Herstellung des Masters. b) Abformung des Masters mit PDMS. c) UV induzierte Brechungsindexmodifikation. d) Messanordnung

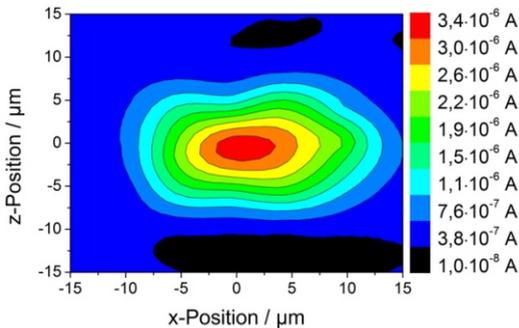


Abbildung 5.15.: Abhängigkeit des Fotostroms von der Position der Einkopplungsfaser

5.4. Zusammenfassung

Dieses Kapitel befasste sich mit der Herstellung großflächiger dreidimensionaler Strukturen. Es konnte gezeigt werden das durch eine Anpassung der Leistung der Stitching-Fehler theoretisch vermieden werden kann. Dennoch eignet sich dieses Verfahren nicht für die Herstellung von großflächigen Strukturen aufgrund der hohen Belichtungszeit und der mangelnden Positioniergenauigkeit. Als Alternative wurde die Hybrid-Lithografie vorgestellt. Diese ermöglicht die Integration komplexer dreidimensionaler Strukturen in großflächige Strukturen, die mittels UV-Lithografie hergestellt wurden. Das Ausrichten der Strukturen zueinander wird durch die Farbstoffdotierung des Fotolacks für die UV-Lithografie erreicht. Dabei konnte eine Genauigkeit in allen Dimensionen von unter 1 μm erreicht werden.

Mithilfe der Hybrid-Lithografie wurden Mikrospiegel hergestellt, die zur senkrechten Auskopplung von Licht genutzt wurden. Licht, aus einem in der Substratebene verlaufendem Wellenleiter, konnte über einen TIR-Spiegel auf eine organische Fotodiode reflektiert werden. Dies ermöglicht die einfache Kopplung an Wellenleiter, die in einen mikrofluidischen Chip integriert sind. Eine weitere Anwendung ist die Positionsbestimmung von Partikeln in einem mikrofluidischen Kanal. Hier wurde der TIR-Spiegel genutzt, um mit einer Kamera gleichzeitig den Kanal von zwei Seiten zu beobachten, somit konnte die Position der Partikel im Kanal eindeutig bestimmt werden.

6. Doppelbelichtung

In diesem Kapitel wird ein Verfahren beschrieben, die kritische Strukturgröße der 2PP weiter zu optimieren. Eine Verbesserung der Strukturgröße wird hier durch eine versetzte doppelte Belichtung unterhalb der Polymerisationsschwelle erzielt. Im weiteren Verlauf werden die theoretischen Grundlagen für die Doppelbelichtung beschrieben sowie die Einflussparameter der Doppelbelichtung mit lateralem Versatz untersucht.

6.1. Limitierung der Voxelgröße

Bei der Betrachtung der Voxelgröße in Abhängigkeit der Laserleistung und der Belichtungszeit ist ein Schwellverhalten der Polymerisation festzustellen, dies deckt sich mit der theoretischen Herleitung der Voxelgröße [30]. Ungeachtet der Eigenschaften des Fotolacks könnten theoretisch Strukturen von einigen Nanometern hergestellt werden, wenn die eingebrachte Dosis nur geringfügig über der Polymerisationsschwelle liegt. Experimentell können solch kleine Strukturen allerdings nicht realisiert werden [98]. Wie in Abbildung 6.1 dargestellt ist die kleinste Strukturgröße weitaus größer.

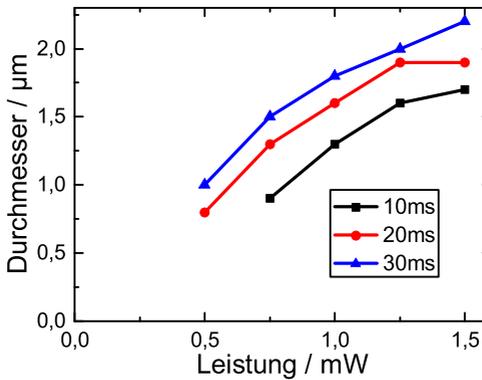


Abbildung 6.1.: Voxelgröße in Abhängigkeit der Laserleistung bei unterschiedlichen Belichtungszeiten

Die Ursachen liegen in der Fluktuation der Laserleistung und einer mangelnden Strahlagenstabilität [30, 98]. Eine Schwankung der Laserleistung von 5 % bewirkt bei einer Strukturgröße von ca. 100 nm eine Änderung der Größe von ca. 40 %. Sind noch kleinere Strukturen gewünscht, so sind noch größere relative Änderungen in der Strukturgröße zu erwarten. In diesem Fall kann die Laserleistung, aufgrund der Fluktuation, unter die zur Polymerisation notwendige Schwelle abfallen, was zu einer Unterbrechung der Struktur führt [98]. Im Entwicklerbad würden diese Bereiche

vollständig entfernt werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten System lässt sich deshalb „nur“ eine Strukturgröße von ca. 150 nm realisieren¹.

6.2. Stand der Technik

Der Wunsch, immer kleinere Strukturen zu belichten, führte zu einer Vielzahl unterschiedlicher Methoden die Strukturgröße beim DLW zu verbessern. Hier werden die wichtigsten Verfahren kurz beschrieben.

Mit dem herkömmlichen Belichtungsverfahren beim DLW mittels 2PP kann durch eine präzise Kontrolle der Laserleistung und einer relativ langsamen Geschwindigkeit von $10 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ eine Strukturgröße von ca. 30 nm belichtet werden [92]. Die lange Belichtungszeit an einer Stelle sorgt dafür, dass die Fluktuationen in der Laserleistung einen geringeren Einfluss auf die Struktur haben. Somit ist eine genauere Kontrolle der zum Überschreiten der Polymerisationsschwelle benötigten Leistung möglich. Bei einer höheren Geschwindigkeit würde dieses Verfahren wieder zu Defekten führen.

Eine weitere Methode zur Reduzierung der Strukturgröße nutzt die zur Intensität proportionale Verteilung der erzeugten Radikale. Bei diesem Verfahren werden zwei Voxel in einem Abstand von 700 nm lange belichtet. Bei der Belichtung entsteht um das polymerisierte Volumen ein Bereich, indem die Radikaldichte nicht ausreicht, um die Monomere vollständig zu vernetzen. Durch die Superposition mehrerer Bereiche bilden sich zwischen den Voxeln ca. 30 nm breite Stäbe [95]. Ein entscheidender Nachteil dieses Verfahrens ist, dass sich die Nanostäbe zufällig ausbilden. Des Weiteren werden immer größere Voxel benötigt, in deren Umgebung sich die Nanostrukturen ausbilden. Das limitiert die Anwendung dieses Verfahrens, z. B. für die Herstellung von photonischen Kristallen.

Bei deren Herstellung kommt ein weiteres mögliches Verfahren zur Minimierung der Strukturgröße zum Einsatz. Hier wird das Aspektverhältnis durch die Überlagerung mehrerer kleiner Strukturen reduziert. Dazu werden mehrere Linien mit einer Breite von 100 nm belichtet, sodass die resultierende Breite ca. 200 nm erreicht wird. So konnte ein Aspektverhältnis von 1,46 erreicht werden [123]. Bei einer einfachen Belichtung, mit einer Linienbreite von 200 nm, würde das Aspekt-Verhältnis zwischen 3

¹Kommerzielle Systeme ermöglichen eine Strukturgröße von 100 nm.

und 5 variieren. Die Linie wäre also zwischen 600 nm und 1000 nm hoch. Jede einzelne Belichtung ist in diesem Fall ausreichend, um den Fotolack zu vernetzen. Die einzelnen Voxellinien haben separat betrachtet wieder ein Aspekt-Verhältnis zwischen 3 und 5.

Eine weitere Methode die Strukturgröße zu reduzieren ist das sogenannte optische Vernetzen (engl.: optical curing). Normalerweise polymerisiert SU-8 erst beim PEB und nicht beim Belichten. Allerdings kommt es bei der Belichtung mit Ultrakurzpulslasern im Fokuspunkt zusätzlich zu einem lokalen Temperatureintrag, sodass gegebenenfalls auf den PEB für die Polymerisation verzichtet werden kann [124]. Mithilfe der optischen Vernetzung konnte die Voxelgröße um einen Faktor zwei reduziert werden. Allerdings mussten für die Belichtung viele Pulse akkumuliert werden, sodass die kleinste erreichte Struktur ca. 160 nm groß war.

Eine vielversprechende Methode stellt die Anregung durch 2PA und anschließende Deaktivierung durch stimulierte Emission (engl.: stimulated emission depletion, STED) dar [98, 125]. Diese Methode nutzt das von Stefan Hell entwickelte Verfahren zur STED-Mikroskopie, für das er 2014 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde [126]. Die durch Absorption angeregten PAG-Moleküle können durch Interkombination in einen reaktiven Triplett-Zustand mit langer Lebensdauer wechseln. Aus diesem Zustand werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Radikale für die Polymerisation gebildet. Jeder mögliche Eingriff in den gesamten Polymerisationsprozess kann die Anzahl der vernetzten Monomere reduzieren. Bei der STED-Methode wird der PAG über die 2PA angeregt, zeitgleich erzeugt ein zweiter Laser mithilfe einer Phasenmaske eine konzentrisch überlagerte Donatmode, welche die angeregten PAG-Moleküle teilweise durch stimulierte Emission in den Grundzustand überführt. Dies führt zu einer Einschnürung des angeregten Volumens und somit zu einem kleineren Voxeldurchmesser. In der Literatur werden unterschiedliche Mechanismen beschrieben, mit deren Hilfe eine lokale Deaktivierung möglich ist. Der bereits beschriebene STED-Prozess [126], der RAPID-Prozess (engl.: resolution augmentation through photo-induced deactivation) [127], der 2PII-Prozess (engl.: two-color photo induced / inhibition) [128] und der ESA-Prozess (engl.: excited state absorption) [129]². Mittels dieser Metho-

²Die Aufzählung, der möglichen Prozesse die zur Deaktivierung führen, erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Teilweise ist noch kein endgültiger Beweis erbracht, um welchen Prozess es sich tatsächlich handelt. Aus der Literatur sind Beispiele bekannt, bei denen ursprünglich andere Prozesse für die Deaktivierung vermutet

den können nicht nur die laterale, sondern auch die axiale Voxelgröße auf ca. 40 nm reduziert werden [133], für Linien beträgt die laterale Auflösung aktuell 65 nm [125]. Ein entscheidender Nachteil dieser Methoden ergibt sich aus den optischen Übergängen in den PAG-Molekülen. Einerseits müssen Laser mit den entsprechenden Wellenlängen zur Verfügung stehen. Andererseits sind die meisten kommerziell erhältlichen PAGs so designt, dass sie eine möglichst effiziente Generation von Radikalen ermöglichen. Daher sind diese in der Regel ungeeignet für eine gezielte Verarmung durch stimulierte Emission [125, 127]. Darüber hinaus ist der experimentelle Aufbau dieser Systeme weitaus komplexer als der für das herkömmliche DLW [3].

6.3. Polymerisationsschwelle

Wie im Kapitel 2 bereits erörtert, muss die Polymerisationsschwelle überschritten werden, sodass nach dem Entwickeln eine Struktur zu erkennen ist. Auch wenn die wörtliche Bedeutung eher darauf schließen lässt, es handele sich um die Schwelle, welche den Polymerisationsprozess in Gang setzt, setzt die Polymerisation der einzelnen Monomere bereits bei Dosen unterhalb der Polymerisationsschwelle ein. Abbildung 6.2 a) zeigt schematisch die Quervernetzung in einem Voxel bei einer Dosis größer der Polymerisationsschwelle, wohingegen Abbildung 6.2 b) die Quervernetzung unterhalb der Polymerisationsschwelle darstellt. In diesem Fall kann die Entwicklerlösung die teilweise polymerisierten Bereiche abtragen, jedoch an der Substratgrenzfläche können die einzelnen Polymere anhaften (siehe Abb.6.2c). Die Variation der Breite ist ein eindeutiges Indiz für die Fluktuation der Laserleistung.

wurden [98, 129]. All diese Prozesse benötigen mehr als eine Lichtquelle mit unterschiedlichen Wellenlängen daher sind diese in der Literatur auch Mehrfarb- oder Multiwellenlängen-Lithografie bekannt [130–132].

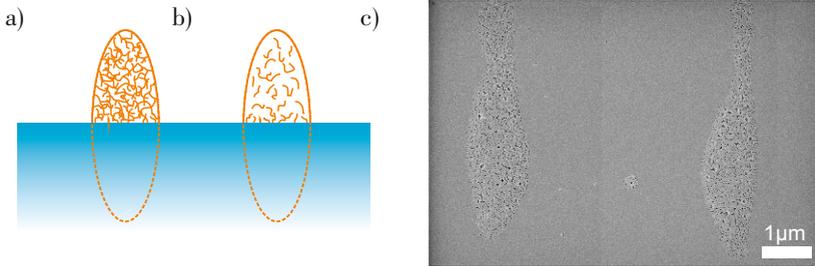


Abbildung 6.2.: a) Schematische Darstellung der Quervernetzung der Polymerketten bei einer Dosis größer der Polymerisationsschwelle und b) unterhalb der Polymerisationsschwelle. c) REM-Aufnahme der entwickelten Glas-SU-8-Grenzfläche bei der Belichtung unterhalb der Polymerisationsschwelle.

Die Erkenntnis, dass es unterhalb der Polymerisationsschwelle bereits zu einer Polymerisation kommt, führte zu der Idee der Doppelbelichtung mit lateralem Versatz zur Reduzierung der Strukturgröße. Bei der 2PP wird die Polymerisationsschwelle bei der Belichtung immer überschritten, um eine ausreichende Quervernetzung des Fotolacks zu gewährleisten. Die Doppelbelichtung mit lateralem Versatz hingegen arbeitet unterhalb der Polymerisationsschwelle, sodass der Fotolack nur teilweise vernetzt. Die Änderung der Löslichkeit im Entwickler ist hier nicht ausreichend, sodass bei einer einzelnen Belichtung der Fotolack vollständig gelöst wird. Durch die Doppelbelichtung kann die Löslichkeit so weit reduziert werden, dass die Strukturen nach dem Entwickeln noch vorhanden sind. Dies führt jedoch noch nicht zwangsläufig zu einer Verkleinerung der Strukturgröße, erst wenn der doppelt belichtete Bereich kleiner wird, kann auch die Strukturgröße minimiert werden. Dies wird durch einen Versatz zwischen den einzelnen Belichtungsschritten erreicht. Abbildung 6.3 zeigt das Konzept der Doppelbelichtung unterhalb der Polymerisationsschwelle, für einen lateralen Abstand Δx zwischen den beiden belichteten Bereichen.

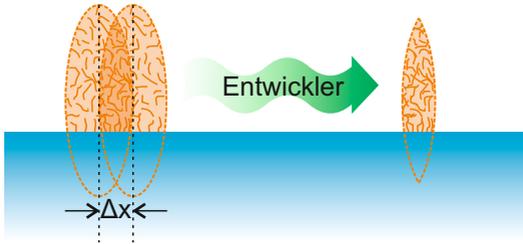


Abbildung 6.3.: Konzept der Doppelbelichtung unterhalb der Polymerisationsschwelle. Durch die Überlagerung zweier nicht vollständig polymerisierter Bereiche. Hier entsteht ein kleiner Bereich, indem die Polymerisationsschwelle überschritten wird.

6.4. Theoretische Beschreibung der Doppelbelichtung

Für die theoretische Beschreibung der Voxeldimensionen wird unter Ausnutzung der Rotationssymmetrie eine eindimensionale Verteilung des Photonенflusses in der Fokusebene angenommen, mit dessen Hilfe der Voxel-durchmesser bestimmt werden kann. Die zweidimensionale Gaußverteilung des Photonенflusses N in der Fokusebene ($z = 0$) kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$N(x, y, t) = N_0(t_{pulse}) \exp \left\{ -2 \frac{(x_C - x_{obs})^2 + (y_C - y_{obs})^2}{r_0^2} \right\} \quad (6.1)$$

Dabei geben x_C und y_C die Position des Maximums an. Wird eine Linie in y -Richtung geschrieben, so wird $y_{obs} = v_y t$. Der Fokuspunkt bewegt sich also mit der Geschwindigkeit v_y in y -Richtung. Zur Vereinfachung der Rechnung soll das Maximum der Verteilung bei $x_C = y_C = 0$ liegen. Für die Berechnung der Linienbreite wird lediglich der Photonенfluss senkrecht zur Bewegungsrichtung benötigt, dieser folgt aus dem Integral

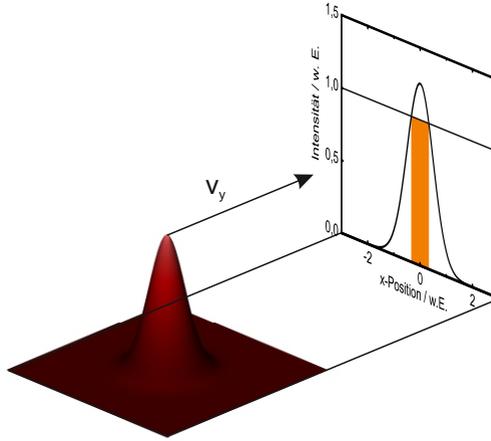


Abbildung 6.4.: Die zweidimensionale Verteilung des Photonenflusses in der Fokusebene ($z = 0$), bei einer Geschwindigkeit v_y . Hier ergibt sich in der x-z-Ebene die entsprechende Verteilung des Photonenflusses. In Orange ist schematisch der polymerisierte Bereich dargestellt.

über der zweidimensionalen Verteilung des Photonenflusses senkrecht zur Bewegungsrichtung (siehe Abb.: 6.4) [134].

$$N(x) = \int_{-\infty}^{\infty} N_0(t) \exp \left\{ -2 \frac{(x_{obs})^2 + (v_y t)^2}{r_0^2} \right\} dt \quad (6.2)$$

Der Radius r_0 wird durch das theoretische Auflösungslimit des Mikroskopobjektivs bestimmt, welches aus den Rayleigh-Kriterium folgt. Der maximale Photonfluss ist durch $N_0(t)$ gegeben, für die weiteren Berechnungen wird N_0 als konstant über der Pulsdauer τ_L angenommen (siehe Gleichung 2.30). Die Breite einer belichteten Linie folgt aus der Lösung der Ratengleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho_0 - \rho) \sigma_{2,eff} N^2 \quad (6.3)$$

Dabei beschreibt $\sigma_{2,eff}$ den effektiven Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt, welcher sich aus dem Produkt des Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitts σ_2 und der Effizienz η der Umwandlung ergibt. Die Anzahl, der durch 2PA aktivierten Raikale, ist ρ und ρ_0 gibt die Anzahl der aktivierten Radikale im unbelichteten Zustand. Für die Lösung der Ratengleichung gilt dementsprechend:

$$\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_0 - \rho_{th}}\right) = \sigma_{2,eff} n \tau_L N_0^2 \frac{r_0 \sqrt{\pi}}{2v_y} \exp\left\{-4 \frac{x_{obs}^2}{r_0^2}\right\} \quad (6.4)$$

Durch Auflösen der Gleichung 6.4 nach x ergibt sich für die Linienbreite $d = 2x_{obs}$:

$$d(P, v_y) = r_0 \sqrt{\ln\left\{\frac{\sigma_{2,eff} N_0^2 n \tau_L r_0 \sqrt{\pi}}{C} \frac{r_0 \sqrt{\pi}}{2v_y}\right\}} \quad (6.5)$$

Der Parameter C ist wie im Kapitel 2.4.1 in Gleichung 2.32 beschrieben ersetzt wird. Die Höhe der Voxellinie folgt ebenfalls aus Gleichung 6.4, allerdings ist hier zu beachten, dass das Maximum des Gaußpulses $N_0(z)$ entlang der optischen Achse folgender Verteilung folgt:

$$N_0(z) = \frac{N_0}{1 + \frac{z^2}{z_r^2}} \quad (6.6)$$

Dementsprechend folgt für die Höhe einer Voxellinie:

$$h(P, v_y) = 2z_r \sqrt{\sqrt{\frac{\sigma_{2,eff} N_0^2 n \tau_L r_0 \sqrt{\pi}}{C} \frac{r_0 \sqrt{\pi}}{2v_y}} - 1} \quad (6.7)$$

6.4.1. Dosis der 2PP

Für die Simulation der Doppelbelichtung sollen sowohl einzelne Voxel als auch Voxellinien betrachtet werden, deshalb wird hier eine Dosis D für die Belichtung durch die 2PA eingeführt. Die Dosis D folgt aus dem Koeffizientenvergleich der Lösungen der Ratengleichung für Voxel (siehe Gleichung 2.31) und Linien (siehe Gleichung 6.5) :

$$D = \begin{cases} v_{rep}\tau_L t P^2 & \text{Voxel} \\ v_{rep}\tau_L \frac{r_0\sqrt{\pi}}{2v_y} P^2 & \text{Linie} \end{cases} \quad (6.8)$$

Sowohl die Höhe als auch die Breite eines Voxels und einer Voxelinie hängen von der Laserleistung und der Belichtungszeit bzw. der Geschwindigkeit ab. Wird die Abhängigkeit von der Belichtungs-dosis betrachtet, so ergibt sich die Dosis D . Bei der Betrachtung einzelner Voxel ergibt sich diese zu $P^2 t$ in $W^2 s$. Soll die Dosis in Abhängigkeit der Leistung und der Geschwindigkeit definiert werden, so folgt die Belichtungszeit t aus dem Vergleich von Gleichung 6.2 und 2.29 zu $\frac{r_0\sqrt{\pi}}{2v_y}$. Die Belichtungszeit entspricht der Zeit, in der der Shutter geöffnet ist. In beiden Fällen wird die Belichtungszeit noch mit der Repetitionsrate des Lasers v_{rep} und der Pulsdauer τ_L multipliziert, dies entspricht einer effektiven Belichtungszeit. Die effektive Belichtungszeit entspricht der Summe der aller Femtosekundenpulse, die während der Belichtung auf die Probe einwirken. Abbildung 6.5 a) zeigt den Durchmesser der Voxel über der Belichtungszeit, mit steigender Laserleistung nimmt der Durchmesser entsprechend zu. Unter Verwendung von Gleichung 6.8 für Voxel können die Kurven für unterschiedliche Laserleistungen in eine einzelne Kurve überführt werden (siehe Abb.: 6.5 a). In gleicher Weise werden auch die unterschiedlichen Kurven aus Abbildung 6.5 b) überführt (siehe Abb.: 6.5 c). Werden die Durchmesser für Voxel und Linien in einem Graphen über der Dosis aufgetragen, so zeigt sich, dass die Strukturgröße unabhängig von der Art der Belichtung ist und nur noch von der Dosis der 2PP abhängig ist (siehe Abb.: 6.6).

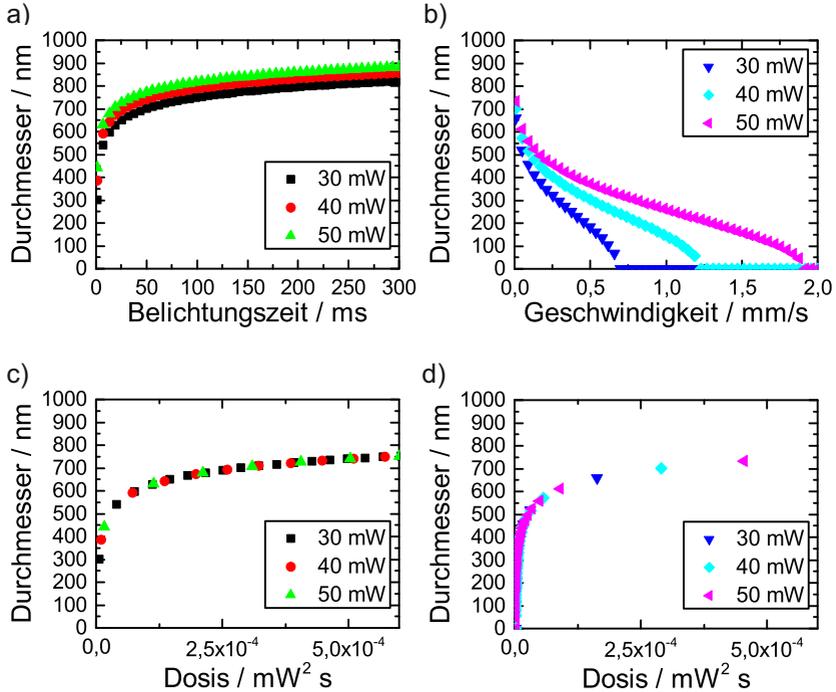


Abbildung 6.5.: Vergleich Dosis für die 2PP a) Voxeldurchmesser über der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen. b) Durchmesser der Linien über der Geschwindigkeit für unterschiedliche Laserleistungen. c) Voxeldurchmesser über der Dosis für unterschiedliche Laserleistungen. d) Durchmesser der Linien über der Dosis für unterschiedliche Laserleistungen.

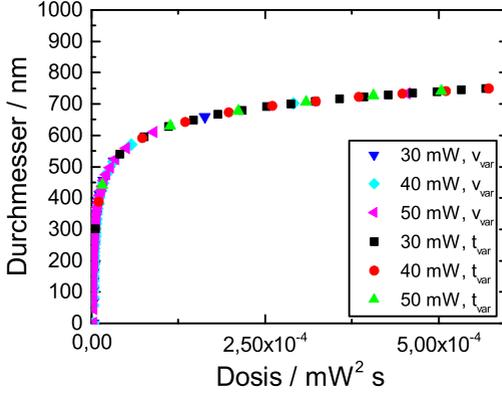


Abbildung 6.6.: Durchmesser der Linien und Voxel über der Dosis für unterschiedliche Laserleistungen.

Da die Laserleistung bereits in die Dosis einfließt, muss der maximale Photonenfluss N_0^* entsprechend korrigiert werden.

$$N_0^* = \frac{2}{\pi r_0^2 \tau_L v_{rep} \hbar \omega_L} \quad (6.9)$$

Unabhängig davon, ob ein Voxel oder eine Linie belichtet wird, gilt für die Höhe und die Breite der Strukturen.

$$d(D) = r_0 \sqrt{\ln \left\{ \frac{\sigma_{2,eff} N_0^{*2} D}{C} \right\}} \quad (6.10)$$

$$h(D) = 2z_r \sqrt{\sqrt{\frac{\sigma_{2,eff} N_0^{*2} D}{C}} - 1} \quad (6.11)$$

Die Einführung der Dosis vereinfacht die Simulation der Doppelbelichtung. Die Strukturgröße ist in diesem Fall nur noch von der Dosis und dem Abstand abhängig, unabhängig von der Geschwindigkeit, der Laserleistung und der Belichtungszeit.

6.4.2. Simulation der Doppelbelichtung

Betrachtet man die Dimensionen einer Linie, welche durch Doppelbelichtung hergestellt wird, muss die Ratengleichung 6.3 um einen zweiten Belichtungsschritt erweitert werden.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (\rho_0 - \rho) \sigma_{2,eff} (N_1^2 + N_2^2) \quad (6.12)$$

Der Photonenfluss der beiden Belichtungsschritte wird gegeben durch N_1 und N_2 , wobei die x-Position der beiden Linien dem Abstand $x_C = \pm \Delta x/2$ entspricht. Da es für Gleichung 6.12 keine analytische Lösung gibt, wird die Strukturgröße numerisch berechnet. Dabei wird der Photonenfluss für jeden Schritt in einer Ebene senkrecht zur Schreibrichtung berechnet. Der aufsummierte Photonenfluss aus beiden Belichtungsschritten wird dann mit der Polymerisationsschwelle verglichen. Soll nicht nur die Breite, sondern auch die Höhe einer sequenziell belichteten Linie berechnet werden, so muss die Änderung der Halbwertsbreite des Gaußpulses entlang der optischen Achse berücksichtigt werden, diese ist gegeben durch:

$$r_o(z) = r_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2} \quad (6.13)$$

Wird diese Aufweitung in Gleichung 6.4 berücksichtigt, so muss nur $r_0(z)$ im Nenner der Exponenten ersetzt werden.

$$\frac{C}{\sigma_{2,eff}} = \frac{N_0^{*2}}{\left(1 + \frac{z^2}{z_f^2}\right)^2} D \left[\exp \left\{ \frac{\left(\frac{\Delta x}{2} - x_{obs}\right)^2}{r_o(z)^2} \right\} + \exp \left\{ \frac{\left(-\frac{\Delta x}{2} - x_{obs}\right)^2}{r_o(z)^2} \right\} \right] \quad (6.14)$$

Mithilfe der Gleichung 6.14 kann der Photonenfluss in der x-z-Ebene senkrecht zur Bewegungsrichtung bestimmt werden. Dieser wird dann mit der Schwelle verglichen, um so die Kontur der belichteten Struktur zu bestimmen. Da sich die Schwelle und die Zwei-Photonen-Absorptionskonstante

nicht gleichzeitig aus den Experimenten zur Bestimmung der Voxel- oder Liniengröße bestimmen lassen, wird stattdessen $\frac{C}{\sigma_{2,eff}}$ als normierte Schwelle angenommen.

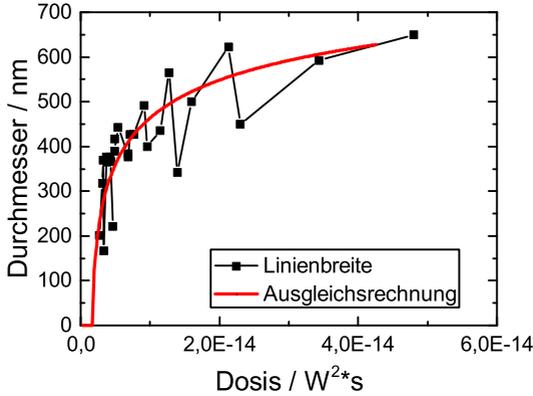


Abbildung 6.7.: Linienbreiten aus Versuchen mit einfacher Belichtung zur Bestimmung der normierten Schwelle und der optischen Parameter des verwendeten Aufbaus.

Abbildung 6.7 zeigt eine Auswertung der Voxel­linien, sowie den errechneten Verlauf mit den Parametern der Ausgleichsrechnung. Diese werden zur Bestimmung der normierten Schwelle $\frac{C}{\sigma_{2,eff}}$ genutzt. Des Weiteren können aus den Ergebnissen der Ausgleichsrechnung der Radius r_0 und die Rayleighlänge z_r des optischen Systems bestimmt werden. Mithilfe dieser Parameter und der Gleichung 6.14 wird der reale Photonenfluss, für den hier verwendeten Aufbau in der x-z-Ebene, bestimmt.

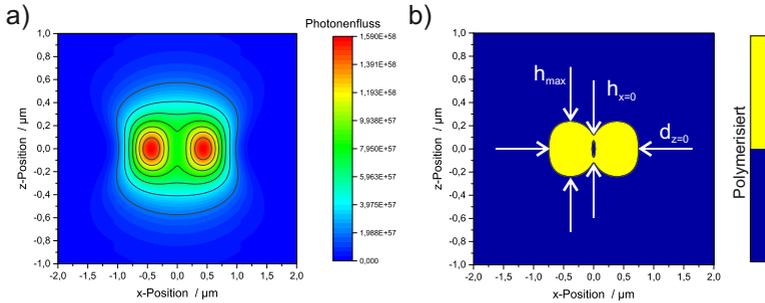


Abbildung 6.8.: a) Photonfluss in der x-z-Ebene und b) der resultierende Querschnitt des polymerisierten Bereichs.

Abbildung 6.8 a) zeigt den Photonfluss in der x-z-Ebene für eine Dosis oberhalb der Polymerisationsschwelle und einen Abstand $\Delta x = 400\text{nm}$. Überschreiten diese Werte die effektive Schwelle, so kann die Kontur des polymerisierten Bereichs bestimmt werden (Abb.: 6.8 b). Der hier dargestellte Fall zeigt einen nicht vollständig polymerisierten Querschnitt. Hier ist der Abstand der beiden Belichtungsschritte so groß, dass in der Fokusebene bei $x=0$ die Polymerisationsschwelle nicht überschritten wird. Die Ausweitung des Radius $r_o(z)$ führt oberhalb und unterhalb der Fokusebene wieder zur Polymerisation, trotz des abnehmenden Photonflusses $N_0(z)$. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die in Abbildung 6.8 b) dargestellten Größen zur Charakterisierung der Doppelbelichtung herangezogen. Der wichtigste Parameter ist die Breite der Linie $d(z=0)$ und die Höhe h der Struktur bei $x=0$. Die maximale Höhe h_{max} ist nur bei großen Dosen in Kombination mit großen Abständen von Interesse. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Für unterschiedliche Dosen ist jeweils der Photonfluss in der Fokusebene ($z=0$) für die unterschiedlichen Abstände der Doppelbelichtung aufgetragen. Zusätzlich ist der daraus resultierende polymerisierte Bereich dargestellt. Aus diesem wird die Breite der Struktur $d(z=0)$ in Abhängigkeit der Dosis und des Anstandes bestimmt. Wird die Breite der doppelt belichteten Linien genauer betrachtet, so können drei unterschiedliche Phänomene beobachtet werden. Im ersten Fall liegt die Dosis der einzelnen Linien über der Polymerisationsschwelle:

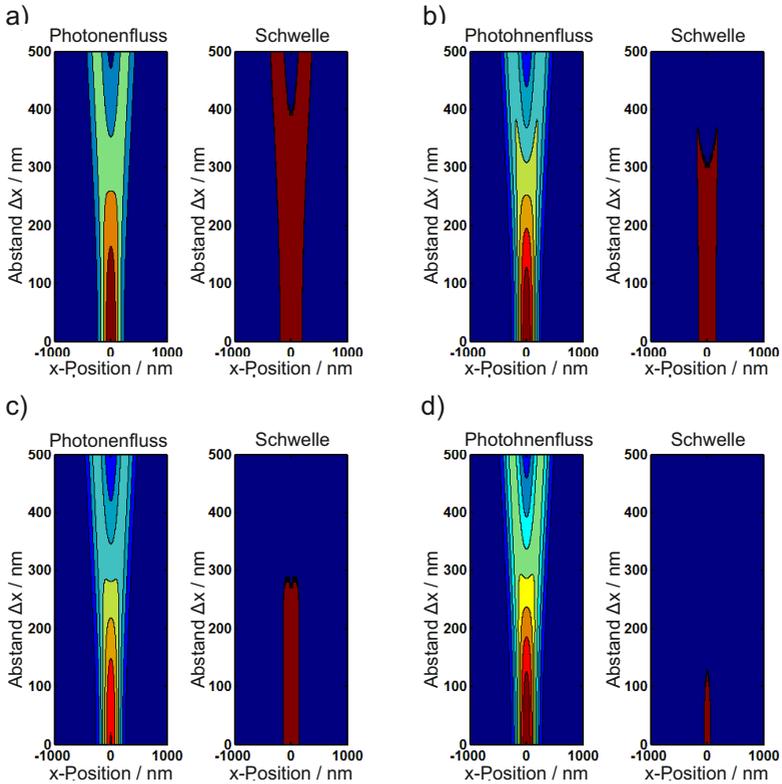


Abbildung 6.9.: Verteilung des Photonenflusses und der Schwelle a) Dosis liegt oberhalb der Polymerisationsschwelle. b) Dosis liegt minimal oberhalb der Polymerisationsschwelle. c) Dosis liegt leicht unterhalb der Polymerisationsschwelle. d) Dosis liegt unterhalb der Polymerisationsschwelle.

Wie zu erwarten nimmt die Breite der Linien zu, bis der Abstand zwischen den Linien so groß wird, dass die Summe der Dosen zwischen den Linien die Schwelle nicht mehr überschreitet. Unmittelbar bevor dieser Punkt erreicht wird zeigen sich die unvollständig polymerisierten Querschnitte.

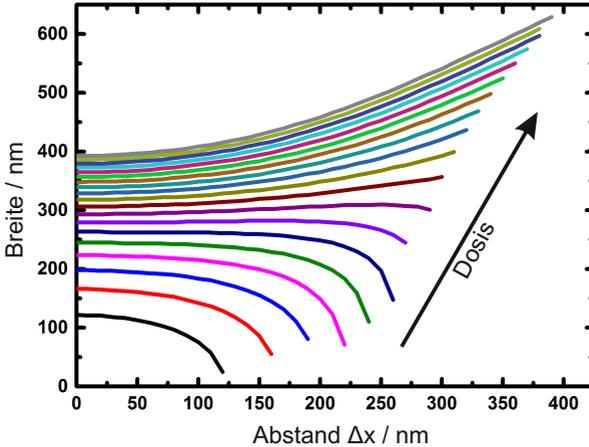


Abbildung 6.10.: Verlauf der Breite $d(z = 0)$ über dem Linienabstand Δx für unterschiedliche Dosisleistungen der 2PP

Nähert sich die Belichtungs-dosis der kritischen Dosis für die Polymerisation an, so steigt die Linienbreite mit zunehmendem Abstand Δx an, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab, bis letztlich wieder zwei einzelne Linien zu erkennen sind. Unterhalb der kritischen Dosis für die Polymerisation ist die erwartete Reduzierung der Linienbreite mit zunehmendem Abstand Δx deutlich zu erkennen.

Analog kann die Höhe der belichteten Struktur $h(x = 0)$ und die maximale Höhe h_{max} bestimmt werden. Unabhängig von der Dosis ist die Breite bei kleinen Abständen gleich $h_{max} = h(z = 0)$. Erst bei Abständen, die ungefähr dem Rayleighradius entsprechen, zeigt sich ein Unterschied. Bei diesem Abstand bildet sich zwischen den beiden Pulsen ein lokales Minimum aus, welches auch in der Höhe der Struktur zu erkennen ist. Dies ist

jedoch nur für Dosisleistungen oberhalb der Polymerisationsschwelle zu erkennen. Die Höhe von zwei getrennten Linien wird hier nicht betrachtet.

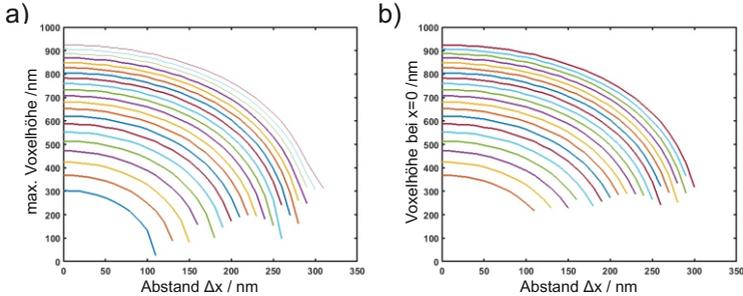


Abbildung 6.11.: Vergleich der beiden Höhen: a) maximale Höhe, b) Höhe bei $x = 0$.

6.4.3. Experimentelle Überprüfung der Doppelbelichtung

Um die Doppelbelichtung experimentell zu überprüfen, wurden die in Abbildung 6.12 dargestellte Struktur in SU-8 2050 belichtet. Im Gegensatz zur aufsteigenden Voxelreihe wurde hier die z -Position der Linien nicht verändert. Um sicherzustellen, dass die Linien nicht größtenteils unter der Substratoberfläche liegen, wurden zwei Blöcke mit einer Höhe von $5\ \mu\text{m}$ belichtet³. Diese dienten als Auflage für die Linien der Doppelbelichtung. Die Linien einer Teststruktur wurden immer mit der gleichen Dosis belichtet, lediglich der Linienabstand wurde von $\Delta x = 0\ \text{nm}$ bis $1000\ \text{nm}$ in $100\ \text{nm}$ Schritten variiert. Zusätzlich wurden noch zwei Linien mit einem sehr großen Abstand ($\Delta x = \infty$) belichtet. Dies entspricht einer einfachen Belichtung und kann zur Messung der Linienbreite herangezogen werden. Gleichzeitig dient diese Linie als Indikator, ob es zur Polymerisation kommt oder die kritische Dosis unterschritten wird. In diesem Fall wäre die Dosis größer als die theoretisch notwendige Dosis für die Polymerisation. Allerdings auch kleiner als die kritische Dosis, ab der es aufgrund der bereits erwähnten Schwankungen des Lasers nicht mehr zu Polymerisation kommt.

³Die Prozessparameter zum sind im Anhang 8.1 aufgeführt.

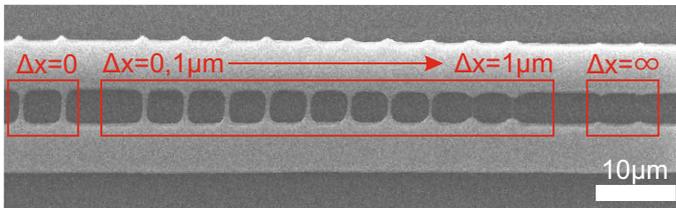


Abbildung 6.12.: REM-Aufnahme einer Teststruktur für die Doppelbelichtung, bestehend aus zwei 5 μm hohen Auflageflächen und den doppelt belichteten Linien mit unterschiedlichen Abständen.

Der bei der Vernetzung auftretende mechanische Stress kann zu einer Deformation der belichteten Struktur führen. Dies könnte das Ergebnis der Linienbreite verfälschen. Allerdings konnte bei anderen Versuchen die Strukturgröße zu reduzieren gezeigt werden, dass kein Einfluss auf die Linien zu erkennen war [92].

Die Auswertung der Breite aller vorhandenen Linien bei $\Delta x = \infty$ und $\Delta x = 0$ ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Für eine Doppelbelichtung mit dem Abstand von $\Delta x = 0$ und der Dosis D_2 entsprechen die Höhe und die Breite exakt einem einfach belichteten Voxel, welches mit einer Dosis $D_1 = 2D_2$ belichtet wurde. Die Auswertungen der Linien mit variierendem Abstand Δx sind in den Abbildungen 6.14 und 6.15 gezeigt. In Abbildungen 6.14 wurde die Dosis über die Laserleistung variiert. Als Referenz wurde die Linie bei 0,8 mW und einer Geschwindigkeit von 0,4 mm/s herangezogen. Dies war die kleinste Struktur, die mittels einer einfachen Belichtung erzeugt werden konnte. Für größere Leistungen zeigen die Messwerte den gemäß Abbildung 6.10 zu erwartenden Verlauf. Bei einer Leistung von 0,8 mW und einem Abstand von 1000 nm zeigen sich zwei getrennte Linien. Die Breite entspricht nicht der Referenz, da jede Linie durch den zweiten Belichtungsschritt minimal belichtet wird. Für eine Leistung von 1,0 mW müsste der Abstand noch weiter erhöht werden, um auch hier wieder zwei einzelne Linien zu erhalten.

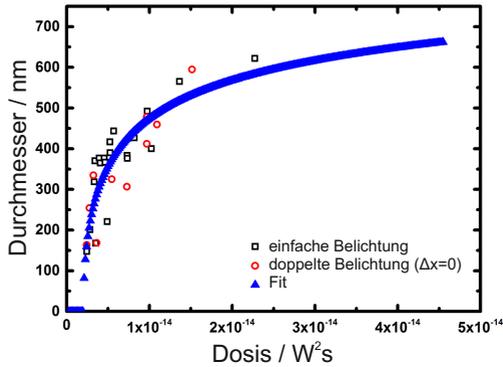


Abbildung 6.13.: Vergleich der Linienbreiten aus Versuchen mit einfacher Belichtung und Doppelbelichtung. Bei der Doppelbelichtung betrug der Abstand 0 nm zwischen den beiden Belichtungen.

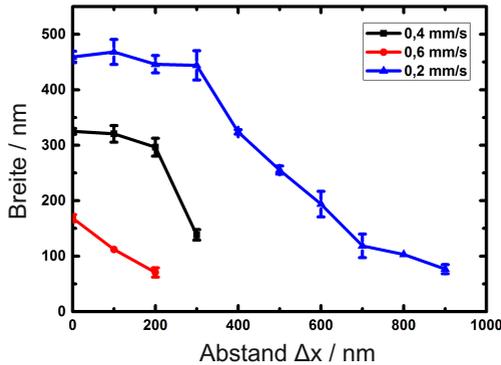


Abbildung 6.15.: Auswertung der Linienbreite unterhalb der Polymerisationsschwelle bei einer Leistung von 0,6 mW für unterschiedliche Geschwindigkeiten.

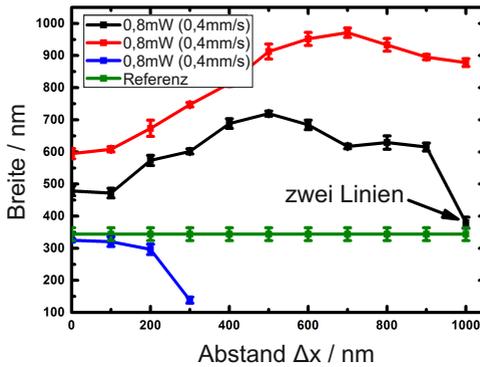


Abbildung 6.14.: Auswertung der Linienbreite der Doppelbelichtung

Abbildung 6.15 zeigt die Linienbreite bei einer Laserleistung von 0,6 mW und unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Bei einer Geschwindigkeit von 0,2 mm/s ist die Dosis minimal oberhalb der Schwelle, auch hier ist für größere Abstände eine deutliche Reduzierung der Breite zu erkennen. Unterhalb der Polymerisationsschwelle für eine Geschwindigkeit von 0,6 mm/s zeigt sich erwartungsgemäß die kleinste Strukturgröße von ca. 75 nm bei einem Linienabstand von 200 nm (Abb.: 6.16). Der Vergleich mit der einfachen Belichtung (Abb.: 6.13) zeigt, dass in diesem Fall die Linienbreite um einen Faktor zwei verbessert werden konnte.

6.5. Zusammenfassung

Durch die hier vorgestellte Methode der Doppelbelichtung konnte im Vergleich zur einfachen Belichtung (Abb.: 6.13) bei der die Breite der kleinsten Linie bei ca. 150 nm liegt, eine deutliche Verbesserung der kleinsten Linienbreite erreicht werden. Die kleinste erreichte Linienbreite liegt hier bei ca. 75 nm bei einem Abstand $\Delta x = 200 \text{ nm}$. Der große Abstand zwischen den Linien ist momentan noch ein Nachteil. So könnte mit den besten

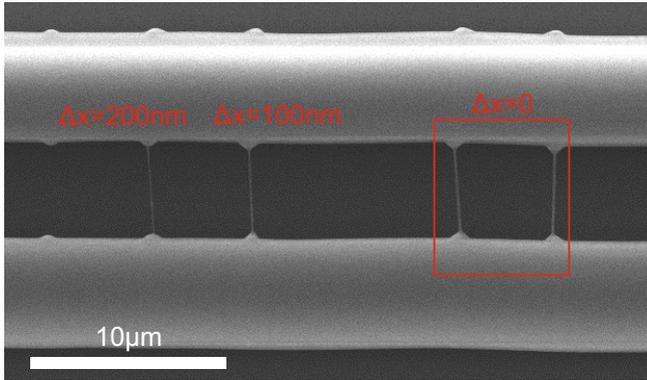


Abbildung 6.16.: Doppelbelichtung bei einer Geschwindigkeit von $0,6\text{ mm/s}$. Für einen Linienabstand von 200 nm konnte eine Linienbreite von 75 nm realisiert werden.

Parametern lediglich ein Gitter mit einer Periode von 200 nm und einem Tastverhältnis von ungefähr $1:3$ geschrieben werden. Dennoch konnte gezeigt werden, dass eine mehrfache Belichtung mit einem räumlichen Versatz zu einer kleineren Struktur führt. Durch eine Überlagerung von mehr als zwei Linien mit unterschiedlichen Dosisleistungen sollten das Schreiben kleinerer Perioden ermöglicht werden. Wird diese Methode erweitert so können auch axiale Überlagerungen mit einbezogen werden, um photonische Kristalle herzustellen.

Im Vergleich zum Stand der Technik kann eine Probe mit dieser Methode bei vergleichsweise hohen Geschwindigkeiten von bis zu $600\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ belichtet werden. Darüber hinaus können die Linien mit der Doppelbelichtung exakt positioniert werden ohne das zusätzliche Strukturen benötigt werden. Darüber hinaus arbeitet die Doppelbelichtung mit jedem Fotolack der mittels 2PP strukturiert werden kann.

7. 2PP mit optischen Antennen

Optische Antennen finden heutzutage ihre Anwendung in der Biologie, entweder als Sensoren [135] oder als optische Pinzette [136] und in der Spektroskopie [137, 138]. Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Nanolithografie [139–143], hier wird die lokale Feldverstärkung der Antenne genutzt, um fotosensitive Materialien zu strukturieren. In diesem Kapitel wird ein Verfahren beschrieben, welches optische Antennen für die 2PP nutzt. Darüber hinaus bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, den Spalt der optischen Antenne direkt zu funktionalisieren. Dazu werden unterschiedliche Quantenpunkte direkt im Fotolack gelöst und bei der Polymerisation im Spalt lokalisiert.

7.1. Optische Antennen

Die optischen Antennen wurden auf einem $170\ \mu\text{m}$ dicken Objektträgerglas hergestellt. Diese wurde mittels Kathodenzerstäubung mit Indium-Zinnoxid (engl.: Indium tinn oxide, ITO) beschichtet, dessen Dicke beträgt $30\ \text{nm}$. Im Anschluss wird das Substrat mit einem PMMA-Fotolack (All-resist 950k, 1.1%) und durch Elektronenstrahlithografie belichtet. Nach dem Entwickeln wurde auf die Probe eine $35\ \text{nm}$ dicke Goldschicht aufgedampft. Abschließend wurde ein Lift-Off durchgeführt, sodass nur noch das strukturierte Gold auf dem Substrat verbleibt. Der genaue Herstellungsprozess ist zu finden [144].

Abbildung 7.1 a) zeigt eine schematische Darstellung einer optischen Antenne. Die Höhe h der optischen Antenne wurde durch die Dicke der aufgedampften Goldschicht definiert und beträgt hier $35\ \text{nm}$. Die Breite b betrug bei allen hier verwendeten Antennen $20\ \text{nm}$. Der Spalt zwischen den beiden Antennenarmen hatte eine Länge l_{gap} von $20\ \text{nm}$. Die gesamte Länge l , der optische Antenne variierte zwischen $60\ \text{nm}$ und $85\ \text{nm}$. Dementsprechend lagen die Resonanzwellenlängen der zwischen $700\ \text{nm}$ und $800\ \text{nm}$.

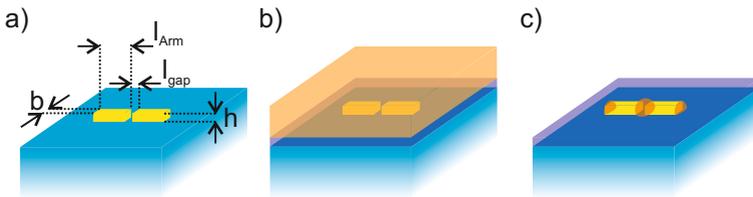


Abbildung 7.1.: a) Schematische Darstellung einer optischen Antenne mit der Höhe h , Breite b , Länge l und einem Spalt der Länge l_{gap} . b) Ein mit SU-8 beschichtetes Antennensubstrat. c) Durch Nahfeldlithografie belichtete Bereiche an den Orten der maximalen Feldüberhöhung.

Das Substrat mit den Antennen wird bei der Nahfeldlithografie mit einem Fotolack beschichtet (Abb.:7.1 b). Anstatt den Lack direkt mittels 2PP zu belichten wird hier die Antenne angeregt. Die Feldüberhöhung in Antennenspalt ist so groß, dass es dort lokal zur 2PA kommt, welche zu

einer lokalen Polymerisation des Fotolacks führt (Abb.:7.1 c). Durch diese Lokalisierung des Feldes ist das mittels 2PA angeregte Volumen wesentlich kleiner als beim DLW mittels 2PP. Die 2PP unter Ausnutzung der Feldüberhöhung ist eine selbstausrichtende Methode, um unterschiedliche Materialien im Spalt der Antenne zu lokalisieren.

7.1.1. Bestimmung der Anregungsleistung

Die Leistung, mit der die Antenne angeregt wird, muss in diesem Fall kleiner sein als die Polymerisationsschwelle des Fotolacks. Abbildung 7.2 zeigt eine Parameterstudie, hier wurden kleine Blöcke mit einem festen Abstand von 300 nm in x-Richtung und 500 nm in z-Richtung polymerisiert. Dabei wurde sowohl die Laserleistung als auch die Geschwindigkeit variiert. Mit zunehmender Geschwindigkeit bei gleichzeitig kleinen Laserleistungen wurden die angeregten Volumina nicht mehr polymerisiert. Mit den so identifizierten Parametern ist eine beobachtete Polymerisation nur auf die Feldüberhöhung der optischen Antenne zurückzuführen.

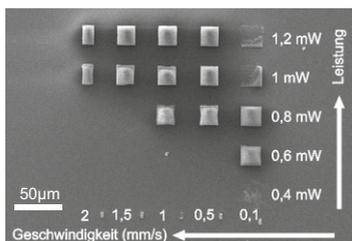


Abbildung 7.2.: Parameterstudie zur Bestimmung der maximalen Anregungsleistung, Diese sollte so gewählt werden, dass es nicht zur Polymerisation kommt.

Des Weiteren muss der Einfluss der ITO-Schicht für die Anregung der Antennen in Betracht gezogen werden. Die Antennen werden auf einem mit 30 nm ITO beschichteten Glassubstrat hergestellt. Die ITO-Schicht

verhindert das Aufladen des Substrats während der Elektronenstrahlithografie und so eine unkontrollierte Auslenkung des Elektronenstrahls. Die verwendeten ITO-Schichten zeigen eine Transmission von 85-90 %, dementsprechend wird die Leistung beim Belichten angepasst. Beim Vergleich zwischen einem unbeschichteten und einem mit ITO beschichteten Substrat sollte sich aufgrund der geringeren Transmission eine kleinere Voxelgröße zeigen. Abbildung 7.3 zeigt einen solchen Vergleich für die Voxelgröße, allerdings ist ein gegenteiliges Verhalten zu beobachten.

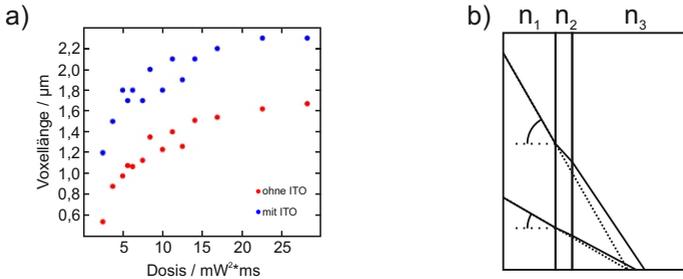


Abbildung 7.3.: Einfluss ITO-Schicht auf die Polymerisation. a) Voxelgröße auf einem unbeschichteten Substrat im Vergleich mit einem ITO beschichteten Substrat. b) Vergleich Strahlengänge einer Brechungsindex angepassten Schicht und mit einer zusätzlichen ITO-Schicht. Durch den höheren Brechungsindex $n_2 = 1,78$ der ITO-Schicht kommt es zu einer sphärischen Aberration.

Trotz der geringeren Leistung steigt die Voxelgröße im Mittel um ca. 600 nm auf einem mit ITO beschichteten Substrat bei sonst gleichen Belichtungsparametern. Dieser Effekt kann durch den unterschiedlichen Brechungsindex des ITOs erklärt werden. Zwischen dem Fotolack ($n_3 = 1,57$) und dem Glassubstrat ($n_1 = 1,52$) befindet sich die ITO-Schicht mit einem Brechungsindex von $n_2 = 1,78$. Bei der Fokussierung durch diese Schicht führt die unterschiedliche Brechung an den Grenzflächen zu einer sphärischen Aberration (siehe Abb.:7.3). Dadurch ändert sich die Intensitätsverteilung im Fokus und somit die Abmessungen der Voxel [145, 146].

7.1.2. Dotierung mit Emittern

Die lokale Polymerisation kann nun genutzt werden, um gezielt Emittier im Spalt der Antenne zu lokalisieren. Dazu wird der Fotolack mit unterschiedlichen Quantenpunkten vermischt. Zur Untersuchung des Lösemiteleinflusses bei der Dotierung von SU-8 wurden unterschiedliche Lösungsmittel untersucht.

Lösungsmittel	Mischungsverhältnis (Lösungsmittel : SU-8)
Aceton	2:1
Isopropanol	2:1
Ethanol	2:1
n-Hexan	5:1
Dichlormethan	2:1
Dichlorbenzol	2:1
Chloroform	2:1
Boratpuffer	200:1
Wasser	40:1
Methanol	2:1

Tabelle 7.1.: Liste der verwendeten Lösungsmittel und die entsprechenden Mischungsverhältnisse.

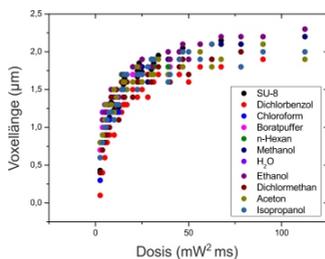


Abbildung 7.4.: Voxelhöhe über der Dosis der 2PP für die in Tabelle 7.1 aufgeführten Lösemittel.

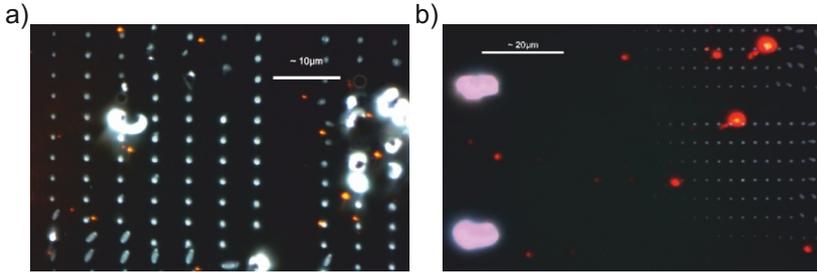


Abbildung 7.5.: Vergleich der Polymerisation von Quantenpunkten in unterschiedlichen Lösungsmitteln. a) QDot 605. b) Qdot 655

Abbildung 7.4 ist die Auswertung der Voxelgröße über der Dosis der 2PP dargestellt. Die Auswertung der Voxelgröße ist genau so aussagekräftig wie der Voxelradius, allerdings lässt sich die Größe mit einer absteigenden Voxelreihe wesentlich schneller bestimmen. Zwar ist eine Streuung der Messwerte zu beobachten, diese liegt aber im Rahmen der zu erwartenden Messunsicherheit von 100 nm. Somit ist für keines der Lösungsmittel ein negativer Einfluss auf die Polymerisation und deren Schwelle zu beobachten.

Die verwendeten Quantenpunkte Qdot 605 und Qdot 655 (beide von Invitrogen) sind in einem Boratpuffer bzw. in Decan gelöst. Um die Menge der verwendeten Quantenpunkte zu minimieren, wurden diese in einer dünnen Schicht aus SU-8 (mit einem Feststoffgehalt von 1%) auf das Substrat aufgebracht. Die Schichtdicke liegt dann bei ca. 40 nm, sodass nur in die Antenne mit SU-8 und Quantenpunkten umgeben ist. Für den Fall, dass die Höhe des polymerisierten Volumens größer ist als diese Schicht, wurde zusätzlich eine ca. 5 µm dicke SU-8 Schicht aufgebracht. Eine ausführliche Auflistung der Prozessparameter findet sich im Anhang 8.2 wieder. Mit diesem Schichtsystem wurde die 2PP für die unterschiedlichen Quantenpunkte getestet. Dabei zeigte sich, dass die Quantenpunkte in Boratpufferlösung (Qdot 605) wesentlich besser geeignet sind. Abbildung 7.5 zeigt einen Vergleich von Fluoreszenzaufnahmen eines Voxeltestfeldes für die beiden verwendeten Quantenpunktschichten. In beiden Fällen lässt sich eine gleich-

mäßige Verteilung der Quantenpunkte in den einzelnen Voxeln erkennen. Im Vergleich, zu den in Decan gelösten Quantenpunkten (Qdot 655), ist eine wesentlich geringere Clusterbildung für die in Boratpuffer gelösten Quantenpunkte (Qdot 605) zu beobachten. Nach diesen Ergebnissen wurde „Qdot 605“ und SU-8 mit 1% Feststoffgehalt als beste Quantenpunktschicht identifiziert und alle weiteren Versuch mit diese Lösung durchgeführt.

7.1.3. 2PP mit optischen Antennen

Das Testfeld wird gekennzeichnet durch zwei Dreiecke, die zur Ausrichtung des Substrats verwendet werden (siehe Abb.:7.6). Zwischen den Spitzen der Dreiecke befinden sich die optischen Antennen in einem Abstand von jeweils 5 μm . Die Antennen unterscheiden sich nur in der Armlänge und Orientierung relativ zur Polarisation des Lichtes. Die Armlänge wurde zwischen 60 nm und 85 nm variiert, wobei die Armlänge zur Mitte des Testfeldes hin abnahm. Für jede Armlänge wurden zwei Antennen pro Testfeld hergestellt, jeweils eine senkrecht und eine parallel zur Polarisationsrichtung des Lichts. Um eine effiziente Anregung zu gewährleisten, sollte die Polarisationsrichtung des Laserstrahls parallel zur Antenne ausgerichtet sein. Die Polarisationsrichtung wurde während der Anregung nicht verändert, so konnte in einem Testfeld zusätzlich der Einfluss der Polarisationsrichtung untersucht werden. Der Laserstrahl ist normalerweise linear polarisiert, um die Polarisation auszurichten, wird eine $\lambda/2$ -Platte in den Aufbau integriert. Um eine gleichmäßige Anregung aller Antennen zu gewährleisten, wurde ein Volumen mit einem Querschnitt von 5 μm Höhe und 3 μm Breite zwischen den Dreiecken angeregt. Da die Anregung dieses Volumens nicht mit einer einzelnen Voxellinie möglich ist, wurde das Volumen aus mehreren Linien zusammengesetzt. Der Abstand der einzelnen Linien in x- und z-Richtung wurde so gewählt, dass durch die Überlagerung eine homogene Anregung aller Antennen ermöglicht wurde. Die Anregung des gesamten Volumens minimiert den Einfluss der Substratverkipfung und einer fehlerhaften Ausrichtung. Insgesamt befanden sich mehrere dieser Testfelder auf einem Substrat, sodass der Einfluss der Resonanzwellenlänge, der Anregungsleistung und der Polarisationsrichtung relativ zur Antenne untersucht werden konnte. Mithilfe der vorangegangenen Betrachtung war es möglich, die optischen Antennen in einem Testfeld

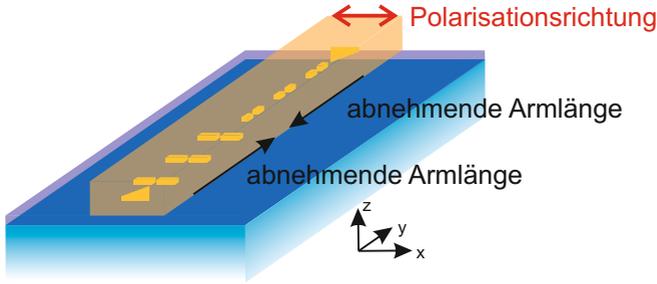


Abbildung 7.6.: Testfeld mit optischen Antennen und Strukturen zum Ausrichten der Anregung. Zur gleichmäßigen Anregung aller Antennen wird das Volumen um das Testfeld unterhalb der Polymerisationsschwelle der 2PP angeregt. Die Polarisation des Anregungslichts ist durch den roten Pfeil dargestellt.

effektiv anzuregen. Abbildung 7.7 zeigt eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme (engl.: atomic force microscopy, AFM) eines Testfeldes sowie das Höhenprofil über acht Antennen. Eine quantitative Aussage lässt sich anhand dieser Messung nicht treffen, da die AFM-Aufnahme eine zu geringe Auflösung aufweist. Für eine genauere Betrachtung der Polymerisation wurden AFM-Aufnahmen mit hoher Auflösung der einzelnen Antennen ausgewertet. In einem Testfeld mit konstanter Anregung zeigen alle Antennen, die senkrecht zur Polarisationsrichtung angeregt wurden, eine mittlere Höhe von ca. 55 nm. Dies lässt darauf schließen, dass es auch hier zu einer Polymerisation gekommen ist. Im Gegensatz, zu den Antennen parallel zur Polarisationsrichtung, zeigte sich hier in keinem der untersuchten Testfelder eine signifikante Abhängigkeit der Höhe von dem Anregungsparameter. Prinzipiell sollte sich hier auch eine wesentlich kleinere Abhängigkeit von den Anregungsparametern zeigen. Prozessschwankungen bei der Herstellung und Abweichungen der realen Geometrie führen zu einer abweichenden Feldverteilung im Antennenspalt [147], sodass der Einfluss bei senkrechter Polarisation nicht erkennbar ist. Die starke Verunreinigung der Probe ist darauf zurückzuführen, dass nur ein Substrat mit optischen Antennen zur Verfügung stand. Dieses wurde für mehrere Versuche benutzt. Eine effektive Reinigung mit einem Sauerstoffplasma war zwischen den einzelnen

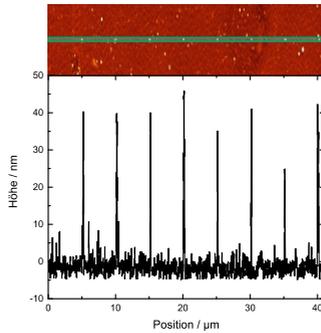


Abbildung 7.7.: AFM-Aufnahme eines Testfeldes bestehend aus 8 Antennen senkrecht zur Polarisationsrichtung des Anregungslichts sowie das Höhenprofil über alle 8 Antennen.

Versuchen nicht möglich, da eine Plasmabehandlung die Antennen zerstört hätte. Diese Verunreinigungen und die Clusterbildung lassen eine optische Charakterisierung der Quantenpunkte im Antennenspalt nicht zu.

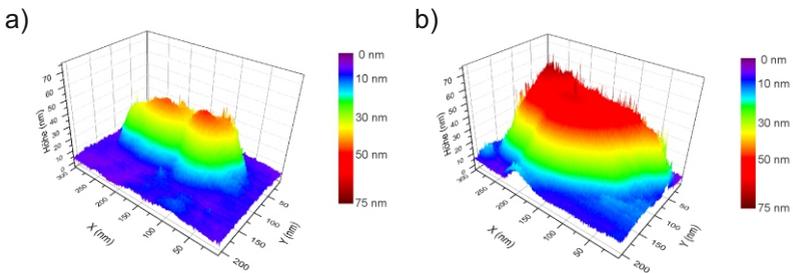


Abbildung 7.8.: AFM-Aufnahmen zum Vergleich zweier Antennen: a) unbelichtete Antenne b) polymerisierte Antenne.

Bei paralleler Polarisierung ist der Einfluss der Anregungsparameter wesentlich größer und die Variation der realen Geometrie hat einen geringeren Einfluss auf die Polymerisation. Für die Antennen parallel zur Polarisationsrichtung liegt die Höhe des polymerisierten Volumens zwischen 60 nm und 120 nm. Eine einzelne, unpolymerisierte Antenne ist in Abbildung 7.8 a) dargestellt. Zum Vergleich ist in Abbildung 7.8 b) eine polymerisierte Antenne zu sehen. Bei der nicht belichteten Antenne noch beide Arme Abbildung 7.8 a) zu erkennen. Wohingegen bei der belichteten Antenne der Spalt vom polymerisierten Volumen verdeckt ist. Hier ist ebenfalls ein deutlicher Anstieg der Höhe zu erkennen.

In diesem Fall konnte eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungsleistung, der Geschwindigkeit beim Belichten und der Armlänge der Antenne nachgewiesen werden. Für eine parallel zur Polarisationsrichtung verlaufende Antenne ist die Feldverstärkung im Spalt wesentlich größer als bei Antennen senkrecht dazu. Abbildung 7.9 zeigt die Auswertung der verschiedenen Versuchsreihen. Dargestellt ist jeweils die Höhe der polymerisierten Struktur in Abhängigkeit des jeweils variierten Parameters. Darüber hinaus wird der Effekt der Leistung, der Geschwindigkeit und der Armlänge auf die Höhe dargestellt. Der Effekt der Leistung auf die Höhe folgt aus dem Mittelwert aller mit gleicher Leistung angeregten Antennen, unabhängig von der jeweiligen Geschwindigkeit und Armlänge. In gleicher Weise wurde der Effekt der Geschwindigkeit und der Armlänge aus den unterschiedlichen Versuchen berechnet.

Wie bereits in den Grundlagen beschrieben wurde, ist die Polymerisation von der Belichtungszeit t abhängig. Dementsprechend sollte die Polymerisation invers proportional zur Schreibgeschwindigkeit sein. Des Weiteren ist die Wahrscheinlichkeit der 2PA proportional zum Quadrat der Intensität. Somit ist die zu erwartende Höhe der polymerisierten Bereiche proportional zu:

$$h \propto P^2 \frac{1}{v} \quad (7.1)$$

Abbildung 7.9 a) und c) zeigen beispielhaft die Auswertung unterschiedlicher Testfelder, für eine Variation der Leistung bzw. der Geschwindigkeit. Zusätzlich ist jeweils der Effekt der Geschwindigkeit (siehe Abb.: 7.9 d) und der Leistung (siehe Abb.: 7.9 b) auf die Höhe des polymerisierten Volumens dargestellt. Den Einfluss der Leistung und der Geschwindigkeit

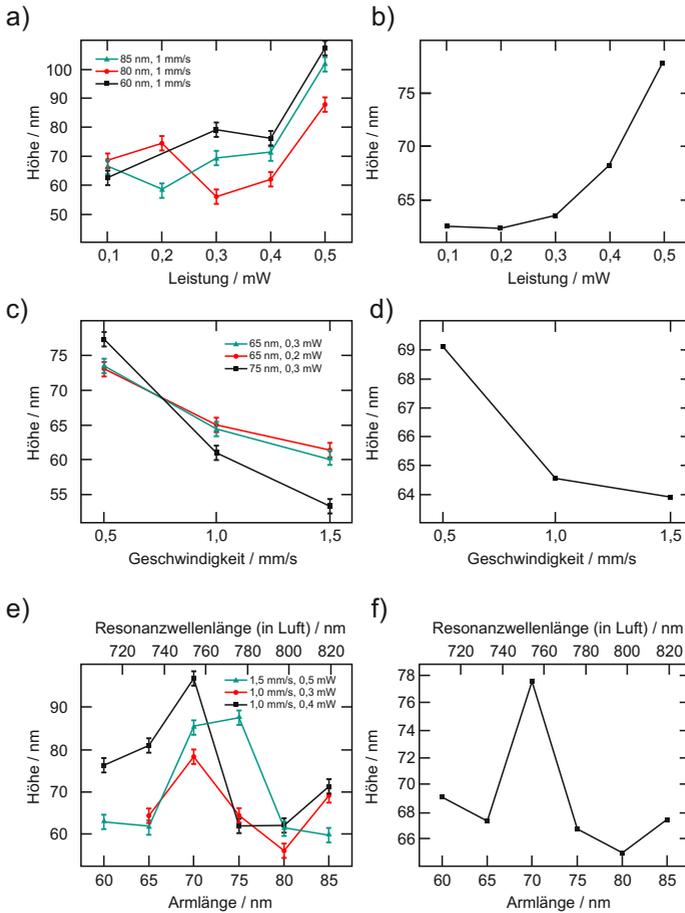


Abbildung 7.9.: a) Höhe über der Leistung b) Effekt der Höhe über der Leistung c) Höhe über der Geschwindigkeit d) Effekt der Höhe über der Geschwindigkeit e) Höhe in Abhängigkeit der Armlänge f) Effekt der Höhe in Abhängigkeit der Armlänge

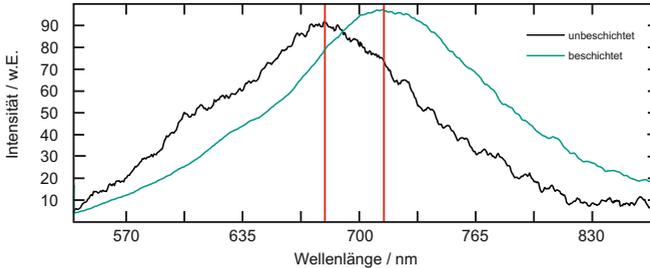


Abbildung 7.10.: Rotverschiebung einer mit SU-8 beschichteten optischen Antenne

auf die Höhe des polymerisierten Volumens variiert aufgrund der Prozessschwankungen sehr stark. Die Auswertung der Höhe wurde zusätzlich durch die Verschmutzungen auf der Probe erschwert. Aus diesem Grund schwanken die Messwerte bei den einzelnen Messreihen sehr stark. Um einen aussagekräftigen Mittelwert zu erhalten, müssten mehrere Antennen mit den gleichen Parametern belichtet werden. Dies war aufgrund der begrenzten Anzahl optischer Antennen leider nicht möglich. Deshalb wurde aus allen Messwerten jeweils der Effekt einer Einflussgröße berechnet. Für die Variation der Leistung zeigt der Effekt auf die Höhe die zu erwartende quadratische Abhängigkeit. Auch für die Variation der Geschwindigkeit konnte so ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Höhe und Geschwindigkeit gezeigt werden.

Die Armlänge der optischen Antennen hat einen direkten Einfluss auf die Feldverstärkung im Spalt und somit auf die Leistung, die für die 2PP zur Verfügung steht. Die Höhe des polymerisierten Volumens sollte bei der Resonanzfrequenz der Antenne maximal werden. In Abbildung 7.9 e und f) ist die Höhe über der Armlänge bzw. der Resonanzwellenlänge in Luft aufgetragen. Bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm liegt das Maximum bei einer Armlänge von 70 nm, was einer Resonanzwellenlänge von ca. 755 nm entspricht. Dies lässt sich mit der Rotverschiebung einer mit SU-8 beschichteten Antenne erklären [36]. Abbildung 7.10 zeigt den Vergleich einer beschichteten zu einer unbeschichteten Antenne. Mit der Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge von ca. 40 nm im Fotolack

entspricht das Ergebnis aus Abbildung 7.9 c) in guter Näherung dem zu erwartenden Verlauf.

7.2. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die 2PP im Spalt einer optischen Antenne untersucht. Ziel war es den Spalt einer Antenne mithilfe der 2PP zu funktionalisieren. Hier besteht die Herausforderung darin den nur wenigen Nanometer großen Spalt der Antenne zu lokalisieren, um diesen mithilfe der 2PP zu strukturieren. Dabei wurde die notwendige Photonendichte nicht direkt durch den Laserpuls erzeugt, da selbst das kleinste Voxel ungefähr so groß ist wie eine optische Antenne. Das hier untersuchte Verfahren nutzt die lokale Feldverstärkung der Antenne. Diese ist ausreichend groß, um den Fotolack mittels 2PA anzuregen. Die für diese Art der Anregung notwendigen Prozessparameter wurden durch unterschiedliche Versuche ermittelt. Durch eine resonante Anregung der Antenne konnte die Polymerisation im Spalt nachgewiesen werden. Darüber hinaus bedarf diese Verfahren nur eine grobe Ausrichtung zur Antenne, da es sich hier um einen selbstausrichtenden Prozess handelt.

Mithilfe von Quantenpunkten konnte gezeigt werden, dass durch die Polymerisation im Antennenspalt auch zusätzliche Materialien dort lokalisiert werden können. Somit können optische Antennen zukünftig mit unterschiedlichen Materialien funktionalisiert werden, solange diese sich in einem Fotolack lösen oder selbst fotochemisch strukturiert werden können. Die gleichzeitige Anregung und Verstärkung der Emission eines Quantenpunktes ist mit den hier verwendeten optischen Antennen jedoch nicht möglich. Aktuell sind Antennen mit T-förmigen Armen Gegenstand der Forschung, diese besitzen zwei senkrecht zueinander polarisierte Resonanzwellenlängen. Mit dieser Art von Antenne wäre die gleichzeitige Anregung und Verstärkung eines Quantenpunktes möglich.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorliegende Arbeit wurden unterschiedliche Verfahren zur Strukturierung mittels Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP) entwickelt. Diese Verfahren nutzen entweder optische Antennen oder eine doppelte Belichtung, um immer kleinere Strukturgrößen zu realisieren. So konnte mit der Doppelbelichtung die Linienbreite auf 75 nm gesenkt werden. Unter Ausnutzung der feldverstärkenden Eigenschaften von optischen Antennen konnte die Polymerisation gezielt auf den Spalt der Antenne begrenzt werden. Im Gegensatz dazu, wurde ein Hybrid-Lithografie-Verfahren entwickelt, wodurch die dreidimensionale Nanostrukturierung mit einer großflächigen Mikrostrukturierung kombiniert werden konnte.

Dieses Kapitel befasste sich mit der Herstellung großflächiger dreidimensionaler Strukturen. Es konnte gezeigt werden das durch eine Anpassung der Leistung der Stitching-Fehler theoretisch vermieden werden kann. Dennoch eignet sich dieses Verfahren nicht für die Herstellung von großflächigen Strukturen aufgrund der hohen Belichtungszeit und der mangelnden Positioniergenauigkeit. Als Alternative wurde die Hybrid-Lithografie vorgestellt. Diese ermöglicht die Integration komplexer dreidimensionaler Strukturen in großflächige Strukturen, die mittels UV-Lithografie hergestellt wurden. Das Ausrichten der Strukturen zueinander wird durch die Farbstoffdotierung des Fotolacks für die UV-Lithografie erreicht. Dabei konnte eine Genauigkeit in allen Dimensionen von unter $1\mu\text{m}$ erreicht werden.

Mithilfe der Hybrid-Lithografie wurden Mikrospiegel hergestellt die zur senkrechten Auskopplung von Licht genutzt wurden. Licht aus einem in der Substratebene verlaufendem Wellenleiter konnte über einen TIR-Spiegel auf eine organische Fotodiode reflektiert. Dies ermöglicht die einfache Kopplung an Wellenleiter die in einen mikrofluidischen Chip integriert sind. Eine weitere Anwendung ist die Positionsbestimmung von Partikeln in einem mikrofluidischen Kanal. Hier wurde der TIR-Spiegel genutzt um mit einer Kamera gleichzeitig den Kanal von zwei Seiten zu beobachten, somit konnte die Position der Partikel im Kanal eindeutig bestimmt werden.

Eine weitere Möglichkeit die Strukturgröße bei der 2PP zu verbessern stellt die Doppelbelichtung dar. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren wurde die Probe doppelt belichtet. Zwischen den beiden Belichtungsschritten wurde die Probe um einige Nanometer versetzt, so dass es nur im doppelt belichteten Volumen zur Polymerisation kam. Es konnte gezeigt werden, dass die einzelnen Belichtungsschritte nicht zu einer vollständigen Polymerisation des Fotolacks führten. Zur Verifikation wurde

ein theoretisches Modell entwickelt. Mit dessen Hilfe konnte die Form und Größe einer doppelt belichteten Struktur berechnet werden. Durch eine Versuchsreihe konnte das Modell experimentell bestätigt werden. Das Resultat der Doppelbelichtung ist, dass die Strukturgröße bei einem entsprechenden Abstand zwischen den Belichtungsschritten halbiert werden konnte. Das hier entwickelte Verfahren ist nicht nur auf eine doppelte Belichtung limitiert. Durch eine vielfache Überlagerung in allen Raumrichtungen und eine zusätzliche Variation der Dosisleistungen können nahezu beliebige Strukturen in den Fotolack belichtet werden.

Strukturen unterhalb des Auflösungsvermögens können mit der 2PP problemlos hergestellt werden. Um die Strukturgröße weiter zu reduzieren wurden die feldverstärkenden Eigenschaften von optischen Antennen gezielt genutzt. Im Gegensatz zum direkten Laserschreiben mittels 2PP wurde hier nur die optische Antenne angeregt, so dass aufgrund der Feldüberhöhung im Spalt der Antenne die Schwelle für die Polymerisation überschritten wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die grundlegenden Einflussparameter untersucht. Die zu erwartende Abhängigkeit der Strukturgröße von der Laserleistung und der Belichtungszeit bzw. der Geschwindigkeit konnte experimentell bestätigt werden. Zusätzlich dazu wurde der Einfluss der Antenne auf die Polymerisation untersucht. So konnten gezeigt werden, dass Ausrichtung der Polarisation einen entscheidenden Einfluss auf die Polymerisation hat. Zusätzlich wurde Armlänge und somit die Resonanzfrequenz der Antenne variiert. Hier zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz der Antenne. Mit Fotolack beschichtet musste jedoch die Rotverschiebung der Antenne in Betracht gezogen werden. Wie hier gezeigt werden konnte ist es mithilfe dieses Verfahren Möglich den Spalt der Antenne zu funktionalisieren. Im Rahmen der Arbeit wurden fluoreszierende Nanopartikel in den Spalt eingebracht. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass für die Funktionalisierung kein nanometergenaues Ausrichten der Probe notwendig ist, die Polymerisation findet immer im Spalt der Antenne statt. Mit diesem Verfahren können zukünftig T-förmigen Antennen mit einer zweiten Resonanzwellenlänge auf einfache Weise funktionalisiert werden. Die Nanopartikel können mittels einer der Resonanzwellenlängen angeregt werden. Entspricht die Emissionswellenlänge der Nanopartikel der zweiten Resonanzwellenlänge der Antenne, so kann diese ins Fernfeld abgestrahlt werden.

Aufbauend auf den hier entwickelten Verfahren werden zukünftig optofluidische Systeme entwickelt. Dabei dienen die Verfahren hauptsächlich der Herstellung von Mastern für die Replikation. Diese können mittels der 2PP aus einer fast beliebigen Kombination aus Mikro- und Nanostrukturen erstellt werden. Das übergeordnete Ziel ist es ein polymerbasiertes Lab-on-a-Chip (LoC) System für die Point of Care Diagnose zu entwickeln. In einem solchen System übernehmen funktionalisierte optische Antennen die Funktion eines biologischen Sensors. Dessen Signal über Wellenleiter und Spiegel auf dem gesamten mikrofluidischen Chip verteilt werden kann. Die Replikation verfolgt dabei das Ziel, die Systeme kostengünstig und in großer Stückzahl herzustellen. Dabei spielt das Rolle-zu-Rolle Prägen eine maßgebliche Rolle. Die aktuellen Arbeiten auf diesem Gebiet ermöglichen es, heute schon Tausende mikrofluidischer Systeme in kurzer Zeit zu produzieren. Zusätzlich besteht die Möglichkeit zur Integration gedruckter organischer Elektronik, direkt im Anschluss an den Prägeprozess. Zusammen mit den Verfahren mikro- und nanostrukturierte Master für das Prägen zu entwickeln eröffnet dies völlig neue Möglichkeiten für die Entwicklung zukünftiger Systeme.

Teil I.

Anhang

8.1. Prozessparameter SU-8 2050

Prozess	Parameter
Reinigung	Aceton im Ultraschallbad für 10 min Isopropanol im Ultraschallbad für 10 min Sauerstoffplasma 2 min
Beschichten	500 rpm für 10 s 3000 rpm für 30 s
Softbake	65°C für 1 min 95°C für 9 min
Belichtung	typischerweise: 1,3 mW bei 0,5-1,0 mm/s
PEB	65°C für 2 min 95°C für 7 min
Entwicklung	MR-Dev-600 für 7 min

Tabelle 8.1.: Prozessparameter für SU-8 2050 bei der 2PP

8.2. Prozessparameter SU-8 2000.1 und 2005

Prozess	Parameter
SU-8 mit 1% Feststoffgehalt	
Reinigung	Aceton im Ultraschallbad für 10 min Isopropanol im Ultraschallbad für 10 min
Beschichten	500 rpm für 5 s 2000 rpm für 30 s
Softbake	95°C für 30 s
SU-8 2005	
Beschichten	500 rpm für 5 s
	2000 rpm für 30 s
Softbake	95°C für 2 min
Belichtung	durch optische Antennen
PEB	95°C für 2 min
Entwicklung	MR-Dev-600 für 1 min

Tabelle 8.2.: Prozessparameter für SU-8 2005 bei der 2PP mit optischen Antennen

8.3. Prozessparameter Hybridlithografie

Prozess	Parameter
SU-8 2050 Rh6G	
Reinigung	Aceton im Ultraschallbad für 10 min Isopropanol im Ultraschallbad für 10 min Sauerstoffplasma 2 min
Beschichten	500 rpm für 10 s 3000 rpm für 30 s
Softbake	65°C für 1 min
	95°C für 9 min
Belichten (UV)	285 mJ/cm ²
PEB	65°C für 2 min
	95°C für 7 min
Entwicklung	MR-Dev-600 für 7 min
Hardbake	150°C für 30 min
SU-8 2050	
Reinigung	Aceton im Ultraschallbad für 10 min Isopropanol im Ultraschallbad für 10 min Sauerstoffplasma 2 min
Beschichten	500 rpm für 5 s
	2000 rpm für 30 s
Softbake	65°C für 1 min
	95°C für 9 min
Belichtung (2PP)	typischerweise: 1,3 mW bei 0,5-1,0 mm/s
PEB	65°C für 2 min
	95°C für 7 min
Entwicklung	MR-Dev-600 für 9 min
Hardbake	150°C für 30 min

Tabelle 8.3.: Prozessparameter für die Hybridlithografie. Zum Dotieren von SU-8 2050 wurden 50 g Fotolack mit 4 mg Rhodamin 6G vermischt.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Innere Reibung verursacht einen Geschwindigkeitsgradienten beim Bewegen der Platten.	11
2.2.	Haftung an der Grenzfläche zwischen einem Fluid und einem Festkörper	12
2.3.	a) Querschnitt eines Rohres mit laminarer Strömung und dem Radius R , b) Geschwindigkeit in einem Rohr mit dem Radius R und laminarer Strömung.	14
2.4.	An der Grenzfläche wird ein Teil des einfallenden Strahls reflektiert, der Rest wird gebrochen. Dabei liegen alle Strahlen in der Einfallsebene.	16
2.5.	a) Einfallswinkel und Ausfallwinkel bei einem Glas-Luft-Übergang ($n_{Glas} = 1,5$ und $n_{Luft} = 1$). b) Der entsprechende Reflexionsgrad für TE und TM polarisierter Licht. . .	17
2.6.	Schematische Darstellung der Abbildung eines Gitter mit der Gitterkonstanten g durch eine Linse.	18
2.7.	Jablonski Diagramm für die 2PP. Nach der Anregung mittels TPA in den Singulett-Zustand geht das Molekül entweder unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand über oder durch Interkombination (ISC) in den Triplett-Zustand T_1	22
2.8.	Gaußverteilung des Quadrats der Intensität in der Fokusebene bei $z=0$ für unterschiedliche Laserleistungen. Erst wenn die kritische Radikaldichte überschritten wird, polymerisiert der Fotolack. Für Intensitäten knapp über der Schwelle ist der Durchmesser kleiner als das optische Auflösungsvermögen. Der polymerisierte Bereich, indem die Schwelle überschritten, wird ist hier in orange dargestellt.	23
2.9.	Seitenansicht eines Voxels.	25

2.10. a) Voxeldurchmesser über der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen b) Voxelhöhe über der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen c) Verhältnis von Durchmesser zu Höhe über der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen	26
2.11. Schematische Darstellung einer Antenne der Länge L und der Breite $2R$. Das einfallende Licht mit der Wellenlänge λ werden die Enden der Antenne polarisiert und es bildet sich eine stehende Welle aus [32].	28
2.12. a) Zweiadrige Übertragungsleitung mit einer stehenden Welle. b) Eine Übertragungsleitung mit ausgeweiteten Enden zeigt eine signifikante Abstrahlung der elektromagnetischen Welle. c) Am Ende der Übertragungsleitung befindet sich eine Dipolantenne [33].	29
3.1. Maskenbelichtung einer beschichteten Probe und das resultierende Ergebnis der UV-Lithografie für positiv und negativ arbeitende Fotolacke.	33
3.2. Dreidimensionale Struktur erstellt mithilfe der Grautonlithografie für positiv und negativ arbeitende Fotolacke. . .	34
3.3. Belichtungsarten: (a) Kontaktbelichtung, (b) Proximity-Belichtung, (c) Projektionsbelichtung.	34
3.4. Die Bestandteile von SU-8: (a) Monomer: EPON TM SU-8, (b) Fotoinitiator: Triarylsulfonium-Hexafluoroantimonat-Salz, (c) Lösungsmittel: Cyclopentanon (CP).	36
3.5. SU-8 Prozess: (a) Schleuderbeschichtung, (b) Entfernen der Randüberhöhung, (c) Softbake, (d) Belichtung, (e) Postexposurebake, (f) Entwicklung, (g) optionaler Hardbake. . .	38
3.6. SU-8 Polymerisation (a) Aktivierung der Fotosäure, (b) Start der ringöffnenden Polymerisation (Carbokation), (c) Vernetzte Epoxidgruppen [49, 50]	40
3.7. Replikation mittels Formgießen: (a) mikro- oder nanoskaliger Master, (b) Abgießen mit PDMS, (c) Entformen von Werksstück und Master.	42
3.8. NIL-Prozess: (a) Befüllen der Form mit einem fotovernetzba- ren Material, (b) prägen und gleichzeitiges belichten, (c) Kopie des Masters.	43

- 3.9. Herstellung dreidimensionaler Strukturen mittels Formgießen und NIL: (a) Eine geschlossene Schleife diese würde beim Abformen zerstört. (b) Ebenfalls eine geschlossene Schleife allerdings mit einer zusätzlichen Membran. In rot ist der Querschnitt durch die Schleife und die Membran gezeigt. (c) Zeigt das die Membran, die eine geschlossene PDMS Struktur verhindert. Entformung. (d) Beim Abformen mit NIL schließt sich die Membran, sodass diese nicht reproduziert wird. (e) Eine Schleife ohne Membran, wie sie mit der Membran unterstützte Abformung hergestellt wird. 45
- 4.1. (a) Experimenteller Aufbau für die 2PP (1) Ultrakurzpulslaser, (2) Grauverlauffilter, (3) Strahlteiler, (4) mechanischer Shutter, (5) Strahlaufweiter, (6) Fotodiode zur Kontrolle der Laserleistung, (7) Mikroskop mit motorisiertem Tisch und CCD-Kamera, (8) PC zur Steuerung aller Komponenten [75]. (b) Das Ölimmersionsobjektiv fokussiert den Laserstrahl durch das Substrat in den Fotolack. Zur genauen Positionierung kann die Probe in alle Raumrichtungen bewegt werden. 48
- 4.2. Die Fluoreszenz wird durch die 2PA angeregt, der Bereich der 2PP ist wegen des Schwellverhaltens des Fotolacks wesentlich kleiner. Die Intensität der Fluoreszenz kann nur im Fotolack angeregt werden und ist von der z-Position des Fokus abhängig. 51
- 4.3. (a) Die Verkippung des Substrats wird beim Schreiben der Struktur nicht berücksichtigt, sodass sich die Struktur vom Substrat ablösen kann [90]. (b) Das Unterbauen der Struktur verhindert ein Ablösen [75]. (c) Die Position der Voxel wird an die Substratverkippung angepasst. 52
- 4.4. Belichtung einer dreidimensionalen Struktur mit der Ebene-für-Ebene Methode, mit Δz dem Abstand der einzelnen Ebenen [91]. 53
- 4.5. Vergleich der Belichtungsstrategie für eine Ebene: a) Die Ebene besteht aus einzelnen Voxeln im Abstand Δx und Δy . b) Die Ebene wird aus Linien mit der Geschwindigkeit v_y belichtet, diese haben einen Abstand Δx 54

4.6.	Belichtung der äußeren Schale. Hier wird nur die Oberfläche der Struktur belichtet, diese schützt den unbelichteten Fotolack im Inneren der Struktur beim Entwickeln. Zum vollständigen Vernetzen der Struktur wird diese im Anschluss mit UV-Licht belichtet.	55
4.7.	(a) Weg-Zeit-Diagramm zum Belichten einer Linie, der Shutter wird erst bei Erreichen einer konstanten Endgeschwindigkeit geöffnet. (b) Weg-Zeit-Diagramme zweier Achsen und die Superposition zum Belichten einer Struktur bestehend aus drei Linien.	56
4.8.	a) Darstellung einer dreidimensionalen Struktur im STL Format. b) Benutzerinterface der Software zum Umwandeln der CAD-Modelle. c) Die resultierende Struktur mit den Startpunkten (blau) und den belichteten Linien (grün).	58
4.9.	Teststruktur zur Bestimmung der Voxelgröße in Abhängigkeit der Belichtungsparameter	59
4.10.	(a) REM Aufnahme eines Testfeldes. (b) Auswertung des Voxel durchmessers über der Leistung bei der Belichtung mit unterschiedlichen Belichtungszeiten.	60
5.1.	Stitching-Fehler: Strukturverbreiterung aufgrund der zweifachen Belichtung an der Nahtstelle zweier Schreibfelder.	65
5.2.	Anpassung der Belichtungsdosis zur Minimierung der Stitching-Fehler. Die Dosis der beiden Belichtungsschritte (blau) ergibt in Summe eine konstante Dosis.	66
5.3.	a) Auswertung für die Variation der Geschwindigkeit b) REM-Aufnahme des dazugehörigen Testfeldes.	67
5.4.	Auswertung der doppelten Belichtung mit unterschiedlichen Leistungen.	68
5.5.	Prozess der Hybrid-Lithografie a) Glassubstrat beschichtet mit Rhodamin 6G dotiertem SU-8. b) UV-Lithografie mit einer Chrommaske. c) Hard-Bake der entwickelten Struktur. d) Beschichten der Probe mit SU-8 und Belichtung mit 2PP. e) Hard-Bake der entwickelten Struktur.	71
5.6.	a) Vergleich der Emissionsspektren von belichtetem und unbelichtetem SU-8. b) Emissionsspektrum von SU-8 mit Rhodamin 6G dotiert.	72

5.7.	a) Intensität der CCD-Kamera für SU-8 b) Intensität der CCD-Kamera für dotierten SU-8.	73
5.8.	Verlauf der Intensität beim Ausrichten: a) axial und b) lateral. Die eingefügten Grafiken zeigen jeweils die mit Rhodamin dotierte Struktur in rot, die Bewegungsrichtung und das angeregte Volumen in gelb.	74
5.9.	Kolorierte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen: Die roten Bereiche sind aus SU-8 mit Rh6G die gelben aus reinem SU-8. a) LTI-Logo an einer Seitenwand. b) LTI-Logo auf einer dotierten Struktur. c) Gitter mit einer Periode von 750 nm auf einer dotierten Struktur.	74
5.10.	a) REM-Aufnahme des Masters von fünf unterschiedlich hohen Säulen zwischen zwei TIR-Spiegeln b) Mikroskopaufnahme der in PDMS abgeformten Struktur. Der Fokus des Mikroskops liegt auf der Seitenfläche der fünf Säulen. . . .	76
5.11.	a) Die Mikroskopaufnahme des Masters nach der UV-Lithografie zeigt den Kanal aus Rhodamin dotiertem SU-8. b) REM-Aufnahme des Masters mit zwei TIR-Spiegeln, die durch 2PP hergestellt wurden. c) REM-Aufnahme der in PDMS abgeformten TIR-Spiegel und des Kanals.	77
5.13.	Geschwindigkeitsverteilung der Partikel im mikrofluidischen Kanal in einer Ebene 6µm über dem Boden.	77
5.12.	Schematische Darstellung eines mikrofluidischen Chips mit TIR-Spiegel zur 3D-Positionsbestimmung im Kanal. Im Kanal befinden sich zwei Partikel, deren Position sich nur in z-Richtung unterscheidet. Die Anregung fluoreszenter Partikel erfolgt über einen Laser mit einer Wellenlänge von 532nm.	78
5.14.	Herstellung des Wellenleiters mit TIR-Spiegel zur Auskoppung. a) Hybrid-Lithografie zur Herstellung des Masters. b) Abformung des Masters mit PDMS. c) UV induzierte Brechungsindexmodifikation. d) Messanordnung	80
5.15.	Abhängigkeit des Fotostroms von der Position der Einkopelfaser	80
6.1.	Voxelgröße in Abhängigkeit der Laserleistung bei unterschiedlichen Belichtungszeiten	84

6.2.	a) Schematische Darstellung der Quervernetzung der Polymerketten bei einer Dosis größer der Polymerisationsschwelle und b) unterhalb der Polymerisationsschwelle. c) REM-Aufnahme der entwickelten Glas-SU-8-Grenzfläche bei der Belichtung unterhalb der Polymerisationsschwelle. . .	88
6.3.	Konzept der Doppelbelichtung unterhalb der Polymerisationsschwelle. Durch die Überlagerung zweier nicht vollständig polymerisierter Bereiche. Hier entsteht ein kleiner Bereich, indem die Polymerisationsschwelle überschritten wird. . .	89
6.4.	Die zweidimensionale Verteilung des Photonenflusses in der Fokusebene ($z = 0$), bei einer Geschwindigkeit v_y . Hier ergibt sich in der x-z-Ebene die entsprechende Verteilung des Photonenflusses. In Orange ist schematisch der polymerisierte Bereich dargestellt.	90
6.5.	Vergleich Dosis für die 2PP a) Voxeldurchmesser über der Belichtungszeit für unterschiedliche Laserleistungen. b) Durchmesser der Linien über der Geschwindigkeit für unterschiedliche Laserleistungen. c) Voxeldurchmesser über der Dosis für unterschiedliche Laserleistungen. b) Durchmesser der Linien über der Dosis für unterschiedliche Laserleistungen.	93
6.6.	Durchmesser der Linien und Voxel über der Dosis für unterschiedliche Laserleistungen.	94
6.7.	Linienbreiten aus Versuchen mit einfacher Belichtung zur Bestimmung der normierten Schwelle und der optischen Parameter des verwendeten Aufbaus.	96
6.8.	a) Photonenfluss in der x-z-Ebene und b) der resultierende Querschnitt des polymerisierten Bereichs.	97
6.9.	Verteilung des Photonenflusses und der Schwelle a) Dosis liegt oberhalb der Polymerisationsschwelle. b) Dosis liegt minimal oberhalb der Polymerisationsschwelle. c) Dosis liegt leicht unter der Polymerisationsschwelle. d) Dosis liegt unterhalb der Polymerisationsschwelle.	98
6.10.	Verlauf der Breite $d(z = 0)$ über dem Linienabstand Δx für unterschiedliche Dosisleistungen der 2PP	99
6.11.	Vergleich der beiden Höhen: a) maximale Höhe, b) Höhe bei $x = 0$	100

6.12. REM-Aufnahme einer Teststruktur für die Doppelbelichtung, bestehend aus zwei 5 μm hohen Auflageflächen und den doppelt belichteten Linien mit unterschiedlichen Abständen.	101
6.13. Vergleich der Linienbreiten aus Versuchen mit einfacher Belichtung und Doppelbelichtung. Bei der Doppelbelichtung betrug der Abstand 0 nm zwischen den beiden Belichtungen.	102
6.15. Auswertung der Linienbreite unterhalb der Polymerisationsschwelle bei einer Leistung von 0,6 mW für unterschiedliche Geschwindigkeiten.	102
6.14. Auswertung der Linienbreite der Doppelbelichtung	103
6.16. Doppelbelichtung bei einer Geschwindigkeit von 0,6 mm/s. Für einen Linienabstand von 200 nm konnte eine Linienbreite von 75 nm realisiert werden.	104
7.1. a) Schematische Darstellung einer optischen Antenne mit der Höhe h , Breite b , Länge l und einem Spalt der Länge l_{gap} . b) Ein mit SU-8 beschichtetes Antennensubstrat. c) Durch Nahfeldlithografie belichtete Bereiche an den Orten der maximalen Feldüberhöhung.	106
7.2. Parameterstudie zur Bestimmung der maximalen Anregeleistung, Diese sollte so gewählt werden, dass es nicht zur Polymerisation kommt.	107
7.3. Einfluss ITO-Schicht auf die Polymerisation. a) Voxellänge auf einem unbeschichteten Substrat im Vergleich mit einem ITO beschichteten Substrat. b) Vergleich Strahlengänge einer Brechungsindex angepassten Schicht und mit einer zusätzlichen ITO-Schicht. Durch den höheren Brechungsindex $n_2 = 1,78$ der ITO-Schicht kommt es zu einer sphärischen Aberration.	108
7.4. Voxelhöhe über der Dosis der 2PP für die in Tabelle 7.1 aufgeführten Lösemittel.	109
7.5. Vergleich der Polymerisation von Quantenpunkten in unterschiedlichen Lösungsmitteln. a) QDot 605. b) Qdot 655	110

7.6.	Testfeld mit optischen Antennen und Strukturen zum Ausrichten der Anregung. Zur gleichmäßigen Anregung aller Antennen wird das Volumen um das Testfeld unterhalb der Polymerisationsschwelle der 2PP angeregt. Die Polarisation des Anregungslichts ist durch den roten Pfeil dargestellt. .	112
7.7.	AFM-Aufnahme eines Testfeldes bestehend aus 8 Antennen senkrecht zur Polarisationsrichtung des Anregungslichts sowie das Höhenprofil über alle 8 Antennen.	113
7.8.	AFM-Aufnahmen zum Vergleich zweier Antennen: a) unbelichtete Antenne b) polymerisierte Antenne.	113
7.9.	a) Höhe über der Leistung b) Effekt der Höhe über der Leistung c) Höhe über der Geschwindigkeit d) Effekt der Höhe über der Geschwindigkeit e) Höhe in Abhängigkeit der Armlänge f) Effekt der Höhe in Abhängigkeit der Armlänge	115
7.10.	Rotverschiebung einer mit SU-8 beschichteten optischen Antenne	116

Tabellenverzeichnis

4.1. Liste der Parameter für die Programmerstellung	57
7.1. Liste der verwendeten Lösungsmittel und die entsprechenden Mischungsverhältnisse.	109
8.1. Prozessparameter für SU-8 2050 bei der 2PP	125
8.2. Prozessparameter für SU-8 2005 bei der 2PP mit optischen Antennen	126
8.3. Prozessparameter für die Hybridlithografie. Zum Dotieren von SU-8 2050 wurden 50 g Fotolack mit 4 mg Rhodamin 6G vermischt.	127

Literaturverzeichnis

- [1] del Campo, A. & Arzt, E. Fabrication approaches for generating complex micro- and nanopatterns on polymeric surfaces. *Chem. Rev.* **108**, 911–45 (2008).
- [2] Terry, S. C., Jerman, J. H. & Angell, J. B. A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer. *IEEE Trans. Electron Devices* **26**, 1880–1886 (1979).
- [3] Malinauskas, M., Farsari, M., Piskarskas, A. & Juodkazis, S. Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances. *Phys. Rep.* **533**, 1–31 (2013).
- [4] Gattass, R. R. & Mazur, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nat. Photonics* **2**, 219–225 (2008).
- [5] Lindenmann, N. *et al.* Photonic wire bonding: a novel concept for chip-scale interconnects. *Opt. Express* **20**, 17667–17677 (2012).
- [6] Fischer, J., Ergin, T. & Wegener, M. Three-dimensional polarization-independent visible-frequency carpet invisibility cloak. *Opt. Lett.* **36**, 2059–2061 (2011).
- [7] Ergin, T., Stenger, N., Brenner, P., Pendry, J. B. & Wegener, M. Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths. *Science (80-.)*. **328**, 337–339 (2010).
- [8] Klein, F. *et al.* Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture. *Adv. Mater.* **23**, 1341–1345 (2011).
- [9] Sugioka, K. *et al.* Three-dimensional microfluidic structure embedded in photostructurable glass by femtosecond laser for lab-on-chip applications. *Appl. Phys. A* **79**, 815–817 (2004).

- [10] Schulte, T. H., Bardell, R. L. & Weigl, B. H. Microfluidic technologies in clinical diagnostics. *Clin. Chim. Acta* **321**, 1–10 (2002).
- [11] Steidle, N. E. *Micro- and Nanostructured Microfluidic Devices for Localized Protein Immobilization and Other Biomedical Applications*. Ph.D. thesis (2014).
- [12] Madou, M. J. *Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology*. Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology (CRC Press, 2012).
- [13] Stokes, G. G. *On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums*, vol. 9 (Pitt Press, 1851).
- [14] Poiseuille, J. L. M. & Others. *Experimental investigations upon the flow of liquids in tubes of very small diameter*, vol. 1 (1940).
- [15] Hagen, G. Über die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren. *Ann. der Phys. und Chemie* **122**, 423–442 (1839).
- [16] Choi, C.-H. H., Ulmanella, U., Kim, J., Ho, C. M. & Kim, C. J. Effective slip and friction reduction in nanogated superhydrophobic microchannels. *Phys. Fluids* **18** (2006).
- [17] Pit, R., Hervet, H. & Léger, L. Direct experimental evidence of slip in hexadecane: solid interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 980–983 (2000).
- [18] Trethewey, D. C. & Meinhart, C. D. Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls. *Phys. Fluids* **14**, L9 (2002).
- [19] Cottin-Bizonne, C., Barrat, J.-L., Bocquet, L. & Charlaix, E. Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. *Nat. Mater.* **2**, 238–240 (2003).
- [20] Nguyen, N.-T. & Wereley, S. T. *Fundamentals and applications of microfluidics* (Artech House, 2002).
- [21] Reynolds, O. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels. *Proc. R. Soc. London* **35**, 84–99 (1883).
- [22] Hecht, E. *Optik* (Oldenbourg, 2005).

- [23] Meinhart, C. D. & Wereley, S. T. The theory of diffraction-limited resolution in microparticle image velocimetry. *Meas. Sci. Technol.* **14**, 1047–1053 (2003).
- [24] Göppert-Mayer, M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Ann. Phys.* **9**, 273–294 (1931).
- [25] Kaiser, W. & Garrett, C. Two-Photon Excitation in CaF₂: Eu²⁺. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 229–231 (1961).
- [26] Denk, W., Strickler, J. H. & Webb, W. W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science* **248**, 73–76 (1990).
- [27] Bass, M. *et al.* *Handbook of Optics, Third Edition Volume I: Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments(set)*. Handbook of Optics (McGraw-Hill Education, 2009).
- [28] Gerthsen, C. & Meschede, D. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch (Springer, 2003).
- [29] Wang, I., Bouriau, M., Baldeck, P. L., Martineau, C. & Andraud, C. Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser. *Opt. Lett.* **27**, 1348–1350 (2002).
- [30] Serbin, J. *et al.* Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics. *Opt. Lett.* **28**, 301–303 (2003).
- [31] Christodoulou, C. G. & Wahid, P. F. *Fundamentals of antennas: concepts and applications*, vol. 50 (SPIE Press, 2001).
- [32] Novotny, L. Effective wavelength scaling for optical antennas. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 266802 (2007).
- [33] Balanis, C. A. *Antenna theory: analysis and design*, vol. 1 (John Wiley & Sons, 2005).
- [34] Novotny, L. & Hecht, B. *Principles of nano-optics* (Cambridge university press, 2012).
- [35] Novotny, L. & van Hulst, N. Antennas for light. *Nat. Photonics* **5**, 83–90 (2011).

- [36] Fischer, H. & Martin, O. J. F. Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas. *Opt. Express* **16**, 9144–9154 (2008).
- [37] Waits, C. M., Modafe, A. & Ghodssi, R. Investigation of gray-scale technology for large area 3D silicon MEMS structures. *J. Micromech. Microeng.* **13**, 170–177 (2003).
- [38] Corp., M. Technical References: SU-8 (2015). URL <http://microchem.com/Tech-TechRefSU8.htm>.
- [39] Crivello, J. V. & Lam, J. H. W. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules* **10**, 1307–1315 (1977).
- [40] Crivello, J. V. & Lam, J. H. W. Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts. *J. Polym. Sci.* **17**, 977–999 (1979).
- [41] Crivello, J. V. & Lam, J. H. W. Complex Triarylsulfonium Salt Photoinitiators. I. The Identification, Characterization, and Syntheses of a New Class of Triarylsulfonium Salt Photoinitiators. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **18**, 2677–2695 (1980).
- [42] Crivello, J. V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **37**, 4241–4254 (1999).
- [43] Angelo, R. & J., G. US 5.102.772 (1992).
- [44] J., G., Cox, R. J. & Gutierrez, S. A. R. US Patent 4.882.245 (1989).
- [45] Inc., H. Technical Data Sheet Epon Resin SU-8 (2010). URL <http://www.hexion.com/Products/TechnicalDataSheet.aspx?id=3603>.
- [46] Anhoj, T. a., Jorgensen, A. M., Zauner, D. a. & Hübner, J. The effect of soft bake temperature on the polymerization of SU-8 photoresist. *J. Micromechanics Microengineering* **16**, 1819–1824 (2006).
- [47] Zhang, J., Tan, K. L., Hong, G. D., Yang, L. J. & Gong, H. Q. Polymerization optimization of SU-8 photoresist and its applications in microfluidic systems and MEMS. *J. Micromechanics Microengineering* **11**, 20–26 (2000).

- [48] Shaw, M., Nawrocki, D., Hurditch, R. & Johnson, D. Improving the process capability of SU-8. *Microsyst. Technol.* **10**, 1–6 (2003).
- [49] Acosta Ortiz, R., De Lourdes Guillén Cisneros, M. & García, G. A. Synthesis of novel highly reactive silicone-epoxy monomers for cationic photopolymerizations. *Polymer (Guildf)*. **46**, 10663–10671 (2005).
- [50] Dumschat, C. *et al.* Encapsulation of chemically sensitive field-effect transistors with photocurable epoxy resins. *Sensors Actuators B Chem.* **2**, 271–276 (1990).
- [51] Li, B., Liu, M. & Chen, Q. Low-stress ultra-thick SU-8 UV photolithography process for MEMS. *J. Microlithogr. Microfabr. Microsystems* **4**, 043008 (2005).
- [52] Campo, a. D. & Greiner, C. SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography. *J. Micromechanics Microengineering* **17**, R81–R95 (2007).
- [53] Melai, J., Salm, C., Wolters, R. & Schmitz, J. Qualitative and quantitative characterization of outgassing from SU-8. *Microelectron. Eng.* **86**, 761–764 (2009).
- [54] Feng, R. & Farris, R. J. Influence of processing conditions on the thermal and mechanical properties of SU8 negative photoresist coatings. *J. Micromechanics Microengineering* **13**, 80–88 (2002).
- [55] LaFratta, C. N., Li, L. & Fourkas, J. T. Soft-lithographic replication of 3D microstructures with closed loops. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103**, 8589–8594 (2006).
- [56] LaFratta, C. N. *et al.* Replication of two-photon-polymerized structures with extremely high aspect ratios and large overhangs. *J. Phys. Chem. B* **108**, 11256–11258 (2004).
- [57] Maruo, S. & Fourkas, J. T. J. Recent progress in multiphoton microfabrication. *Laser Photonics Rev.* **2**, 100–111 (2008). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/lpor.200710039>.
- [58] Xia, Y. N. & Whitesides, G. M. Soft lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **37**, 551–575 (1998).

- [59] Xia, Y. & Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 153–184 (1998).
- [60] Shao, G., Wu, J., Cai, Z. & Wang, W. Sensors and Actuators A : Physical Fabrication of elastomeric high-aspect-ratio microstructures using polydimethylsiloxane (PDMS) double casting technique. *Sensors Actuators A. Phys.* **178**, 230–236 (2012).
- [61] Khanafer, K., Duprey, A., Schlicht, M. & Berguer, R. Effects of strain rate, mixing ratio, and stress-strain definition on the mechanical behavior of the polydimethylsiloxane (PDMS) material as related to its biological applications. *Biomed. Microdevices* **11**, 503–508 (2009).
- [62] Bietsch, A. & Michel, B. Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography. *J. Appl. Phys.* **88**, 4310 (2000).
- [63] Piruska, A. *et al.* The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation. *Lab Chip* **5**, 1348 (2005).
- [64] Graubner, V. M. *et al.* Incubation and ablation behavior of poly(dimethylsiloxane) for 266 nm irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **197-198**, 786–790 (2002).
- [65] Merkel, T. C., Bondar, V. I., Nagai, K., Freeman, B. D. & Pinnau, I. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **38**, 415–434 (2000).
- [66] Seidel, A. *et al.* Nanoimprinting of dielectric loaded surface-plasmon-polariton waveguides using masters fabricated by 2-photon polymerization technique. *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, 810 (2009).
- [67] Cadarso, V. J. *et al.* Mechanically tuneable microoptical structure based on PDMS. *Sensors Actuators, A Phys.* **162**, 260–266 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2010.02.025>.
- [68] Koufaki, N. *et al.* Controlling cell adhesion via replication of laser micro/nano-textured surfaces on polymers. *Biofabrication* **3**, 045004 (2011).
- [69] Thangawng, A. L., Ruoff, R. S., Swartz, M. a. & Glucksberg, M. R. An ultra-thin PDMS membrane as a bio/micro-nano interface: Fabrication and characterization. *Biomed. Microdevices* **9**, 587–595 (2007).

- [70] Eschenbaum, C. *et al.* Hybrid lithography : Combining UV-exposure and two photon direct laser writing **21**, 29921–29926 (2013).
- [71] Kumi, G., Yanez, C. O., Belfield, K. D. & Fourkas, J. T. High-speed multiphoton absorption polymerization: fabrication of microfluidic channels with arbitrary cross-sections and high aspect ratios. *Lab Chip* **10**, 1057–60 (2010). URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20358114>.
- [72] Worgull, M. *Hot embossing: theory and technology of microreplication* (William Andrew, 2009).
- [73] Jeon, S., Malyarchuk, V., Rogers, J. a. & Wiederrecht, G. P. Fabricating three-dimensional nanostructures using two photon lithography in a single exposure step. *Opt. Express* **14**, 2300–2308 (2006).
- [74] LaFratta, C. N. Multiphoton Absorption Polymerization: Issues and Solutions. *Chem. Biodivers.* **1**, 1–152 (2006).
- [75] Woggon, T., Kleiner, T., Punke, M. & Lemmer, U. Nanostructuring of organic-inorganic hybrid materials for distributed feedback laser resonators by two-photon polymerization. *Opt. Express* **17**, 2500–2507 (2009).
- [76] Serbin, J., Ovsianikov, A. & Chichkov, B. Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their optical properties. *Opt. Express* **12**, 5221–5228 (2004).
- [77] Nanoscribe GmbH. Photonic Professional (GT) (2014). URL http://www.nanoscribe.de/files/5014/2062/6360/Flyer_{_}PPGT{_}web.pdf.
- [78] Kato, J. I., Takeyasu, N., Adachi, Y., Sun Hong-Bo & Kawata, S. Multiple-spot parallel processing for laser micromanofabrication. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 8–11 (2005).
- [79] Yamaji, M., Kawashima, H., Suzuki, J. & Tanaka, S. Three dimensional micromachining inside a transparent material by single pulse femtosecond laser through a hologram. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 1–4 (2008).

- [80] Nielson, R., Kaehr, B. & Shear, J. B. Microreplication and design of biological architectures using dynamic-mask multiphoton lithography. *Small* **5**, 120–125 (2009).
- [81] Lin, H., Jia, B. & Gu, M. Dynamic generation of Debye diffraction-limited multifocal arrays for direct laser printing nanofabrication. *Opt. Lett.* **36**, 406–408 (2011).
- [82] Koechlin, M., Poberaj, G. & Günter, P. High-resolution laser lithography system based on two-dimensional acousto-optic deflection. *Rev. Sci. Instrum.* **80** (2009).
- [83] Sun, H. B., Tanaka, T. & Kawata, S. Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3673–3675 (2002).
- [84] Jung, B. J. *et al.* Autofocusing method using fluorescence detection for precise two-photon nanofabrication. *Opt. Express* **19**, 22659 (2011).
- [85] Tanaka, T., Sun, H. B. & Kawata, S. Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 312–314 (2002).
- [86] Lee, K. S., Yang, D. Y., Park, S. H. & Kim, R. H. Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2D and 3D microfabrications. *Polym. Adv. Technol.* **17**, 72–82 (2006).
- [87] Sun, H. B. & Kawata, S. Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro - Nano devices and systems. *J. Light. Technol.* **21**, 624–633 (2003).
- [88] Hesse, J. *et al.* Single-Molecule Reader for High-Throughput Bioanalysis. *Anal. Chem.* **76**, 5960–5964 (2004).
- [89] Wu, S., Serbin, J. & Gu, M. Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **181**, 1–11 (2006).
- [90] Malinauskas, M., Purlys, V., Rutkauskas, M. & Gadonas, R. Two-photon polymerization for fabrication of three-dimensional micro- and nanostructures over a large area. In *Proc. SPIE Micromach. Microfabr. Process Technol. XIV*, vol. 7204, 72040C–72040C–11 (2009).

- [91] Lee, K. S., Kim, R. H., Yang, D. Y. & Park, S. H. Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 631–681 (2008).
- [92] Juodkazis, S., Mizeikis, V., Seet, K. K., Miwa, M. & Misawa, H. Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist. *Nanotechnology* **16**, 846–849 (2005).
- [93] Takada, K., Sun, H. B. & Kawata, S. Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization- based laser nanowriting. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1–3 (2005).
- [94] Zhang, Y.-L. L., Chen, Q.-D. D., Xia, H. & Sun, H.-B. B. Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing. *Nano Today* **5**, 435–448 (2010).
- [95] Park, S. H., Lim, T. W., Yang, D. Y., Cho, N. C. & Lee, K. S. Fabrication of a bunch of sub- 30-nm nanofibers inside microchannels using photopolymerization via a long exposure technique. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 173133 (2006).
- [96] Borisov, R. A. *et al.* Femtosecond two-photon photopolymerization: a method to fabricate optical photonic crystals with controllable parameters. *LASER PHYSICS-LAWRENCE-* **8**, 1105–1108 (1998).
- [97] Kawata, S. & Sun, H. B. Two-photon photopolymerization as a tool for making micro-devices. *Appl. Surf. Sci.* **208-209**, 153–158 (2003).
- [98] Fischer, J. & Wegener, M. Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit. *Laser Photonics Rev.* **7**, 22–44 (2013).
- [99] Ehrfeld, W. Recent developments in deep x-ray lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 3526 (1998).
- [100] Neumeister, A. Properties of Three-Dimensional Precision Objects Fabricated by Using Laser Based Micro Stereo Lithography. *J. Laser Micro. Nanoen.* **3**, 67–72 (2008).
- [101] Bertsch, A., Bernhard, P., Vogt, C. & Renaud, P. Rapid prototyping of small size objects. *Rapid Prototyp. J.* **6**, 259–266 (2000).

- [102] Bertsch, A., Lorenz, H. & Renaud, P. 3D microfabrication by combining microstereolithography and thick resist UV lithography. *Sensors Actuators A Phys.* **73**, 14–23 (1999).
- [103] Steen, S. *et al.* Hybrid lithography: The marriage between optical and e-beam lithography. A method to study process integration and device performance for advanced device nodes. *Microelectron. Eng.* **83**, 754–761 (2006).
- [104] Romanato, F., Kumar, R. & Fabrizio, E. D. Interface lithography: a hybrid lithographic approach for the fabrication of patterns embedded in three-dimensional structures. *Nanotechnology* **16**, 40–46 (2005).
- [105] Thiel, M., Ott, J., Radke, A., Kaschke, J. & Wegener, M. Dip-in depletion optical lithography of three-dimensional chiral polarizers. *Opt. Lett.* **38**, 4252–5 (2013).
- [106] Bückmann, T. *et al.* Tailored 3D mechanical metamaterials made by dip-in direct-laser-writing optical lithography. *Adv. Mater.* **24**, 2710–2714 (2012).
- [107] Williams, S. J., Park, C. & Wereley, S. T. Advances and applications on microfluidic velocimetry techniques. *Microfluid. Nanofluidics* **8**, 709–726 (2010).
- [108] Wang, F., Liu, F. & Adibi, A. 45 Degree Polymer Micromirror Integration for Board-Level Three-Dimensional Optical Interconnects. *Opt. Express* **17**, 10514–21 (2009).
- [109] Hendrickx, N., Van Erps, J., Van Steenberge, G., Thienpont, H. & Van Daele, P. Laser ablated micromirrors for printed circuit board integrated optical interconnections. *Photonics Technol. Lett. IEEE* **19**, 822–824 (2007).
- [110] Van Erps, J. *et al.* Deep lithography with protons to prototype plug-gable micro-optical out-of-plane coupling structures for multimode waveguides. In *Congr. Opt. Optoelectron.*, 595608–595608–12 (2005).
- [111] Teitelbaum, M. E. Cost-effective integration of plastic optical fiber and total internal reflection mirrors in printed circuit boards for parallel optical interconnects. *Opt. Eng.* **49**, 065401 (2010).

- [112] Song, W. & Psaltis, D. Pneumatically tunable optofluidic 2 x 2 switch for reconfigurable optical circuit. *Lab Chip* **11**, 2397–402 (2011).
- [113] Chang-Yen, D. A monolithic PDMS waveguide system fabricated using soft-lithography techniques. *J. Light. Technol.* **19**, 8749–2093 (2005).
- [114] Fischer, A., Cremer, C. & Stelzer, E. H. Fluorescence of coumarins and xanthenes after two-photon absorption with a pulsed titanium-sapphire laser. *Appl. Opt.* **34**, 1989–2003 (1995).
- [115] Canva, M., Cassagne, F. & Yves, L. Dye-doped sol-gel materials for two-photon absorption induced fluorescence. *Opt. Mater.* **18**, 2–7 (2002).
- [116] Eggeling, C., Volkmer, A. & Seidel, C. a. M. Molecular photobleaching kinetics of Rhodamine 6G by one- and two-photon induced confocal fluorescence microscopy. *ChemPhysChem* **6**, 791–804 (2005).
- [117] Choi, S. & Park, J.-K. Mirror-embedded microchannel for three-dimensional measurement of particle position. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 191909 (2008).
- [118] Choi, S. & Park, J.-K. Optically coated mirror-embedded microchannel to measure hydrophoretic particle ordering in three dimensions. *Small* **5**, 2205–11 (2009).
- [119] Choi, S., Kim, S.-H. & Park, J.-K. Optical path-length modulation for three-dimensional particle measurement in mirror-embedded microchannels. *Lab Chip* **10**, 335–40 (2010).
- [120] Kettlitz, S. W., Valouch, S., Sittel, W. & Lemmer, U. Flexible planar microfluidic chip employing a light emitting diode and a PIN-photodiode for portable flow cytometers. *Lab Chip* **12**, 197–203 (2012).
- [121] Yamada, H., Yoshida, Y. & Terada, N. Blood Cell Counter in Gravity-Driven Microchannel. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8739–8741 (2005).

- [122] Valouch, S. *et al.* Direct fabrication of PDMS waveguides via low-cost DUV irradiation for optical sensing. *Opt. Express* **20**, 28855–28861 (2012).
- [123] Staude, I. *et al.* Fabrication and characterization of silicon woodpile photonic crystals with a complete bandgap at telecom wavelengths. *Opt. Lett.* **35**, 1094–1096 (2010).
- [124] Seet, K. K., Juodkazis, S., Jarutis, V. & Misawa, H. Feature-size reduction of photopolymerized structures by femtosecond optical curing of SU-8. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 024106 (2006).
- [125] Fischer, J., von Freymann, G. & Wegener, M. The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography. *Adv. Mater.* **22**, 3578–3582 (2010).
- [126] Klar, T. a., Jakobs, S., Dyba, M., Egner, a. & Hell, S. W. Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **97**, 8206–8210 (2000).
- [127] Li, L., Gattass, R. R., Gershgoren, E., Hwang, H. & Fourkas, J. T. Achieving $\lambda/20$ Resolution by One-Color Initiation and Deactivation of Polymerization. *Science (80-.)*. **324**, 910–913 (2009).
- [128] Parthasarathy, S. *et al.* Two-Color Single-Photon 913–918 (2009).
- [129] Wolf, T. J. a., Fischer, J., Wegener, M. & Unterreiner, A.-N. Pump-probe spectroscopy on photoinitiators for stimulated-emission-depletion optical lithography. *Opt. Lett.* **36**, 3188–3190 (2011).
- [130] Fourkas, J. T. & Tomova, Z. Multicolor, visible-light nanolithography **9426**, 94260C (2015).
- [131] Fourkas, J. T. & Petersen, J. S. 2-Colour photolithography. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8731 (2014).
- [132] Tomova, Z. & Fourkas, J. T. Resolution enhancement through three color photolithography **9353**, 935312 (2015).
- [133] Rittweger, E., Han, K. Y., Irvine, S. E., Eggeling, C. & Hell, S. W. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nat. Photonics* **3**, 144–147 (2009).

- [134] Shukla, S. *et al.* Subwavelength direct laser patterning of conductive gold nanostructures by simultaneous photopolymerization and photoreduction. *ACS Nano* **5**, 1947–1957 (2011).
- [135] Garcia-Parajo, M. F. Optical antennas focus in on biology. *Nat. Photonics* **2**, 201–203 (2008).
- [136] Righini, M. *et al.* Nano-optical trapping of Rayleigh particles and Escherichia coli bacteria with resonant optical antennas. *Nano Lett.* **9**, 3387–3391 (2009).
- [137] Novotny, L. & Stranick, S. J. Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 303–331 (2006).
- [138] Azoulay, J., Débarre, A., Richard, A. & Tchénié, P. Quenching and enhancement of single-molecule fluorescence under metallic and dielectric tips. *EPL (Europhysics Lett.)* **51**, 374 (2000).
- [139] Lin, Y.-C. Y., Bai, J. & Huang, Y. Self-Aligned Nanolithography in a Nanogap. *Nano Lett.* **9**, 2234–2238 (2009).
- [140] Ueno, K. *et al.* Nanogap-Assisted Surface Plasmon Nanolithography. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 657–662 (2010).
- [141] Ueno, K. *et al.* Nanoparticle-Enhanced Photopolymerization. *J. Phys. Chem. C* **113**, 11720–11724 (2009).
- [142] Ueno, K. *et al.* Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928–9 (2008).
- [143] Geldhauser, T. *et al.* Quantitative measurement of the near-field enhancement of nanostructures by two-photon polymerization. *Langmuir* **28**, 9041–6 (2012).
- [144] Wissert, M. *Optical Antennas: Linear and Nonlinear Excitation and Emission*. Ph.D. thesis (2011).
- [145] Marcinkevičius, a., Mizeikis, V., Juodkazis, S., Matsuo, S. & Misawa, H. Effect of refractive index-mismatch on laser microfabrication in silica glass. *Appl. Phys. A* **76**, 257–260 (2003).

- [146] Zhou, G. & Gu, M. Direct optical fabrication of three-dimensional photonic crystals in a high refractive index LiNbO₃ crystal. *Opt. Lett.* **31**, 2783–5 (2006).
- [147] Moosmann, C. *et al.* Investigating the influences of the precise manufactured shape of dipole nanoantennas on their optical properties. *Opt. Express* **21**, 594–604 (2013).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die auf unterschiedlichste Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und ohne deren Unterstützung.

- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer danke ich für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, die vielen Freiheiten und das mir entgegengebrachte Vertrauen das ich genießen durfte.
- Prof. Dr. Jan G. Korvink möchte ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit und den damit verbundenen Zeitaufwand danken.
- Bedanken möchte ich mich auch bei den Kollegen der Nanoscale Science Gruppe Katja Dopf, Carola Moosmann, Patrick Schwab, Matthias Wissert und Dr. habil. Hans-Jürgen Eisler für die experimentelle Unterstützung bei der Charakterisierung optischer Antennen.
- Meinen ehemaligen Studenten Daniel Großmann, Christian Blauth, Anton Paule, Marina Högerle, Nico Bolse, Sina Brenner, Katrin Haulitschke und Johannes Pankert möchte ich für die hervorragende Zusammenarbeit und ihr Engagement recht herzlich Danken.
- Bedanken möchte ich mich bei allen aktuellen und ehmaligen Kollegen am LTI. Besonders bei Sebastian Valouch, Julian Hauss, Nico Christ, Boris Riedel, Tobias Bocksrocker, Katja Dopf, Nico Bolse, Mathias Bach, Christoph Kaiser, Sönke Klinkhammer, Anne Habermehl, Fabian Denk, Xin Liu, Lena-Maria Fleig und Florian Maier-Flaig für die gute Zusammenarbeit. Die Freude bei diversen Freizeitaktivitäten, die wir zusammen unternommen hatten und hoffentlich auch zukünftig noch unternommen werden.
- Allen Mitgliedern der InnovationLab Gruppe Ralph Eckstein, Sebastian Stolz, Tobias Rödlmeier, Florian Mathies, Milan Alt und Anthony Morfa für den herausragenden Teamgeist. Im Speziellen bei Gerardo Hernandez-Sosa für die gute Zusammenarbeit und das Austüfteln neuer Ideen.
- Meinen Leidensgenossen Jonathan Lehr und Siegfried Kettlitz mit denen es immer eine Freude war die IT-Infrastruktur in Gang zu halten.

- Den Sekretärinnen Astrid Henne und Claudia Holeisen möchte ich für die viele Hilfe beim Erstellen von Arbeitsverträgen, Abrechnungen und Formularen danken.
- Unseren Reinraumtechnikern Christian Kayser und Thorsten Feldmann danke ich für die große Unterstützung bei den Arbeiten im Reinraum.
- Ich danke Mario Sütsch, Klaus Ochs und Hans Vögele für die vielen mechanischen Anfertigungen, die ich im Laufe der Jahre benötigt habe.
- Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung während der gesamten Promotion und darüber hinaus.

Erklärung

„Ich versichere wahrheitsgemäß, die Dissertation bis auf die dort angegebene Hilfe selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer und eigenen Veröffentlichungen unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde.“

Karlsruhe den 9.10.2016

Carsten Eschenbaum