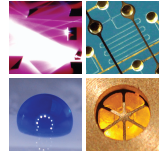


SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR MIKROSTRUKTURTECHNIK  
AM KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)



Band 39

FREDERIK KOTZ

Entwicklung neuer Materialien für die additive  
Fertigung und das Rapid Prototyping von Glas  
und Polymethylmethacrylat





Frederik Kotz

**Entwicklung neuer Materialien für die additive  
Fertigung und das Rapid Prototyping von Glas  
und Polymethylmethacrylat**

Schriften des Instituts für Mikrostrukturtechnik  
am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Band 39

Hrsg. Institut für Mikrostrukturtechnik

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe  
erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buchs.

# **Entwicklung neuer Materialien für die additive Fertigung und das Rapid Prototyping von Glas und Polymethylmethacrylat**

von  
Frederik Kotz

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie  
KIT-Fakultät für Maschinenbau

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juni 2018

Referenten: PD Dr.-Ing. Bastian E. Rapp

Prof. Dr. Jan G. Korvink

Prof. Dr.-Ing. Dennis Hohlfeld

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

KIT Scientific Publishing

Straße am Forum 2

D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed  
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License  
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2018 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 1869-5183

ISBN 978-3-7315-0835-9

DOI 10.5445/KSP/1000085420





# **Entwicklung neuer Materialien für die additive Fertigung und das Rapid Prototyping von Glas und Polymethylmethacrylat**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**  
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene  
**Dissertation**  
von

Dipl.-Ing. Frederik Kotz

Tag der mündlichen Prüfung:	04. Juni 2018
Hauptreferent:	PD Dr.-Ing. Bastian E. Rapp
Korreferent:	Prof. Dr. Jan G. Korvink
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Dennis Hohlfeld





# Kurzfassung

Die schnelle und flexible Herstellung von Prototypen gewinnt in der Mikrosystemtechnik immer mehr an Bedeutung. Aufgrund der hohen erzielbaren Auflösungen spielen insbesondere direkte Strukturierungsverfahren mittels Licht, wie sie in der Stereolithographie genutzt werden, eine wichtige Rolle. Ein großes Problem dieser Techniken stellt jedoch die stark begrenzte Auswahl an Materialien dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Materialsysteme für die additive Fertigung und das Rapid Prototyping von Quarzglas, Polymethylmethacrylat und hochfluorierten Perfluoropolyethern entwickelt.

Zur Herstellung von hochtransparentem Quarzglas wurden flüssige  $\text{SiO}_2$ -Nanokomposite mit einem Füllgrad von bis zu 60 vol% entwickelt, welche thermisch oder photochemisch polymerisiert werden können. Durch einen thermischen Entbinderungs- und Sinterschritt entsteht ein unporöser transparenter Quarzglaskörper. Die gesinterten Quarzgläser sind chemisch und physikalisch nicht von kommerziellem Quarzglas zu unterscheiden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die entwickelten Nanokomposite mit Hilfe kommerziell erhältlicher Stereolithographiedrucker und eines eigens entwickelten Mikrostereolithographiesystems additiv gefertigt werden können. Mittels Graustufenlithographie konnten mikrooptische Linsen aus Quarzglas ohne die für die Stereolithographie typischen Stufendefekte hergestellt werden. Die flüssigen Nanokomposite wurden außerdem mittels Replikationsguss strukturiert. Des Weiteren wurden thermoplastische polymere Nanokomposite entwickelt, welche mittels Heißprägen und Thermoformen

strukturiert werden konnten. In einem Rolle-zu-Rolle Aufbau wurden die thermoplastischen Nanokomposite zudem in einem Hochdurchsatzreplikationsprozess strukturiert. Dies stellt den ersten Rolle-zu-Rolle Replikationsprozess von Quarzglas dar. Die breite Anwendbarkeit dieser Techniken wurde anhand exemplarischer mikrofluidischer und mikrooptischer Komponenten demonstriert. Mit den entwickelten Heißprägetechniken konnten Quarzglasstrukturen mit Auflösungen im Submikrometerbereich und Oberflächen mit einer mittleren quadratischen Rauheit von 3 nm hergestellt werden.

Zur Herstellung mikrofluidischer Glaschips wurde eine Polymerbondingmethode entwickelt, welche das einfache Deckeln der gedruckten oder replikativ strukturierten 2,5-dimensionalen Mikrostrukturen im polymeren Zustand ermöglicht. Zur Herstellung nahezu beliebiger dreidimensionaler mikrofluidischer Strukturen wurde zudem ein neues Verfahren entwickelt, wobei zunächst Polymerfilamente in den Nanokomposit eingebettet werden. Diese hinterlassen nach erfolgtem thermischen Entbindern und Sintern die inverse Kavität im gesinterten Quarzglas. Durch das Einbetten polymerer Mikrostrukturen, die mittels 2-Photonenlithographie hergestellt wurden, konnten dreidimensionale mikrofluidische Glaskanäle mit minimalen Strukturgrößen von 7  $\mu\text{m}$  und Aspektverhältnissen von 0,1 bis 10 hergestellt werden.

Neben der Herstellung von Quarzglas wurde die Herstellung von Mehrkomponentengläsern untersucht. Über das Einbringen von Metallsalzen konnten farbige Gläser hergestellt werden. Die Integration von Metallalkoholaten mittels Sol-Gel-Chemie in das Glasnetzwerk wurde zur Senkung der Sintertemperatur durch die Beigabe von Bortrioxid und die Erhöhung des Brechungsindex durch die Beigabe von Aluminiumoxid genutzt.

Zudem wurden in dieser Arbeit acrylatische Materialsysteme zur Herstellung mikrofluidischer Chips untersucht. Es wurde ein viskoses und schnell polymerisierendes Polymethylmethacrylat Präpolymer mit definierter Molekulargewichtsverteilung entwickelt, welches lithographisch strukturiert

werden kann. Mit dieser Methode konnten mikrofluidische Chips aus Polymethylmethacrylat vom digitalen Modell bis zum funktionellen Prototypen in unter einer Stunde hergestellt werden. Die mikrofluidischen Polymethylmethacrylat Chips wurden mit minimalen Strukturgrößen von bis zu 60 µm hergestellt.

Zudem wurden hochfluorierte Perfluorpolyether Methacrylate zur additiven Fertigung transparenter und chemisch resistenter mikrofluidischer Chips mittels Stereolithographie etabliert. Hierfür wurde eine Materialformulierung entwickelt, welche in kommerziell erhältlichen Stereolithographiedruckern verwendet werden kann.

In dieser Arbeit wurde zudem eine maskenlose Lithographieanlage auf Basis eines digitalen Mikrospiegelarrays zu einer Mikrosterolithographieanlage weiterentwickelt. Hierfür wurde eine neue Arbeitsebene und eine Hebebühne zum Herausziehen der Bauplattform entwickelt und aufgebaut. Die Anlage wurde in dieser Arbeit zur additiven Mikrostrukturierung der entwickelten SiO<sub>2</sub>-Nanokomposite und Polymethylmethacrylat Präpolymere verwendet.



# Abstract

The fast and flexible fabrication of prototypes is gaining more and more importance in microsystem technology. Especially direct structuring techniques using light e.g. stereolithography play a major role due to the high achievable resolutions achievable by these methods. A huge drawback of these systems is the limited choice of materials which can be processed. In this work the development of material systems for additive manufacturing and rapid prototyping of fused silica glass, polymethylmethacrylate and highly fluorinated perfluoropolyethers is described.

To fabricate highly transparent fused silica glass liquid  $\text{SiO}_2$  nanocomposites with a solid loading of up to 60 vol% were developed, which can be polymerized either by light or heat. During a subsequent thermal debinding and sintering process a non-porous and highly transparent fused silica glass is obtained. The sintered glass is chemically and physically indistinguishable from commercial fused silica glass. In this work the developed nanocomposites were additively manufactured using commercial stereolithography printers and a custom built microstereolithography setup. Using grayscale lithography it was possible to fabricate microoptical lenses without the typical staircasing defects of stereolithography. The liquid nanocomposites were further structured using replica moulding. Thermoplastic nanocomposites were developed which could be structured using hot embossing and thermoforming. Using a roll-to-roll setup the thermoplastic nanocomposites were structured in a high-throughput replication process. The broad applicability of the developed techniques was demonstrated by fabricating

exemplary microfluidic and microoptical components. Using hot embossing glass structures with submicron resolution and a surface roughness of 3 nm were achieved.

To fabricate microfluidic glass chips a polymer bonding technique was developed which allows bonding of the printed or replicated 2.5-dimensional microstructures in the polymeric state. To fabricate nearly arbitrary three-dimensional microfluidic structures a new process was developed, whereby polymer filaments were embedded into the nanocomposite. After the heat treatment the polymer filament leaves the inverse cavity inside the sintered fused silica glass. By embedding polymeric microstructures printed by two-photonlithography three-dimensional microfluidic glass channels with minimum feature sizes of 7  $\mu\text{m}$  and with aspect ratios of 0.1 to 10 were fabricated.

Besides fabricating fused silica glass the fabrication of multicomponent glasses was investigated. By incooperating metal salts colored glasses were fabricated. The incooperation of metal alkoxides using sol-gel chemistry was used to decrease the sintering temperature by adding boron trioxide and increasing the refractive index by adding alumina oxide.

Further acrylic material systems for the fabrication of microfluidic chips were developed. A viscous and quickly polymerizing polymethylmethacrylate prepolymer with a defined molecular weight was developed which could be directly structured via lithography. Using this method microfluidic chips in polymethylmethacrylate were fabricated from digital models to a functional prototype in less than one hour. The microfluidic polymethylmethacrylate chips were structured with a minimum feature size of 60  $\mu\text{m}$ .

Highly fluorinated perfluoropolyether methacrylates were printed using stereolithography to additively manufacture transparent and chemically resistant microfluidic chips. For this, a material formulation was developed which can be printed in commercial stereolithography printers.

Furthermore a maskless lithography setup based on a digital mirror device was expanded to a microstereolithography system. For this purpose a novel

working plane and a liftable build platform for microstereolithography was developed and implemented. The system was used for additive microstructuring of the developed material systems.





# Danksagung

*I am still confused but on a higher level*

Enrico Fermi

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer PD Dr.-Ing. Bastian E. Rapp, der mir die Freiheit und die Möglichkeit gab, eigenen Ideen nachzugehen, mich jederzeit unterstützte und mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Deine geduldige und positive Art schaffte es auch in den anstrengendsten Phasen dieser Arbeit mich immer wieder zu motivieren.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jan G. Korvink für die Übernahme des Korreferats und die Möglichkeit diese Arbeit am Institut für Mikrostrukturtechnik anzufertigen zu dürfen. Prof. Dr.-Ing. Dennis Hohlfeld danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Danken möchte ich vor allem meiner Arbeitsgruppe, dem NeptunLab für das angenehme Arbeitsklima und die tolle Zusammenarbeit in den letzten drei Jahren. Ein großes Dankeschön geht auch an meine Studenten Karl Arnold, Patrick Risch und Stefan Wagner für die tatkräftige Unterstützung im Labor und die Hilfe bei den Photos.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Klaus Plewa und Prof. Dr. Thomas Hanemann vom Institut für Angewandte Materialien (IAM) für die Möglichkeit, ihre Labore und Ausstattung zu nutzen, und so erste Gehversuche im Bereich der Hochtemperaturprozessierung sammeln zu können. Mein Dank gilt einer Vielzahl von Leuten die mir die Charakterisierung der hergestellten Gläser ermöglicht haben: Dr. Werner Bauer (IAM) danke ich für

XRD-, Dilatometer-, TGA- und Biegefestigkeitsmessungen, Dr. Christian Greiner, Marcel Milich und Michael Schäfer (IAM) für Vickers Härte Messungen, Dr. Dieter Schild vom Institut für nukleare Entsorgung für XPS- und REM-EDX-Messungen, Richard Thelen für AFM-Messungen, Nico Keller für REM-Messungen, Marian Dirschka für Parylenbeschichtungen. Mein Dank gilt Herrn Dr. Michael Thiel und Dr. Alexander Quick von der Firma Nanoscribe für das Drucken der Strukturen für die Sacrificial Template Replikation. Danken möchte ich auch Herrn Udo Geckle (IAM) der mir während des Aufbaus meines Ofens mit Rat und Pumpen zur Seite stand. Herrn Andre Wolfschläger danke ich für das Drehen der Glaskomponenten. Danken möchte ich auch der Arbeitsgruppe „Nano- und Mikroreplikation“ von Herrn PD Dr. Matthias Worgull, vor allem Herrn Dr. Norbert Schneider und Andreas Striegel für die tolle und spaßige Zusammenarbeit beim Heißprägen von Liquid Glass und darüber hinaus.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Doro für ihre Unterstützung und ihre übermenschliche Geduld mit mir bedanken. Ihr seid die Besten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Additive Fertigung in der Mikrofluidik	2
1.2	Motivation und Aufgabenstellung	3
1.3	Gliederung der Arbeit	5
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Stand der Technik</b>	<b>7</b>
2.1	Glas	7
2.2	Herstellung von Quarzglas	9
2.3	Radikalische Polymerisation	12
2.4	Photolithographie	15
2.5	Stereolithographie	17
2.6	2-Photonenlithographie	21
<b>3</b>	<b>Entwicklung der Mikrostereolithographieanlage</b>	<b>23</b>
3.1	Maskenlose Lithographieanlage zu Beginn der Arbeit	23
3.2	Problemanalyse und Optimierung der Lithographieanlage	25
3.3	Entwicklung und Aufbau der Mikrostereolithographie	27
<b>4</b>	<b>Additive und replikative Fertigung hochreiner transparenter Quarzgläser</b>	<b>31</b>
4.1	Stand der Technik Mikrostrukturierung von Quarzglas	31
4.2	Herstellung hochreiner Quarzgläser mit Hilfe von Nanokompositen.	35
4.3	Erhöhung des Füllgrades	47

4.4	Charakterisierung der Quarzgläser . . . . .	52
4.5	Herstellung von Mehrkomponentengläsern . . . . .	60
4.5.1	Einbringung von Metallsalzen . . . . .	61
4.5.2	Einbringung von Metallalkoholaten . . . . .	62
4.6	Replikative und subtraktive Bearbeitung der Nanokomposite	71
4.6.1	Softlithographischer Replikationsguss von Liquid Glass . . . . .	71
4.6.2	Heißprägen von thermoplastischem Liquid Glass . .	75
4.6.3	Subtraktive Bearbeitung von Liquid Glass . . . . .	80
4.7	Additive Fertigung von Liquid Glass . . . . .	83
4.7.1	Stereolithographie von Liquid Glass . . . . .	83
4.7.2	Mikrostereolithographie von Liquid Glass . . . . .	88
4.7.3	Lithographische Direktstrukturierung von Liquid Glass. . . . .	92
4.8	Rauheit von gesintertem Liquid Glass . . . . .	98
4.9	Herstellung mikrofluidischer Glaschips . . . . .	101
4.9.1	Entwicklung einer Bondingmethode zum Verbinden der Grünlinge . . . . .	102
4.9.2	Herstellung von dreidimensionalen Mikrokavitäten mittels Sacrificial Template Replikation . . . . .	105

## 5 Additive Fertigung und Direktstrukturierung

	<b>acrylatbasierter Polymere. . . . .</b>	<b>113</b>
5.1	Lithographische Direktstrukturierung und Replikation von PMMA . . . . .	113
5.1.1	Motivation und Stand der Technik . . . . .	113
5.1.2	Entwicklung des PMMA-Präpolymers für die lithographische Direktstrukturierung . . . . .	116
5.2	Stereolithographie von hochfluorierten PFPE-Methacrylaten	126
5.2.1	Stand der Technik Herstellung mikrofluidischer Chips aus fluorierten Polymeren . . . . .	126

5.2.2	Entwicklung der PFPE-Methacrylatformulierung für die Stereolithographie . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Diskussion und Ausblick auf weitere Arbeiten . . . . .</b>	<b>135</b>
6.1	Entwicklung des Liquid Glass Prozesses . . . . .	135
6.2	Thermische Entbinderung und Sintern der Gläser . . . . .	139
6.3	Herstellung von Mehrkomponentengläsern . . . . .	140
6.4	Lithographische Strukturierung von PMMA . . . . .	141
6.5	Additive Fertigung von PFPE-Methacrylaten . . . . .	142
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>143</b>
<b>8</b>	<b>Material und Methoden . . . . .</b>	<b>149</b>
8.1	Material . . . . .	149
8.2	Methoden . . . . .	150
8.2.1	Oberflächenfunktionalisierung . . . . .	150
8.2.2	Herstellung der Nanokomposite . . . . .	151
8.2.3	Sol-Gel-Herstellung . . . . .	152
8.2.4	Herstellung PMMA-Präpolymere und Substrate . . . . .	154
8.2.5	Herstellung des PFPE-Formulierung . . . . .	156
8.2.6	Thermische Verfahren . . . . .	156
8.2.7	Polymerisation . . . . .	157
8.3	Charakterisierungsverfahren . . . . .	157
8.3.1	Oberflächencharakterisierung . . . . .	159
8.3.2	Viskositätsmessung . . . . .	160
8.3.3	Messung der Dichte . . . . .	160
8.3.4	Thermische Analysemethoden . . . . .	161
8.3.5	Charakterisierung der Gläser . . . . .	162
8.3.6	Optische Charakterisierung . . . . .	164
8.3.7	Mechanische Charakterisierung . . . . .	166
8.4	Fertigungsverfahren . . . . .	167
8.4.1	Additive Fertigungsverfahren . . . . .	167

8.4.2	Replikative Verfahren . . . . .	169
8.4.3	Subtraktive Verfahren . . . . .	170
<b>A</b>	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>171</b>
A.1	Charakterisierung der Photoinitiatoren und Absorber . . . .	171
A.2	Charakterisierung von Liquid Glass . . . . .	173
<b>B</b>	<b>Veröffentlichungen . . . . .</b>	<b>175</b>
<b>C</b>	<b>Betreute studentische Arbeiten . . . . .</b>	<b>183</b>

# Abkürzungsverzeichnis

## Chemikalien

<b>AIBN</b>	Azobis(isobutyronitril)
<b>BALS</b>	Di-sec-butoxyaluminoxytriethoxysilan
<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>DMF</b>	Dimethylformamid
<b>DMPAP</b>	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
<b>HEMA</b>	Hydroxyethylmethacrylat
<b>MACS</b>	3-Methacryloxypropyldimethylchlorsilan
<b>MIBK</b>	Methylisobutylketon
<b>MMA</b>	Methylmethacrylat
<b>PDMS</b>	Polydimethylsiloxan
<b>PEGMA</b>	Propylenglycolmonomethyletheracetat
<b>PE</b>	Polyethylen
<b>PFPE</b>	Perfluorpolyether
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>POE</b>	Phenoxyethanol
<b>PPO</b>	Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid
<b>PP</b>	Polypropylen
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>TEGDA</b>	Tetraethylenglycoldimethacrylat
<b>TEOS</b>	Tetraethylorthosilikat
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran



<b>TIPT</b>	Tetraisopropylorthotitanat
<b>TMB</b>	Trimethylborat
<b>TMPTA</b>	Trimethylolpropanethoxylattriacrylat
<b>TPO</b>	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid

## Sonstige

<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i> )
<b>ATR</b>	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i> )
<b>CAD</b>	Engl. <i>computer-aided design</i>
<b>CLIP</b>	Engl. <i>continous liquid interface production</i>
<b>CVD</b>	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapour deposition</i> )
<b>DLP</b>	Engl. <i>digital light processing</i>
<b>DNA</b>	Desoxyribonukleinsäure (engl. <i>deoxyribonucleic acid</i> )
<b>DMD</b>	Mikrospiegelarray (engl. <i>digital mirror device</i> )
<b>DOE</b>	Diffraktives optisches Element
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
<b>FDM</b>	Engl. <i>fused deposition modeling</i>
<b>FTIR</b>	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
<b>MCVD</b>	Engl. <i>modified chemical vapor deposition</i>
<b>μSL</b>	Mikrostereolithographie
<b>OVD</b>	Engl. <i>outside vapour deposition</i>
<b>PCVD</b>	Engl. <i>plasma-activated chemical vapour deposition</i>
<b>PGM</b>	Präzisionsblankpressen, engl. <i>precision glass molding</i>
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>SL</b>	Stereolithographie
<b>SLM</b>	Selektives Laserschmelzen (engl. <i>selective laser melting</i> )
<b>SLS</b>	Selektives Lasersintern (engl. <i>selective laser sintering</i> )

<b>STR</b>	Sacrificial Template Replikation
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray diffraction</i> )



# 1 Einleitung

Seit ihrer Einführung in den 1980er Jahren hat sich die additive Fertigung zu einer bedeutenden Technologie in einer Vielzahl unterschiedlicher Disziplinen entwickelt. Während die Anfänge der additiven Fertigung vor allem in der Entwicklung von Prototypen lagen, werden heutzutage auch komplexe Geometrien mittels 3D-Druck additiv gefertigt, d.h. gedruckt, welche nur schwer oder nicht mittels klassischer subtraktiver, replikativer oder urformender Herstellungsverfahren hergestellt werden können. Hierzu zählen beispielsweise hochfeste Ultraleichtmaterialien, patientenspezifische Implantate, Gerüststrukturen für die Gewebezüchtung oder Werkstoffe für die Energietechnik [1–4]. Die additive Fertigung hat hierbei sowohl wissenschaftlich als auch kommerziell immer mehr an Bedeutung gewonnen. So stieg die Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen pro Jahr zum Thema additive Fertigung von 1997 bis 2017 von 30 auf 1712 an (webofknowledge.com, Anzahl der Treffer beim Suchbegriff *additive manufacturing* im Suchfeld *topic*, Stand: 12.12.2017). EY's Global 3D Printing Report 2016 beschreibt ein Wachstum des Marktvolumens der additiven Fertigung von 1,5 Milliarden US\$ im Jahr 2011 auf 4,2 Milliarden US\$ im Jahr 2015 und geht von einem jährlichen Wachstum von 25 % bis zum Jahr 2020 aus [5]. Unter dem Begriff der additiven Fertigung werden unterschiedliche Verfahren zusammengefasst, welche den additiven schichtweisen Aufbau eines Objektes gemeinsam haben. Bekannte Vertreter stellen das selektive Lasersintern oder -schmelzen (engl. *selective laser sintering/melting*, SLS/SLM), das *fused deposition modeling* (FDM) und die Stereolithographie (SL) dar.

Die Verfahren unterscheiden sich in der Art des additiven Materialauftrages. Beim selektiven Lasersintern und Laserschmelzen wird ein Pulver selektiv mit Hilfe eines Laserstrahls gesintert bzw. geschmolzen. Beim FDM wird ein Polymerfilament aufgeschmolzen und mit Hilfe einer Düse selektiv abgeschieden. Photostrukturierende Verfahren wie die SL nutzen dagegen die lokale und schichtweise Photopolymerisation eines Photoresistes (siehe Kapitel 2.5). Die Wahl des geeigneten additiven Fertigungsverfahrens wird durch die erreichbaren Auflösungen und die prozessierbaren Materialien bestimmt. Während mit allen genannten Techniken sowohl Polymere als auch einige Keramiken prozessiert werden können, erlaubt das SLS/SLM auch die Prozessierung einer Vielzahl unterschiedlicher Metalle [6, 7]. Während mittels aufschmelzender Verfahren wie dem FDM und dem SLS oder SLM vor allem makroskopische Objekte hergestellt werden, können mit Hilfe der SL auch Bauteile mit Auflösungen im Mikrometerbereich hergestellt werden [8]. Diese Auflösungen werden beispielsweise bei der Herstellung mikrofluidischer Bauteile benötigt.

### 1.1 Additive Fertigung in der Mikrofluidik

Mikrofluidische Systeme erlauben das Bewegen, Mischen und Analysieren von kleinsten Flüssigkeitsmengen in Kanälen mit Abmessungen von wenigen zehn bis zu einigen hundert Mikrometern [9]. Mikrofluidische Strukturen werden heutzutage in einer Vielzahl unterschiedlicher Disziplinen angewendet, beispielsweise im Life Science Bereich zum Hochdurchsatzscreening von Zellen, zur Synthese von Nanomaterialien oder in der Krebsdiagnostik [10–12]. Im Vergleich zu konventionellen Methoden sind hierbei vor allem die niedrigeren benötigten Probenvolumina und die kürzeren Analysezeiten von Vorteil [13]. Das Rapid Prototyping mikrofluidischer Chips im Labormaßstab erfolgt heutzutage meist durch softlithographische Replikation des Polymers Polydimethylsiloxan (PDMS) [14]. Die Herstellung des

Replikationsmasters ist hierbei oftmals ein zeitaufwändiger Prozess. Zudem können mit dieser Technik lediglich 2,5-dimensionale Kanalstrukturen hergestellt werden. Als 2,5-dimensionale Struktur werden zweidimensionale Strukturen in der x,y-Ebene mit definierter Expansion in z-Richtung bezeichnet [15]. Dreidimensionale mikrofluidische Kanäle können nur durch mehrfaches Laminieren einzelner planarer Kanalstrukturen hergestellt werden [16]. In den letzten zehn Jahren gewann die additive Fertigung und insbesondere photostrukturierende Verfahren wie die SL in der Mikrofluidik deshalb immer mehr an Bedeutung [17–19]. Mit Hilfe der SL können eine Vielzahl unterschiedlicher dreidimensionaler mikrofluidischer Designs in wenigen Minuten gedruckt und in einer frühen Phase der Chipentwicklung getestet werden [20]. Ein Problem der SL stellt jedoch die beschränkte Materialauswahl dar. Die meisten kommerziell erhältlichen Photoresiste bestehen aus acrylatischen oder epoxidischen Monomeren bzw. Oligomeren. Die genaue Zusammensetzung der kommerziellen Photoresiste ist hierbei meist durch den Hersteller geschützt und nicht bekannt [21]. Dies stellt ein Problem dar, da den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Materialien aufgrund der hohen Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisse in der Mikrofluidik eine große Bedeutung zukommt. Zudem handelt es sich bei den Materialien häufig um hochvernetzte Duroplasten, die im Gegensatz zu Thermoplasten ungeeignet für die industrielle Prozessierung mittels Heißprägen oder Spritzguss sind. Die Skalierbarkeit der im Labor gewonnenen Ergebnisse ist deshalb oftmals nicht gegeben. Dieses Problem wurde in der Vergangenheit auch bei der softlithographischen Replikation des Elastomers PDMS beschrieben [22].

## 1.2 Motivation und Aufgabenstellung

Ziel dieser Doktorarbeit war die Entwicklung neuer Materialsysteme, welche transparentes Glas, thermoplastisches Polymethylmethacrylat (PMMA)

und chemisch resistente Perfluoropolyether (PFPE) für die additive Mikrofertigung und das Rapid Prototyping zugänglich machen. Transparentes Glas fehlte in der additiven Fertigung zu Beginn dieser Arbeit nahezu vollständig. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden zwei additive Fertigungsverfahren zur Herstellung von transparentem Glas beschrieben. Klein *et al.* beschrieben 2015 ein modifiziertes FDM-Verfahren wobei ein niederschmelzendes Kalknatronglas auf 1040-1165 °C erhitzt und die Schmelze mit Hilfe einer Düse schichtweise appliziert wurde [23]. Mit diesem Verfahren konnten makroskopische Glasobjekte mit minimalen Strukturgrößen und Schichtdicken von 4,5 mm hergestellt werden. Alternativ hierzu wurde von Luo *et al.* ein manueller Ansatz beschrieben, wobei ein Glasfilament mit einem minimalen Durchmesser von 500 µm lokal mit einem Laser aufgeschmolzen und schichtweise zu einem Objekt aufgebaut wurde [24, 25]. Das Schmelzen der Filamente mit dem Laser führt jedoch zum Verlaufen der Strukturen, weshalb die Formtreue der Bauteile nicht gegeben ist. Beide Verfahren eignen sich nicht zur Herstellung von Bauteilen mit Auflösungen im Submillimeterbereich und sind somit ungeeignet für die additive Mikrofertigung von transparentem Glas. Pulverbasierte Ansätze wie das Inkjet Printing, das SLS oder SLM erlauben bislang nur die Herstellung von porösen und intransparenten Glaskomponenten, was den Einsatz in optischen Anwendungen ausschließt [26–29].

Thermoplastische Materialien wie PMMA waren zu Beginn dieser Arbeit auf aufschmelzende additive Verfahren wie das FDM oder das SLS/SLM beschränkt [30, 31]. Diese Verfahren eignen sich aufgrund der erreichbaren Auflösungen von mehr als 600 µm jedoch nicht zur additiven Fertigung von Mikrobauteilen. Zur Herstellung mikrofluidischer Chips mit hoher chemischer Resistenz sollte zudem eine PFPE-Formulierung entwickelt werden. In dieser Arbeit sollten somit drei neue Materialsysteme für die additive Fertigung und das Rapid Prototyping entwickelt werden:

- Ein neues Material zur Herstellung von transparentem Quarzglas mittels radikalisch polymerisierbaren Nanokompositen.
- Ein PMMA-Präpolymer für die lithographischen Direktstrukturierung von thermoplastischem PMMA und die Herstellung mikrofluidischer Chips.
- Eine Materialformulierung für den stereolithographischen Druck hochfluorierter und chemisch resistenter PFPE-Polymere.

Des Weiteren sollte eine Mikrostereolithographieanlage entwickelt werden, welche zur additiven Mikrostrukturierung der entwickelten Materialsysteme verwendet werden kann.

## 1.3 Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit gliedert sich in acht Kapitel. In Kapitel 2 sind zunächst die theoretischen Grundlagen der Glasstruktur und Glasherstellung, der radikalischen Polymerisation, der Lithographie, der Stereolithographie und der 2-Photonenlithographie dargestellt. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse zur Optimierung der maskenlosen Lithographieanlage und die Weiterentwicklung dieser Anlage zu einer Mikrostereolithographieanlage beschrieben. Die Entwicklung einer Methode zur Herstellung hochreiner Quarzgläser aus polymerisierbaren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Nanokompositen mittels replikativer und additiver Fertigungsverfahren wird in Kapitel 4 beschrieben. In Kapitel 5 wird die entwickelte Methode zur lithographischen Direktstrukturierung von PMMA-Präpolymeren beschrieben. Des Weiteren wird eine Methode zur additiven Fertigung chemisch resistenter mikrofluidischer Chips aus hochfluorierten PFPE-Methacrylaten beschrieben. In Kapitel 6 werden die



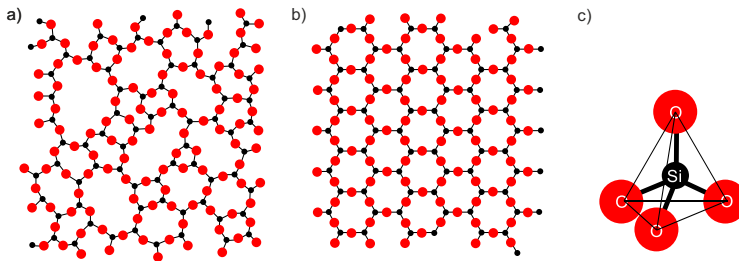
Ergebnisse der Arbeit analysiert und ein Ausblick auf weitere Arbeiten gegeben. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Kaptiel 7 zusammengefasst. Die verwendeten Materialien und Methoden sind in Kapitel 8 dargestellt.

## 2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen von Gläsern und der Stand der Technik zur Herstellung von Quarzglas beschrieben. Anschließend folgt eine Einführung in die Grundlagen der radikalischen Polymerisation, der Lithographie, der Stereolithographie und der 2-Photonenlithographie.

### 2.1 Glas

Glas ist eines der ältesten Materialien der Menschheit. Die Anfänge der Entwicklung erster Techniken zur Herstellung von Glas sind historisch nicht vollständig geklärt, werden aber in der Zeit um 5000 v. Chr. vermutet [32]. Silikatgläser auf der Basis von  $\text{SiO}_2$  sind die bekanntesten und historisch am längsten bekannten Gläser. Besteht ein Glas aus reinem  $\text{SiO}_2$ , spricht man von Quarzglas (engl. *fused silica*). Quarzglas verfügt über eine hohe thermische und chemische Beständigkeit, eine hohe optische Transmission im sichtbaren, ultravioletten und infraroten Wellenlängenbereich und ist ein guter elektrischer und thermischer Isolator. Dagegen enthalten Silikatgläser, wie das im Alltag genutzte Kalknatronglas, neben dem Netzwerkbildner  $\text{SiO}_2$  weitere Bestandteile wie Natriumoxid und Calciumoxid. Diese sogenannten Netzwerkwandler brechen die Bindungen des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkes auf und führen zu einem niedrigeren Vernetzungsgrad. Dies führt zu einer Senkung der Schmelztemperatur.



**Abbildung 2.1:** Zweidimensionale Darstellung der Quarz- und Glasstruktur: a) Die amorphe Struktur von Quarzglas besitzt eine Nahordnung, jedoch keine Fernordnung. b) Die Struktur des Quarzkristalls besitzt eine Nah- und eine Fernordnung, rot - Sauerstoff, schwarz - Silizium. c) Grundstruktur von kristallinem Quarz- und Quarzglas ist der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder. Abbildung adaptiert von [33].

Charakteristisch für Gläser ist die fehlende Fernordnung im amorphen Zustand. In Abbildung 2.1 a/b ist die zweidimensionale Struktur des amorphen Quarzglas und eines kristallinen Quarzkristalls dargestellt. Beide besitzen als kleinste Baueinheit den in Abbildung 2.1 c dargestellten SiO<sub>4</sub>-Tetraeder und verfügen somit über eine Nahordnung, jedoch bildet sich im amorphen Quarzglas keine Fernordnung aus. Der amorphe Glaszustand ist mit dem Ausbleiben einer Kristallisation verbunden, obwohl der kristalline Zustand thermodynamisch der günstigere und damit stabilere Zustand wäre. Bleibt die Kristallisation einer Flüssigkeit auch unterhalb ihrer Schmelztemperatur aus, spricht man von einer unterkühlten Flüssigkeit. Wird eine unterkühlte Flüssigkeit weiter abgekühlt steigt ihre Viskosität weiter an. Ab dem sogenannten Glasübergangsbereich wird die Viskosität der Flüssigkeit so hoch, dass eine Umorientierung der Atome in den thermodynamisch günstigeren kristallinen Zustand unmöglich wird. Man spricht auch von einer „eingefrorenen“ unterkühlten Schmelze - einem Glas [34]. Dieser Prozess wird oftmals als Vitrifizierung bezeichnet. Dem gegenüber steht die Devitrifikation oder Entglasung, wobei sich partiell Kristalle im Glas ausbilden [35]. Die Definition von Glas hat sich im Verlauf des letzten Jahrhunderts immer

weiter verallgemeinert. Heutzutage werden Gläser oft allgemein als „amorphe Festkörper, ohne Fernordnung und periodische Atomstruktur, welche einen Glasübergangsbereich aufweisen“ bezeichnet [36]. Hierzu werden neben den Silikatgläsern auch andere oxidische Gläser wie Bor- oder Phosphatgläser, aber auch metallische und polymere Gläser gezählt. Zudem ist in dieser Definition die Herstellung von Glas nicht mehr auf reine Schmelz- und Abkühlprozesse beschränkt (siehe Kapitel 2.2) [37].

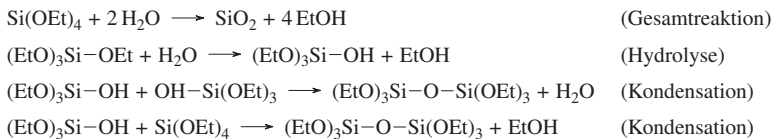
## 2.2 Herstellung von Quarzglas

Quarzgläser können durch Schmelzen, Gasphasenoxidation, Flammenhydrolyse, Sol-Gel-Prozesse oder mit Hilfe kolloidaler Gele hergestellt werden. Diese Verfahren werden im Folgenden näher beschrieben.

Auf konventionelle Weise wird Quarzglas durch Schmelzen hochreiner Bergkristalle oder synthetischer  $\text{SiO}_2$ -Verbindungen hergestellt. Hierbei sind zum Schmelzen meist Temperaturen zwischen  $1800^\circ\text{C}$  und  $2000^\circ\text{C}$  und zur Läuterung des Glases (Austreiben der Blasen) sogar Temperaturen größer  $2000^\circ\text{C}$  notwendig. Vor allem aufgrund von Kontaminationen durch den Schmelztiegel stoßen konventionelle Schmelzprozesse im Hinblick auf die Reinheit bei der Herstellung hochreiner Quarzgläser an ihre Grenzen [38]. Hochreine Quarzgläser wie sie bei der Herstellung von optischen Lichtwellenleitern benötigt werden, werden im industriellen Maßstab deshalb mittels Gasphasenoxidation oder Flammenhydrolyseverfahren von Siliziumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) hergestellt. Bei der Gasphasenoxidation wird  $\text{SiCl}_4$  unter Sauerstoffbeigabe oxidiert und bei Temperaturen um  $1800^\circ\text{C}$  (engl. *modified chemical vapor deposition*, MCVD) oder durch eine Plasmaaktivierung (engl. *plasma-activated chemical vapour deposition*, PCVD) als kompakte Glasschicht auf der Innenseite eines Substratrohres abgeschieden. Bei den Flammenhydrolyseverfahren reagiert  $\text{SiCl}_4$  in einer Knallgasflamme (Wasserstoff und Sauerstoff) zu Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) und  $\text{SiO}_2$ . Hierbei

entsteht beim sogenannten OVD-Prozess (engl. *outside vapour deposition*) zunächst ein poröser Körper, welcher anschließend in einer chlorhaltigen Atmosphäre gereinigt, getrocknet und unter Vakuum zu einem porenfreien Quarzglas gesintert wird [38]. Die so hergestellten Quarzglasstäbe dienen als Vorformen für das anschließende Faserziehen.

Sol-Gel und partikelbasierte Ansätze, sogenannte kolloidale Gele, stellen alternative Verfahren zur Herstellung hochreiner Quarzgläser dar. Bei den klassischen Sol-Gel-Verfahren werden Silizium-Alkoholate (meist Tetraethylorthosilikat, TEOS) hydrolysiert und zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gel kondensiert [39]. Hierbei entstehen Silanolgruppen ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) unter Abspaltung eines Alkohols. Die Polykondensation erfolgt anschließend zwischen zwei Silanolgruppen unter Abspaltung von Wasser oder zwischen einer Alkoxygruppe ( $-\text{Si}-\text{OR}$ ) und einer Silanolgruppe unter Bildung eines Alkohols. Die Hydrolyse und Kondensation von TEOS ist in Schema 2.1 dargestellt. Aufgrund der geringen Hydrolyseempfindlichkeit der Si-Alkoholate wird die Reaktion meist mit Hilfe von Säuren oder Basen katalysiert [39].



**Schema 2.1:** Herstellung von Quarzglas mit dem Sol-Gel-Prozess. Hierbei wird  $\text{SiO}_2$  durch Hydrolyse und Kondensation von TEOS hergestellt.

Die Gele werden anschließend getrocknet und in einem Sinterprozess zu Glas verdichtet. Sol-Gel-Ansätze sind vor allem zur Herstellung von Spezialgläsern mit anpassbaren Materialeigenschaften von Bedeutung, welche in konventionellen Schmelzverfahren entmischen oder kristallisieren würden [40, 41]. Zudem liegt die Sintertemperatur von Sol-Gel-Gläsern mit  $1000\text{--}1450^\circ\text{C}$  deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von Quarzglas [42]. Die größte Herausforderung bei den Sol-Gel-Verfahren stellen der

Trocknungsprozess und der damit verbundene hohe Schrumpf der Proben dar. Dieser führt bei der Herstellung von monolithischen Glasproben oftmals zu Rissen und Brüchen [41]. Sol-Gel-Ansätze werden deshalb vor allem zur Herstellung von Glasbeschichtungen im Mikrometerbereich verwendet, z.B. für kratzfeste Beschichtungen oder mikrooptische Strukturen [43].

Als partikelbasierte Ansätze oder kolloidale Gele werden Verfahren bezeichnet, bei welchen  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel in einer Bindermatrix dispergiert werden. Durch Gelierung der Partikel verfestigen sich die flüssigen Suspensionen und können anschließend getrocknet und gesintert werden [44]. Als Binder finden sich in der Literatur vor allem wässrige und alkoholische Suspensionen oder Sol-Gel-Ansätze [45–47]. Mit diesen Verfahren kann der Schrumpf im Vergleich zu den Sol-Gel-Verfahren deutlich gesenkt werden. Clasen beschreibt einen erreichbaren Füllgrad von ungefähr 37 vol% in wässrigen Suspensionen, wodurch ein linearer Schrumpf während der Trocknung und des anschließenden Sinterns von ungefähr 27 % erreicht werden konnte [38]. Wozniak *et. al* dispergierten pyrogene  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel in einer photopolymerisierbaren Bindermatrix. Nach erfolgter Polymerisation wurde der Binder in einem thermischen Entbinderungsprozess ausgebrannt und die Pulver bei einer Temperatur von 1250 °C gesintert. Die hergestellten Gläser konnten auf diese Weise jedoch nur zu einer Dichte von 99 % gesintert werden und resultierten in dünnen transluzenten Glasplatten oder Fasern [48, 49]. Die maximale Dicke der Proben war zudem auf 600 µm beschränkt.

Sowohl bei den kolloidalen Gelen, dem OVD-Verfahren als auch den Sol-Gel-Prozessen findet die Verdichtung der Pulver über einen Sinterprozess statt. Sintern bezeichnet die Verdichtung oder Verfestigung eines Pulvers oder Körpers unterhalb der Schmelztemperatur des Materials [50]. Die Haupttriebkraft stellt hierbei die Reduktion der Oberfläche des porösen Körpers dar [44]. Bei amorphen Materialien findet der Materialtransport vor allem über einen viskosen Fluss der Pulver bei erhöhten Temperaturen

statt [42]. Um eine vollständige Verdichtung der dispergierten Pulver während des Sinterprozesses zu gewährleisten, müssen Nanopulver verwendet werden. Diese weisen aufgrund ihrer großen Oberfläche eine signifikant höhere Sinteraktivität als größere Partikel auf und können zu voller Dichte gesintert werden [51].

Bei einem isotropen Schrumpfung kann bei partikelbasierten Ansätzen der lineare Schrumpfung  $Y_s$  in Abhängigkeit des Pulverfüllgrades berechnet werden [52]:

$$Y_s = 1 - \left( \frac{\phi}{\rho_s / \rho_{th}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.1)$$

$Y_s$	Linearer Schrumpfung	[%]
$\phi$	Füllgrad	[vol%]
$\rho_s$	Dichte gesintertes Bauteil	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{th}$	Theoretische Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]

## 2.3 Radikalische Polymerisation

Bei der radikalischen Polymerisation handelt es sich um eine Kettenwachstumsreaktion, welche auf der Addition von Monomeren an wachsenden Polymerketten beruht. Die radikalische Polymerisation unterteilt sich in drei Schritte: Ketteninitiiierung, Kettenwachstum und Kettenabbruch [53]. Die Initiation der Polymerisation beruht auf der Bildung von freien Radikalen (Atom oder Molekül mit ungepaarten Elektronen). Die Bildung von freien Radikalen kann unter anderem thermisch oder photochemisch durch Verwendung geeigneter Initiator-moleküle induziert werden. Als Kettenstart wird die Addition eines Radikals an eine Monomereinheit bezeichnet. Das

Radikal bindet dabei meist an eine ungesättigte Kohlenstoffbindung des Monomers. Beim Kettenwachstum binden anschließend weitere Monomereinheiten an die oligomeren bzw. polymeren Makroradikale an. Der Kettenabbruch kann durch Rekombination oder durch Disproportionierung zweier Makroradikale erfolgen. Bei der Rekombination verbinden sich zwei Radikale unter Erhöhung des Molekulargewichts zu einem bindenden Elektronenpaar. Bei der Disproportionierung findet ein Übergang eines Wasserstoffatoms von einem Kettenende zum anderen Kettenende statt. Es entsteht eine Polymerkette mit einer gesättigten und eine Kette mit einer ungesättigten Kohlenstoffbindung. Das Molekulargewicht der einzelnen Ketten bleibt bei der Disproportionierung erhalten. Daneben kann es zu Kettenübertragungen kommen, wobei das Radikal z.B. auf ein Lösungsmittelmolekül, eine Polymerkette oder bewusst auf ein Kettenübertragungsmittel (oftmals Thiole) übertragen wird. Bei der Kettenübertragung bleibt die Wachstumsrate konstant, jedoch sinkt die durchschnittliche Länge der Polymerketten und somit der Polymerisationsgrad. In Schema 2.2 ist die Ketteninitiiierung, das Kettenwachstum und der Kettenabbruch durch Rekombination oder Disproportionierung exemplarisch für die Polymerisation von Methacrylaten zu Polymethacrylaten dargestellt.

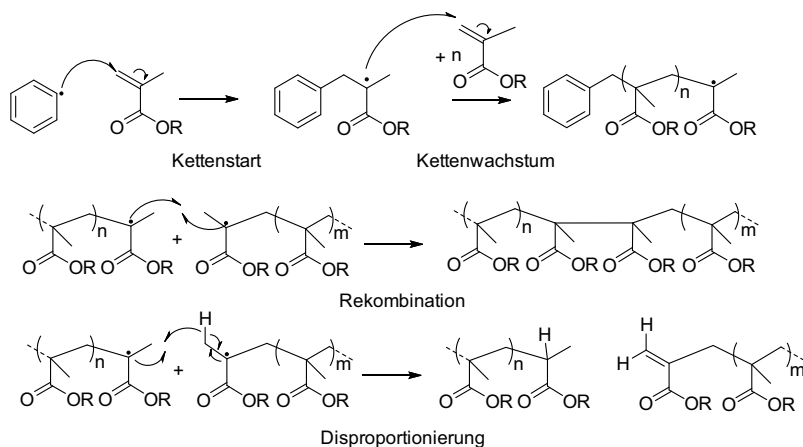
Die Polymerisation des reinen Monomers wird als Substanzpolymerisation bezeichnet. Bei geringem Reaktionsumsatz liegt zunächst eine Mischung aus Polymerketten und Monomer vor. Mit steigendem Reaktionsumsatz nimmt hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Dieser Effekt wird als Trommsdorf-Norrish- oder Geleffekt bezeichnet und ist hauptsächlich auf die sinkende Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs durch Rekombination oder Disproportionierung aufgrund der geringen Beweglichkeit der wachsenden Polymerketten zurückzuführen [54].

Radikalische Polymerisationen können inhibiert werden. Als Inhibitoren werden Radikalfänger bezeichnet, welche selbst weniger reaktive Radikale bilden und die Polymerisation verlangsamen. Sauerstoff ist ein starker Inhibitor bei der radikalischen Polymerisation und kann zur Ausbildung



reaktionsträger Peroxyradikale führen [55]. Durch den Einbau der reaktionsträgen Peroxyradikale in die Polymerkette wird die Geschwindigkeit der Kettenwachstumsreaktion deutlich reduziert. Geht man von einer konstanten Geschwindigkeit der Abbruchreaktion aus, führt dies zu einer Verringerung der Polymerkettenlänge [56].

Bei der radikalischen Polymerisation eines monofunktionalen Monomers, wie z.B. Methylmethacrylat (MMA), entstehen lineare und unverzweigte thermoplastische Polymere. Die Polymerisation höher funktionaler Monomere (z.B. Di- oder Triacrylate) führt dagegen zu einer starken Quervernetzung zwischen den Polymerketten. Diese führt meist zu einer erhöhten Polymerisationsrate und zu einer erhöhten chemischen Widerstandsfähigkeit [57, 58].



**Schema 2.2:** Radikalische Polymerisation von Methacrylaten: Beim Kettenstart greift hier ein exemplarisches Phenylradikal die ungesättigte Kohlenstoffbindung des Monomers an. Das Kettenwachstum bezeichnet die Addition weiterer Monomere an die oligomeren bzw. polymeren Makroradikale. Der Kettenabbruch erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung von zwei polymeren Makroradikalen. Bei der Disproportionierung findet der Transfer von einem Wasserstoffatom von einem Kettenende auf das andere Kettenende statt. Es entsteht eine Polymerkette mit einer gesättigten und eine Polymerkette mit einer ungesättigten Kohlenstoffbindung.

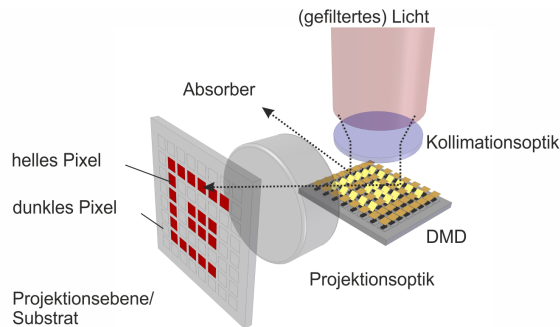
## 2.4 Photolithographie

Der erste Lithographieprozess wurde um das Jahr 1818 von Senefelder erfunden und diente ursprünglich der kostengünstigen und schnellen Vervielfältigung von Zeichnungen oder Mustern [59]. Der Begriff Lithographie leitet sich hierbei vom griechischen lithos (Stein) und graphein (schreiben) ab. Bei diesem Prozess wurde ein Kalkstein partiell mit einer hydrophoben Wachsschicht beschichtet und die Benetzbarkeit der freiliegenden Stellen durch Tauchen in eine Säure erhöht. Die zu druckende Tinte benetzte nur die die hydrophilen Stellen des Stein.

Die Photolithographie stellt heutzutage eine der wichtigsten Fertigungstechnologien in der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik dar. Hierbei wird ein strahlungsempfindlicher Photoresist, meist mittels Rotationsbeschichtung, als Schicht auf ein Substrat aufgebracht. Durch die Bestrahlung mit strukturiertem Licht wird der Photoresist anschließend lokal in seinen chemischen Eigenschaften verändert. Wird die Löslichkeit der belichteten Bereiche im Vergleich zu den unbelichteten Bereichen gegenüber einem speziellen Entwickler erhöht, spricht man von einem positiven Photoresist. Bei Verringerung der Löslichkeit der belichteten Stellen gegenüber den unbelichteten Stellen spricht man von einem negativen Photoresist. Als Entwicklerlösung kommen hierbei meist organische Lösungsmittel oder basische Lösungen zum Einsatz.

Die Strukturierung des Lichts erfolgt klassischerweise über Masken, welche aus einem strahlungsdurchlässigen Substrat und einer strahlungsundurchlässigen Struktur bestehen. Findet die Belichtung im sichtbaren oder ultravioletten Wellenlängenbereich statt, werden typischerweise Chrommasken verwendet, welche auf einem transparenten Quarzglassubstrat aufgebracht werden [60]. Die Masken können direkt auf das Substrat gelegt (Kontaktbelichtung) oder mit einem gewissen Abstand oberhalb des Substrates angebracht werden (Proximitybelichtung). Zudem besteht die Möglichkeit, die

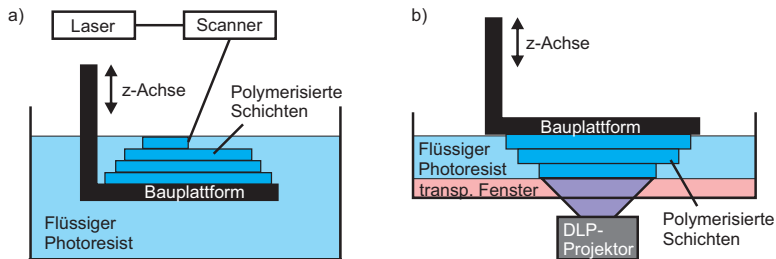
Maske mit Hilfe einer geeigneten Projektionsoptik auf das Substrat abzubilden. Die maskenbasierte Photolithographie stellt einen parallelen Prozess dar, ohne den die Serienfertigung von Halbleiterbauteilen undenkbar wäre. Aufgrund der höheren Flexibilität haben sich neben den maskenbasierten Systemen vor allem im Bereich der Prototypenentwicklung eine Vielzahl sogenannter maskenloser Lithographieverfahren wie die 2-Photonenlithographie (siehe Kapitel 2.5) oder die Dip-Pen-Nanolithographie etabliert [61]. Mikrospiegelarrays (engl. *digital mirror device*, DMD) wurden von der Firma Texas Instruments ursprünglich für Druckverfahren patentiert [62], bevor Jahre später die Patentierung dieser Technik als räumlicher Lichtmodulator (engl. *spatial light modulator*) folgte [63]. Die als DLP (engl. *digital light processing*) bekannt gewordene Projektionstechnik erlangte vor allem als Lichtmodulator in Videoprojektoren Bekanntheit und kommerziellen Erfolg. Heutzutage finden diese Systeme auch vermehrt Anwendung zur flexiblen Projektion von Lichtmustern in der maskenlosen Lithographie und Stereolithographie (siehe Kapitel 2.5) [64, 65]. Mikrospiegelarrays bestehen aus einer matrizenförmigen Anordnung kippbarer Mikrospiegel, welche elektrostatisch zwischen zwei diskreten Positionen (A/B) geschaltet werden können. Das reflektierte Licht der Spiegel in Position A wird in Richtung einer Projektionsoptik abgestrahlt, während das reflektierte Licht der Spiegel in Position B in Richtung eines Lichtabsorbers geleitet wird (siehe Abbildung 2.2) [15]. Auf diese Weise können DMD-Systeme zur flexiblen Projektion von zweidimensionalen binären Lichtmustern genutzt werden. Durch das Schalten zwischen beiden Positionen mit Hilfe von Pulsweitenmodulation, können neben binären Lichtmustern auch Graustufen dargestellt werden. Mit Hilfe von DMDs erzeugte Graustufenbilder wurden unter anderem zur Herstellung von Mikrostrukturen und zur Immobilisierung von Proteinmustern mittels Graustufenlithographie genutzt [66, 67].



**Abbildung 2.2:** Prinzip der maskenlosen Belichtung mit einem Mikrospiegelarray: Emittiertes Licht von einer Lichtquelle wird gefiltert und mit Hilfe einer Optik kollimiert. Das Licht trifft anschließend auf den DMD. Je nach Stellung der einzelnen Spiegel wird das Licht entweder zu einem Lichtabsorber oder mit Hilfe einer Projektionsoptik auf ein Substrat abgebildet. Abbildung adaptiert von [66].

## 2.5 Stereolithographie

Das Prinzip der SL wurde 1986 von Chuck Hull patentiert und stellt heute eines der wichtigsten additiven Fertigungsverfahren dar [68]. Hierbei wird ein flüssiger Photoresist mit strukturiertem Licht Schicht für Schicht polymerisiert. In Halls Patent finden sich bereits die Beschreibungen zu den beiden SL-Bauweisen, welche heutzutage hauptsächlich verwendet werden: Die Bad- und die Fledermausbauweise. Bei der Badbauweise befindet sich das zu druckende Material in einem Bad, in welches eine Bauplattform abgesenkt wird (siehe Abbildung 2.3 a). Die erste Schicht des Drucks wird direkt auf die Bauplattform geschrieben, welche sich dabei um die Schichtdicke  $z$  versetzt unterhalb der Oberfläche des Photoresists befindet. Ist diese Schicht ausgehärtet, wird die Bauplattform in das Bad abgesenkt und eine neue Schicht aufgetragen. Im Anschluss daran wird die Bauplattform wieder nach oben gefahren, sodass sich zwischen der Photoresistoberfläche und der zuletzt gedruckten Schicht der Abstand der Schichtdicke  $z$  einstellt.



**Abbildung 2.3:** Prinzipien der Stereolithographie: a) Bei der SL in Badbauweise erfolgt die Polymerisation der einzelnen Schichten an der Oberfläche des Photoresistbades. In einem Bad befindet sich eine Bauplattform, auf welche die erste Schicht polymerisiert wird. Nach erfolgter Belichtung der Schicht wird die Bauplattform in das Bad versenkt, so dass die letzte polymerisierte Schicht mit neuem Material benetzt wird. Die meisten SL-Systeme in Badbauweise verwenden zur Polymerisation einen Laserstrahl, welcher mit Hilfe eines Galvanometers über die Oberfläche gerastert wird. b) Bei der SL in Fledermausbauweise erfolgt die Belichtung der ersten Schicht von unten. Die Polymerisation erfolgt in einem Spalt zwischen einem transparenten Fenster und der Bauplattform. Nach erfolgter Belichtung wird die Bauplattform in z-Richtung nach oben bewegt, sodass neues Material nachfließen kann. Anschließend wird die Bauplattform um die Schichtdicke  $z$  versetzt abgesenkt und die nächste Schicht belichtet. Die Belichtung erfolgt bei der SL in Fledermausbauweise heutzutage meist mit Hilfe von DLP-Projektoren.

Anschließend wird die nächste Schicht ausgehärtet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis das gesamte Bauteil gedruckt ist. Bei der SL in Fledermausbauweise erfolgt die Belichtung des Photoresists von unten durch eine transparente Bodenplatte. Die Bauplattform wird hierbei von oben in das Bad eingetaucht (siehe Abbildung 2.3 b). Die erste Schicht wird in einem dünnen Spalt zwischen der Bauplattform und der transparenten Bodenplatte belichtet. Nach erfolgter Polymerisation der ersten Schicht wird die Bauplattform in z-Richtung nach oben gefahren, sodass neuer Photoresist nachfließen kann. Anschließend wird die Bauplattform wieder abgesenkt, sodass sich der gewünschte Spalt mit der definierten Schichtdicke zwischen der zuletzt gedruckten Schicht und der transparenten Bodenplatte einstellt. Dieser Prozess wird so oft wiederholt bis das Objekt vollständig

gedruckt ist. Nach erfolgtem Druck werden die nichtpolymerisierten Bereiche in einem Entwicklungsschritt mit einem geeigneten Lösungsmittel vom gedruckten Objekt entfernt. Um den Polymerisationsgrad zu erhöhen, werden die gedruckten Proben anschließend meist mittels Licht oder thermisch nachgehärtet [69].

Die SL in Fledermausbauweise weist gegenüber der SL in Badbauweise einige Vorteile auf. So ist bei der SL in Badbauweise die maximale Höhe der gedruckten Struktur durch die Höhe des Bades vorgegeben. Beim Druck muss zudem eine große Menge an Photoresist vorgehalten werden, wovon eventuell nur eine geringe Menge für den Druck des Objektes benötigt wird [15]. Bei der SL in Fledermausbauweise muss dagegen lediglich der Spalt mit Material gefüllt werden, welches bei Bedarf nachgefüllt werden kann. Die nach oben offene Polymerisation in der Badbauweise ist zudem anfälliger für Kontaminationen und die Inhibition der Polymerisation durch Sauerstoff [70]. Während in anfänglichen Arbeiten SL-Systeme in Fledermausbauweise aufgrund der nötigen Spaltfüllung auf niederviskose Photoresiste beschränkt waren, sind durch die Integration von Rakelsystemen heutzutage auch hochviskose Photoresiste und hochgefüllte Kompositmaterialien druckbar [71, 72]. Eine Herausforderung bei der SL in Fledermausbauweise stellt jedoch das Ablösen der polymerisierten Schicht von der transparenten Bodenplatte dar. Die Schicht muss hierbei stärker an der Bauplattform bzw. der zuvor polymerisierten Schicht haften als an der Bodenplatte selbst. Hierfür werden meist Antihafschichten z.B. aus transparentem Silikon oder einem Fluorpolymer, Gleit- oder Kippvorrichtungen verwendet, um eine Beschädigung der gedruckten Strukturen zu vermeiden [73, 74]. Tumbleston *et al.* entwickelten das sogenannte CLIP-Verfahren (engl. *continuous liquid interface production*), welches die kontrollierte Inhibition der Polymerisation durch Sauerstoff an der Grenzfläche zwischen der transparenten Bodenplatte und dem zu druckenden Photoresist nutzt [75]. Hierbei wird eine sauerstoffdurchlässige Bodenplatte verwendet und durch kontrollierte Sauerstoffzufuhr eine flüssige nichtpolymerisierende *dead zone* hergestellt.

Oberhalb dieser Schicht wird der Photoresist in einem Abstand von ungefähr 20-30  $\mu\text{m}$  polymerisiert und das Bauteil nahezu kontinuierlich aus dem Bad gezogen. Da das Auftragen einer neuen Resistschicht bzw. das Nachfließen des Materials in den Spalt bei den klassischen SL-Verfahren einen zeitaufwändigen Schritt darstellt, kann der Druck mit dem CLIP-Verfahren mit fast 100-facher Geschwindigkeit erfolgen.

Bei der SL in Badbauweise erfolgt die Belichtung meist über einen Laserstrahl, welcher mit Hilfe eines Galvanometers über die Oberfläche des photohärtenden Materials gerastert wird. Alternativ werden DLP-Systeme verwendet, welche die gesamte Schicht flächig belichten und aushärten (siehe Kapitel 2.4). DLP-Systeme haben sich in den letzten Jahren vor allem bei der SL in Fledermausbauweise durchgesetzt [70, 76]. Aufgrund der simultanen, flächigen Belichtung der gesamten Schicht können die Druckzeiten hiermit reduziert werden.

Die von Ikuta *et al.* und Takagi *et al.* 1993 erstmals in der Literatur beschriebene Mikrostereolithographie ( $\mu\text{SL}$ ) basiert auf den gleichen Prinzipien wie die klassische SL, jedoch können hiermit deutlich höhere Auflösungen bis in den einstelligen Mikrometerbereich erzielt werden [77, 78]. Zur Erhöhung der vertikalen Auflösung muss vor allem die ungewollte Polymerisation in das Volumen des Photoresists kontrolliert werden. Zur Reduktion der Polymerisationstiefe werden meist nichtreaktive Absorber hinzugegeben, welche einen Teil der einfallenden Strahlung absorbieren und so das Eindringen des Lichts in die Tiefe reduzieren. Die minimale laterale Auflösung ist bei der  $\mu\text{SL}$  vor allem durch die Größe des Laserspots bzw. bei DLP-Systemen durch die projizierte Pixelgröße vorgegeben. Daneben spielen aber auch materialspezifische Effekte wie die Dunkelpolymerisation oder Streueffekte eine wichtige Rolle. Die Dunkelpolymerisation bezeichnet die fortlaufende Polymerisation nach erfolgter Belichtung. Durch den Verbrauch an Stoffen in den polymerisierten Bereichen, kommt es zu einem diffusiven Transport von Stoffen aus den unbelichteten Gebieten mit hoher Stoffkonzentration in Richtung der belichteten Gebiete mit niedriger Stoffkonzentration [79]. Bei

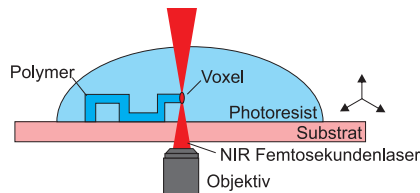
den Stoffen kann es sich z.B. um Monomere, Initiatoren oder Inhibitoren handeln. An der Grenzfläche zur polymerisierten Struktur kommt es zu weiteren radikalischen Wachstums- oder Abbruchreaktionen, welche zu einer Verbreiterung der Strukturen führen. Durch Beigabe von geeigneten Polymerisationsinhibitoren kann die Dunkelpolymerisation an der Grenzfläche zur polymerisierten Struktur verringert werden [70]. Streueffekte treten vor allem bei Kompositmaterialien auf, da das Licht an den dispergierten Partikel gestreut wird. Diese Streueffekte führen ebenfalls zu einer Verbreiterung der polymerisierten Strukturen. Zur Reduktion dieses Effektes können ebenfalls nichtreaktive Absorber beigegeben werden, welche die Eindringtiefe des gestreuten Lichts reduzieren [80].

## 2.6 2-Photonenlithographie

Die simultane Absorption von Zwei- oder Mehrphotonen in einem Photoresist stellt die Grundlage eines weiteren wichtigen additiven Fertigungsverfahren zur Herstellung dreidimensionaler Mikrostrukturen dar. Die sogenannte 2-Photonenlithographie, auch „direktes Laserschreiben“ genannt, wurde 1997 von Maruo *et al.* erstmals zur Herstellung dreidimensionaler Mikrostrukturen eingesetzt [81]. Das Prinzip des Prozesses ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Bei der 2-Photonenlithographie wird ein Photoresist meist mit einem Ultrakurzpulslaser mit der ungefähr doppelten Wellenlänge der Absorptionswellenlänge des Photoinitiators belichtet. Da die Absorption der verwendeten Photoresiste meist im nahen UV-Bereich liegt, werden für gewöhnlich Lasersysteme mit einer emittierenden Wellenlänge im nahen Infrarotbereich (NIR) verwendet. Der Photoresist ist somit transparent für die Wellenlänge des Lichts. Im Fokuspunkt des Lasers ist die Intensität jedoch hoch genug, um die simultane Absorption von zwei (oder mehreren) Photonen zu ermöglichen und die Photopolymerisation zu initiieren. Aufgrund der Proportionalität der Absorptionsrate der 2-Photonenabsorption zum Quadrat



der Lichtintensität, ist die Polymerisation auf ein isoliertes Volumenelement im Fokuspunkt des Lasers beschränkt. Dieses Volumenelement wird oftmals als „Voxel“ bezeichnet. Durch Scannen des Fokuspunktes durch das Volumen des Photoresistes, können nahezu beliebige dreidimensionale Mikrostrukturen hergestellt werden. Nach erfolgter Belichtung werden die nichtpolymerisierten Bereiche in einem Entwicklungsschritt mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels entfernt. Neben negativen Photoresisten können auch positive Photoresiste mittels 2-Photonenlithographie strukturiert werden [82]. Mit Hilfe der 2-Photonenlithographie können dreidimensionale Strukturen im Submikrometerbereich hergestellt werden [83, 84]. Jedoch ist der Prozess aufgrund der seriellen Natur des Verfahrens vergleichsweise langsam und die resultierenden Strukturen sind meist nur wenige Millimeter groß [15].



**Abbildung 2.4:** Prinzip der 2-Photonenlithographie: Der Photoresist wird mit ungefähr der doppelten Wellenlänge der Absorptionswellenlänge des Photoinitiators im nahen Infrarotbereich (NIR) belichtet. Die 2-Photonenabsorption findet lediglich in einem kleinen Bereich um den Fokuspunkt des Lasers (Voxel) statt. Durch Bewegen des Fokuspunktes und des Substrates können nahezu beliebige dreidimensionale Strukturen hergestellt werden.

### **3 Entwicklung der Mikrostereolithographieanlage**

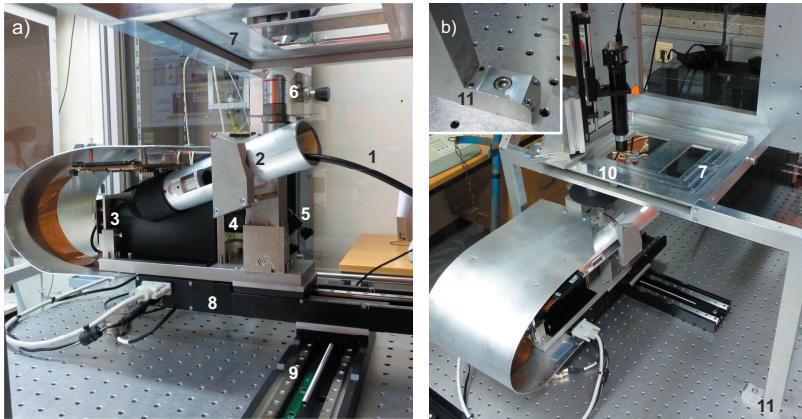
Die Grundlage der in dieser Arbeit entwickelten  $\mu$ SL-Anlage stellt das maskenlose Lithographiesystem dar, welches in einer vorhergegangenen Arbeit entwickelt wurde [85]. Dieses System wurde in vorherigen Arbeiten bereits zur lithographischen Strukturierung kommerzieller Photoresiste, sowie zur biochemischen Funktionalisierung und Herstellung von Proteinmustern mittels Graustufenlithographie verwendet [66, 86]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System um eine neue Haltevorrichtung, ein neues Schubladen- und Nivellierkonzept, sowie eine Hebebühne und Bauplattform für die  $\mu$ SL ergänzt. Die Bauteile wurde mit Hilfe von CAD (engl. *computer-aided design*) konstruiert und in der hauseigenen Werkstatt gefertigt.

Es folgt eine Einführung in den Stand der Anlage zu Beginn dieser Arbeit, eine Problemanalyse des Systems und die Optimierung der Lithographieanlage. Anschließend folgt die Beschreibung der Weiterentwicklung des Systems zu einer  $\mu$ SL-Anlage.

#### **3.1 Maskenlose Lithographieanlage zu Beginn der Arbeit**

In [85] wurde eine maskenlose Lithographieanlage auf Basis eines DMDs entwickelt und aufgebaut. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Anlage verwendet als Lichtquelle eine Quecksilberdampf-  
lampe.

pe, welche ein breites Wellenlängenspektrum von 280-700 nm emittiert. Mit Hilfe eines Filtrerrades kann die Wellenlänge spezifisch den Anforderungen des zu belichtenden Materials angepasst werden. Das Licht trifft über einen Flüssiglichtwellenleiter (1) auf eine Homogenisierungs- und Kollimationsoptik (2) und anschließend auf das DMD (3). Das vom DMD reflektierte Bild gelangt über eine Tubuslinse und einen Umlenkspiegel (5) zu einer Projektionsoptik (6). Mit Hilfe der Projektionsoptik wird das Bild verkleinert, so dass Pixelgrößen vom einstelligen Mikrometerbereich bis in den Submikrometerbereich auf die Arbeitsebene (7) projiziert werden können. Um die zu belichtende Fläche zu vergrößern, wurde der gesamte optische Aufbau auf zwei Linearmotoren (8/9) montiert und kann so in x- und y-Richtung bewegt werden. Dies ermöglicht das sogenannte „Stitching“, wobei mehrere Bilder nebeneinander gesetzt und somit große Flächen bei hoher Auflösung belichtet werden können. Mit der entwickelten Lithographieanlage kann eine Fläche von insgesamt  $200\text{ mm} \times 150\text{ mm}$  belichtet werden. Durch die bewegliche Projektionsoptik in x- und y-Richtung wird eine virtuelle Ebene aus den möglichen Positionen der scharf abgebildeten Bilder aufgespannt. Diese virtuelle Ebene wird im Folgenden als Fokusebene bezeichnet. Um das Stitching von zusammenhängenden Flächen zu ermöglichen, muss die Fokusebene mit der Arbeitsebene deckungsgleich sein. Die Arbeitsebene zur Einlage der zu belichtenden Substrate basierte in der vorherigen Arbeit auf Schubladen, welche in eine Haltevorrichtung (10) eingeschoben werden konnten. Diese Haltevorrichtung stand auf vier höhenverstellbaren Beinen (11), über welche die Arbeitsebene planparallel zur Fokusebene ausgerichtet werden konnte (siehe Abbildung 3.1 b). Dieser Prozess wird Nivellierung genannt.

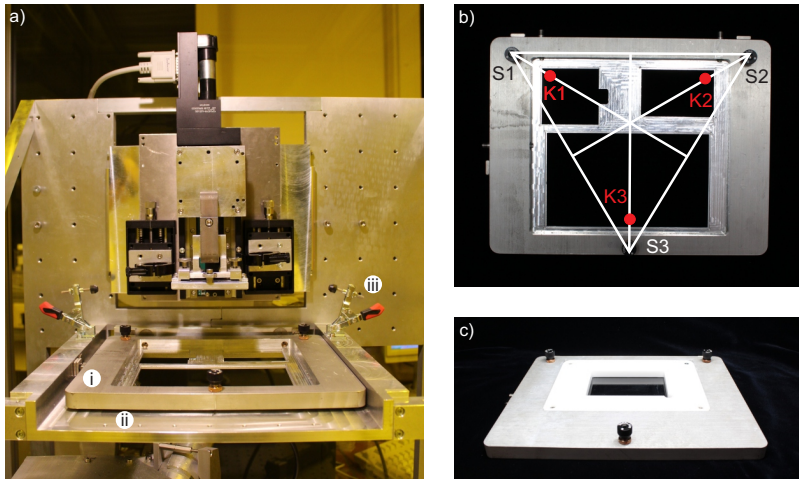


**Abbildung 3.1:** Maskenlose Lithographieanlage zu Beginn der Arbeit: a) Optischer Aufbau der maskenlosen Lithographieanlage. Von einer Quecksilberdampfampe führt der Lichtwellenleiter (1) zu einer Homogenisierungs- und Kollimationsoptik (2). Das vom DMD (3) reflektierte Licht wird über eine Tubuslinse (4), einen Umlenkspiegel (5) und einem auswechselbaren Objektiv (6) auf die Arbeitsebene (7) projiziert. Der optische Aufbau kann mit Hilfe der Linearmotoren (8/9) entlang der x- und y-Achse verschoben werden. Dies ermöglicht das Nebeneinandersetzen („Stitching“) der projizierten Bilder auf einer Fläche von bis zu  $200\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ . b) In die Einschuböffnung (10) der Haltevorrichtung konnten Schubladen für die unterschiedlichen Substrate eingelegt werden. Die Haltevorrichtung stand auf vier höhenverstellbaren Beinen (11), über welche die Arbeitsebene planparallel zur Fokusebene ausgerichtet werden konnte. Abbildungen entnommen aus [85].

## 3.2 Problemanalyse und Optimierung der Lithographieanlage

Die vertikale Lagerung einer ebenen Fläche an mehr als drei Punkten ist statisch überbestimmt. Die Lagerung der Arbeitsebene über die vier Beine der Haltevorrichtung machte den Nivellierprozess deshalb sehr zeitaufwändig. Ein weiteres Problem stellte die Aluminium/Aluminium Paarung der Schubladen mit der Schubladhalterung dar. Das häufig nötige Wechseln der Schubladen führte zu einem schnellen Abrieb, was das Nachjustieren der Arbeitsebene erforderte.

In dieser Arbeit wurden deshalb zwei neue Schubladen entwickelt, welche von oben in eine hierfür entwickelte Haltevorrichtung eingelegt werden können (siehe Abbildung 3.2 a). Zudem wurden Edelstahlinsätze als Gegenflächen zu den Auflagepunkten der Schubladen in die Aluminiumhalterung eingebracht. Hierdurch konnte der Abrieb an den Schubladen und der Halterung deutlich verringert werden. Eine Schublade wurde als Halter der Substrate für die Lithographie entwickelt. Sie verfügt über zwei Vertiefungen für Substrate aus Glas, Quarzglas und Cycloolefin-Copolymer und eine dritte Vertiefung für Mikrowellplatten (siehe Abbildung 3.2 b). Die zweite Schublade enthält das Bad für die  $\mu$ SL (siehe Kapitel 3.3).



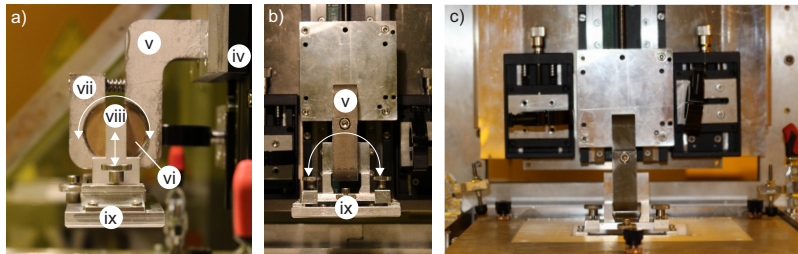
**Abbildung 3.2:** Optimierung der Lithographieanlage und Aufbau der Mikrostereolithographie: a) Einlage der Schublade (i) von oben in die Haltevorrichtung (ii). Bei Bedarf konnte die Schublade mit Hilfe zweier Kniehebel (iii) fixiert werden. b) Schublade für die Lithographie mit Aussparungen für Glasobjektträger, Cycloolefin-Copolymer-Substrate und Mikrowellplatten. Die Nivellierung der Arbeitsebene zur Fokusebene erfolgte über die drei Stellschrauben (S1-S3). Die Projektion des Testbildes für die Nivellierung erfolgte an den Kamerapositionen (K1-K3). c) Schublade für die Mikrostereolithographie bestehend aus einem Belichtungsfenster aus Borosilikatglas und einem auswechselbaren und chemikalienresistenten Teflonrahmen.

Die Nivellierung der Arbeitsebene zur virtuellen Fokusebene des optischen Aufbaus wurde über eine statisch bestimmte Dreipunktlagerung realisiert und ist exemplarisch für die Schublade für die Lithographie in Abbildung 3.2 b dargestellt. Hierfür wurden an jeder Schublade drei Stellschrauben (Typ DAS110, Thorlabs, Deutschland) angebracht. Während der Nivellierung wird eine Mikroskopkamera (Typ EO 3115c, Edmund Optics, Deutschland) oberhalb des Lot zwischen einer Stellschraube z.B. S1 und der gegenüberliegenden Gerade durch die beiden anderen Stellschrauben z.B. S2 und S3, positioniert. Um die maximale Auslenkung nutzen zu können sind die Kamerapositionen (K1-K3) auf dem Lot möglichst nah an der jeweiligen Stellschraube angebracht. Während der Nivellierung wird mit Hilfe der Projektionsoptik an K1 ein Bild auf die Arbeitsebene abgebildet. Anschließend wird das Bild in K2 und K3 projiziert und durch die Stellschrauben mit der Arbeitsebene in Deckung gebracht.

Die laterale Positionierung der Schubladen erfolgte über drei weitere Stellschrauben (Typ F25SS085, Thorlabs, Deutschland), die seitlich an den Schubladen angebracht wurden. Die laterale Position der Schubladen wurde über Neodym Magnete (Typ CS-Q-15-15-04-N, Supermagnete, Deutschland) und gegenüberliegende Metallplättchen an der Halterung fixiert.

### **3.3 Entwicklung und Aufbau der Mikrostereolithographie**

Die maskenlose Lithographieanlage wurde in dieser Arbeit zu einer  $\mu$ SL-Anlage weiterentwickelt. Der Aufbau entspricht dabei der SL in Fledermausbauweise, bei welcher ein flüssiger Photoresist Schicht für Schicht strukturiert, mittels Licht polymerisiert und mit Hilfe einer Hebebühne aus einem Bad herausgezogen wird (siehe hierzu Kapitel 2.5). Für die Belichtung der flüssigen Photoresiste konnte die maskenlose Lithographieanlage unverändert verwendet werden.



**Abbildung 3.3:** Aufbau und Kalibrierung der Hebebühne: a) Seitenansicht der Hebebühne bestehend aus einem Linearmotor (iv), einer Spannvorrichtung (v) mit Spannbacken (vi) und Kalibrierschraube (vii), einer Haltevorrichtung für die Bauplattform (viii) und der Bauplattform (ix). b) Frontalansicht der Hebebühne aus a). Durch Öffnen der Kalibrierschraube lässt sich die Haltevorrichtung der Bauplattform frei auf und ab und um die horizontalen Achsen drehen. c) Ausrichten der Bauplattform zur Arbeitsebene. Die Bauplattform wird mit geöffneten Spannbacken auf die Arbeitsebene abgesenkt. Die neue Nullposition wird durch Anziehen der Kalibrierschraube fixiert.

In dieser Arbeit wurde zusätzlich ein Bad für die flüssigen Photoresiste und eine höhenverstellbare Hebebühne entwickelt. Als Bad kam eine Schublade zum Einsatz, welche aus einem auswechselbaren und chemikalienresistenten Teflonrahmen und einem Belichtungsfenster aus Borosilikatglas besteht (siehe Abbildung 3.2 c). Unterhalb des Teflonrahmens befindet sich ein Dichtungsring aus PDMS, der die Leckage der flüssigen Resiste verhindert. Die Arbeitsebene wurde analog zur Schublade für die Lithographie zur Fokusebene nivelliert (siehe Kapitel 3.2). Bei Bedarf konnte die laterale Position der Schublade während des Druckprozesses mit Hilfe von zwei Kniehebeln fixiert werden (siehe Abbildung 3.2 a, iii).

Der Aufbau der Hebebühne ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Hebebühne besteht aus vier Bauteilen: einem Linearmotor (iv), einer Spannvorrichtung (v) mit Spannbacken (vi) und Kalibrierschraube (vii), einer Haltevorrichtung (viii) für die Bauplattform und der Bauplattform (ix) selbst. Die Steuerung der Hebebühne erfolgte über einen Linearmotor (Typ 403.4, Physik Instrumente, Deutschland). Dieser ist für eine Zuglast von bis zu 50 N

zugelassen und ist damit gut geeignet eine ausgehärtete Polymerschicht vom Belichtungsfenster abzulösen. Der Linearmotor kann auf 200 nm genau positioniert werden, was eine ausreichende vertikale Auflösung für mikrostereolithographische Anwendungen darstellt [87]. Die Ansteuerung des Motors erfolgte mit der mitgelieferten Software (PIMiKroMove, Physik Instrumente, Deutschland). An diesem Linearmotor befindet sich eine Spannvorrichtung, mit welcher der Halter der Bauplattform festgespannt wurde. Die Bauplattform kann über zwei Führungen in den Halter geschoben und fixiert werden, wodurch eine einfache Entnahme der gedruckten Proben nach erfolgtem Druck möglich ist.

Um das Stitching auch in der  $\mu$ SL zu ermöglichen und homogene Schichtdicken über die gesamte Fläche der Bauplattform zu gewährleisten, muss die Unterseite der Bauplattform planparallel zur Arbeitsebene ausgerichtet werden. Die Kalibrierung der Bauplattform zur Arbeitsebene erfolgte über eine Einpunktlagerung. Durch Lösen der Kalibrierschraube an der Spannvorrichtung öffnen sich die Spannbacken und die Haltevorrichtung der Bauplattform lässt sich frei auf und ab und um die horizontalen Achsen drehen (siehe Abbildung 3.3 a/b). Im geöffneten Zustand wird die Bauplattform bis auf die Arbeitsebene abgesenkt (siehe Abbildung 3.3 c). Anschließend wird die neue Nullposition durch Anziehen der Kalibrierschraube fixiert.

Eine Herausforderung bei der SL in Fledermausbauweise besteht darin, dass die gedruckten Bauteile an der Bauplattform stärker haften müssen als an der transparenten Bodenplatte. Jedoch nicht so stark, dass die Mikrobauteile beim Ablösen beschädigt werden. Um die Haftung an der Bodenplatte zu verringern, wurde ein mit dem Fluorsilan 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylchlorosilan (gemäß dem Protokoll in Kapitel 8.2.1) funktionalisierter Glasobjektträger als Antihafschicht auf die transparente Bodenplatte geklebt. Um die Haftung an der aus Aluminium bestehenden Bauplattform zu erhöhen, wurde diese durch Sandstrahlen aufgeraut. Hierdurch konnte eine gute Haftung und ein beschädigungsfreies Ablösen acrylatbasierter Materialien erzielt werden [15]. Die stereolithographische Fertigung transparen-



ter Bauteile ist jedoch nur möglich, wenn deren Oberfläche glatt und frei von Defekten ist. Dies ist bei rauen Bauplattformen oftmals ein Problem [21]. Für die  $\mu$ SL der Nanokomposite zur Herstellung von transparentem Quarzglas (siehe Kapitel 4.7), wurde deshalb ein weiterer Glasobjekträger mit doppelseitigem Klebeband an die Unterseite der Bauplattform geklebt. Um eine bessere Haftung am Glas zu gewährleisten, wurde der Objekträger gemäß dem Protokoll in Kapitel 8.2.1 mit dem Silan 3-Methacryloxypropyl-dimethylchlorsilan (MACS) funktionalisiert.

## **4 Additive und replikative Fertigung hochreiner transparenter Quarzgläser**

Das folgende Kapitel gibt zunächst eine Einführung in den Stand der Technik zur Mikrostrukturierung von Quarzglas. Anschließend wird die sogenannte Liquid Glass Methode zur Herstellung von hochreinem Quarzglas mittels amorpher  $\text{SiO}_2$ -Nanokomposite vorgestellt und die Ergebnisse dargestellt. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der entwickelten Methoden zur Herstellung von Mehrkomponentengläsern dargestellt. In den Kapiteln 4.6 und 4.7 folgt eine Darstellung der Ergebnisse der replikativen und additiven Fertigung von Liquid Glass. Das Kapitel schließt mit einer Beschreibung der neu entwickelten Methoden zur Herstellung mikrofluidischer Chips aus Quarzglas.

### **4.1 Stand der Technik Mikrostrukturierung von Quarzglas**

Aufgrund ihrer einzigartigen Materialeigenschaften haben Gläser seit jeher eine große Bedeutung in der Mikrosystemtechnik. Hier finden Gläser beispielsweise Einsatz in der Kapillarelektrophorese zur Auftrennung von Desoxyribonukleinsäure (engl. *deoxyribonucleic acid*, DNA) und Proteinen, zur mikrofluidischen Synthese von Wirkstoffen und Chemikalien sowie in der Mikrooptik und Mikrophotonik zur Herstellung von Phasenmasken oder

Mikrolinsen [88–90]. Die Mikrostrukturierbarkeit von Glas und insbesondere von hochreinem Quarzglas stellt jedoch ein Problem dieser Materialklasse dar. Im Folgenden werden einige wichtige Verfahren der Mikrostrukturierung von Quarzglas aufgeführt. Diese wurden in subtraktive, replikative und additive Verfahren unterteilt.

### **Subtraktive Techniken**

Um die gewünschte Struktur zu erhalten wird bei subtraktiven Techniken das Material sukzessive abgetragen [91]. Für Quarzglas werden hierbei mechanische Verfahren, chemische Ätztechniken und Laserprozessierungen verwendet.

Zur Mikrostrukturierung von Quarzglas können sowohl nasschemische als auch trockenchemische Ätzprozesse verwendet werden. Hierbei wird meist eine Ätzmaske aus Metall (z.B. Ni/Cr) oder einem Photoresist auf das Glassubstrat aufgebracht. Bei den nasschemischen Ätzverfahren werden die nicht geschützten Bereiche meist mit Flusssäure geätzt. Ein Nachteil des nasschemischen Ätzens stellt die isotrope Natur des Prozesses dar, welche die Herstellung anisotroper Strukturen wie senkrechter Wände oder Säulen nicht zulässt. Trockenätzverfahren wie das reaktive Ionenätzen können zur Herstellung anisotroper, glatter und hochaufgelöster Mikrostrukturen eingesetzt werden. Die benötigten Anlagen sind jedoch kostenintensiv und die Prozessdauer aufgrund der niedrigen Ätzraten (meist kleiner  $100 \text{ nm/min}$ ) oft lang [91, 92].

Eine Vielzahl mechanisch subtraktiver Verfahren wie das Wasserstrahldrehen oder Ultraschallbohren wurden in der Literatur zur Herstellung einfacher Mikrostrukturen in Glas wie z.B. Mikrokavitäten beschrieben [93–95]. Pulverstrahlen kann zur Herstellung komplexerer Glasmikrostrukturen wie z.B. mikrofluidischer Chips oder dreidimensionalen Mikrokantilevern mit lateralen Strukturen kleiner  $100 \mu\text{m}$  verwendet werden [96, 97]. Hierbei wird ein Pulver (meist  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in einem Luftstrahl auf die Glasoberfläche beschleunigt. Zur Herstellung von Mikrostrukturen wird ein Teil des Sub-

strates mit einer Maske (Metall oder Photoresist) vor dem Materialabtrag geschützt. Vorteilhaft sind beim Pulverstrahlen die höheren Abtragsraten (größer  $100\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ ) im Vergleich zu den chemischen Ätzverfahren [98]. Jedoch weisen die Oberflächen Rauheiten im Bereich mehrerer hundert Nanometer bis Mikrometer auf [99]. Zudem sind Strukturen kleiner als wenige  $10\text{ }\mu\text{m}$  nur schwer herstellbar [100, 101].

Zur Mikrostrukturierung von Quarzglas mit Lasern werden meist Ablationsverfahren oder laserunterstützte Ätztechniken eingesetzt. Die Absorption der Laserstrahlung im Glas führt bei den Ablationsverfahren zum Verdampfen des Materials. Hierbei werden zur Strukturierung von Quarzglas beispielsweise  $\text{CO}_2$ -Laser, Vakuum-UV-Laser oder Ultrakurzpulslaser eingesetzt [91, 102, 103]. Laserablationsverfahren erlauben die flexible Direktstrukturierung 2,5-dimensionaler Strukturen auf der Glasoberfläche mit Auflösungen im Mikrometer- bis Submikrometerbereich. Jedoch ist für optische Anwendungen meist eine Nachbearbeitung der Strukturen notwendig, da das verdampfte Material auf den Glasoberflächen rekondensiert [91]. Laserunterstützte Ätztechniken können zur Herstellung von 2,5-dimensionalen und dreidimensionalen Strukturen in Quarzglas verwendet werden. Hierbei kommt es an den belichteten Stellen zur Ausbildung von Nanorissen im Glas [104]. Die beschädigten Stellen weisen anschließend im Vergleich zu den unbeschädigten Bereichen eine signifikant höhere Löslichkeit gegenüber Flusssäure auf [105, 106]. Alternativ hierzu wurden sogenannte Rückseitenätzverfahren (engl. *backside wet etching*) entwickelt [107]. Hierbei wird der Laser auf die Grenzfläche zwischen einer stark absorbierenden Flüssigkeit und dem Glas fokussiert. Der Effekt ist bislang noch nicht vollständig geklärt. Vass *et al.* vermuten, dass die lokale Absorption der Strahlung durch die Flüssigkeit zu einer Temperaturerhöhung führt, die das Schmelzen des Glases zur Folge hat. Zudem wird ein mechanischer Abtrag durch die Expansion der Blasen des verdampfenden Lösungsmittels angenommen [108]. Durch die lokale Absorption der Laserstrahlung durch die Flüssigkeit können 2,5-dimensionale Mikrostrukturen im einstelligen

Mikrometerbereich hergestellt werden [109]. Jedoch sind sowohl bei den laserunterstützten Ätztechniken als auch bei den Rückseitenätzverfahren die Oberflächen zu rau für optische Anwendungen und erfordern oftmals eine nachträgliche Oberflächenbehandlung [106]. He *et al.* beschrieben eine laserunterstützte Ätztechnik zur Herstellung mikrofluidischer Kanäle, welche eine Rauheit  $R_a$  zwischen 101,5 und 277,5 nm aufwiesen [110]. Für die Rückseitenätzverfahren wurden Rauheiten zwischen 50 und 500 nm beschrieben [109].

### Replikative Techniken

Die replikativen Techniken zur Strukturierung von Quarzglas lassen sich in das Präzisionsblankpressen (engl. *precision glass molding*, PGM) und die softlithographische Replikation mit Hilfe von Sol-Gel-Ansätzen einteilen. PGM kann zur Herstellung makroskopischer und mikroskopischer Strukturen in Quarzglas verwendet werden [111, 112]. Quarzgläser können hierbei bei Temperaturen zwischen 1300 °C und 1400 °C geprägt werden. Jedoch benötigt das PGM von Quarzglas spezielle Formeinsätze, welche diese Temperaturen und Drücke aushalten und sich nach dem Prägen vom geprägten Glaskörper ablösen lassen. Die Formeinsätze werden meist aus glasartigem Kohlenstoff (engl. *glassy carbon*) hergestellt. Aufgrund der spröden Natur von glasartigem Kohlenstoff ist die Herstellung der Formeinsätze mit Auflösungen im Mikrometerbereich und glatten Oberflächen aufwändig [113]. Die Verschleißfestigkeit der Formeinsätze stellt ein weiteres limitierendes Problem dar [114, 115]. Zudem sind die Prägezeiten pro Bauteil auf Grund der hohen Prägetemperaturen sehr lang. Mekaru *et al.* beschrieben Prägezeiten pro Bauteil von mehr als 80 min [113]. Diese Nachteile stellen derzeit die limitierenden Faktoren für die Hochdurchsatzreplikation von Quarzglas mittels PGM dar.

Eine alternative replikative Technik ist die softlithographische Replikation von Sol-Gel-Ansätzen, welche mit einer Auflösung im Submikrometerbereich repliziert und in einem finalen Temperprozess zu Glas verdichtet wer-

den können [116]. Jedoch stellt die langsame Kondensationsreaktion der Sol-Gel-Chemie einen limitierenden Faktor dieser Ansätze dar. Aufgrund der schwierigen Trocknung der Gele und des hohen Schrumpfes während des Temperns lassen sich hiermit meist nur Schichtdicken von wenigen Mikrometern realisieren (siehe Kapitel 2.2). Marzolin *et al.* konnten mittels softlithographischer Replikation von Sol-Gel-Ansätzen Mikrostrukturen mit einer Schichtdicke von 2  $\mu\text{m}$  herstellen [116].

### **Additive Techniken**

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt gab es zu Beginn dieser Arbeit keine additiven Fertigungsverfahren, welche zur dreidimensionalen Mikrostrukturierung von transparentem Quarzglas genutzt werden konnten. Zur Direktstrukturierung von Quarzglas wurde von Shepherd *et al.* die Verwendung der sogenannten Stop-Flow-Lithographie beschrieben. Hiermit konnten jedoch nur 2,5-dimensionale Strukturen hergestellt werden [117].

## **4.2 Herstellung hochreiner Quarzgläser mit Hilfe von Nanokompositen**

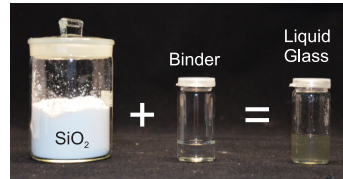
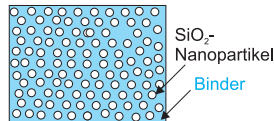
Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Nanokomposite zur Herstellung hochreiner Quarzgläser entwickelt. Im Folgenden wird das Grundprinzip des entwickelten Verfahrens zur Herstellung von Quarzglas über polymere Nanokomposite dargestellt. Die prozessbedingte Anpassung der Nanokomposite an die unterschiedlichen Fertigungsverfahren wird in den Kapiteln 4.6-4.9 aufgezeigt. Eine Zusammenstellung der Materialformulierungen (im Folgenden LiqGlass 1 bis LiqGlass 11 genannt) findet sich in Kapitel 8.2.2 in Tabelle 8.1. Die verwendeten Heizprotokolle für die thermische Entbinderung (im Folgenden EP01 und EP02 genannt) und das Sintern (im Folgenden SP01 bis SP07 genannt) finden sich in Kapitel 8.2.6.

Das Grundprinzip des entwickelten Prozesses ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Hochreine amorphe  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel werden in eine flüssige polymerisierbare Bindermatrix dispergiert. Hierbei entsteht ein flüssiger Nanokomposit (im Folgenden Liquid Glass genannt). Liquid Glass kann abhängig vom verwendeten Initiator mit Hilfe von UV-Licht, sichtbarem Licht oder Hitze radikalisch polymerisiert werden. Der resultierende polymere Nanokomposit wird Grünling genannt. Anschließend wurde die polymere Bindermatrix in einem thermischen Entbinderungsschritt vollständig entfernt. Hierbei entsteht der sogenannte Braunling. In einem finalen Sinterschritt wurden die Proben zur Dichte von transparentem Quarzglas gesintert. Um das Sintern transparenter Quarzgläser zu ermöglichen, mussten die Nanokomposite sechs wesentliche Anforderungen erfüllen, welche teilweise aus der Herstellung von Keramiken mittels Kompositen und der Herstellung von Quarzglas mittels kolloidaler Gele (siehe Kapitel 2.2) abgeleitet werden konnten [6, 42]:

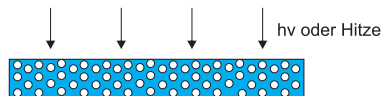
- Verwendung von hochreinen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln, welche aufgrund ihrer großen Oberfläche eine signifikant höhere Sinteraktivität im Vergleich zu größeren Partikeln aufweisen [119].
- Eine Bindermatrix, welche während der thermischen Entbinderung vollständig entfernt werden kann.
- Ein hoher Füllgrad der Nanopulver, um den Schrumpf der Proben und durch diesen induzierte Defekte während der Entbinderung und des Sinterns so gering wie möglich zu halten.
- Eine homogene Verteilung der Pulver in der Bindermatrix um Defekte im Glas aufgrund von Agglomerationen zu vermeiden.
- Eine niedrige Viskosität der Nanokomposite, welche die Entfernung von eingeschlossenen Luftblasen begünstigt.

- Verhinderung von Sedimentationseffekten um die Lagerstabilität der Nanokomposite zu erhöhen.

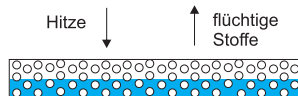
(1) Dispergierung



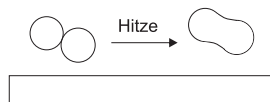
(2) Polymerisation



(3) Entbinderung



(4) Sintern



**Abbildung 4.1:** Herstellung von Quarzglas mit Liquid Glass Nanokompositen: (1) Dispergierung amorpher  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel in einer radikalisch polymerisierbaren Bindermatrix. (2) Polymerisation der Bindermatrix mit Licht oder Hitze. Das Resultat ist der sogenannte Grünling. (3) Thermische Entbinderung entfernt die organische Bindermatrix. Das Resultat ist der sogenannte Braunling. (4) Sintern des Braunlings zu einem dichten und transparenten Quarzglas. Abbildung in veränderter Form publiziert in [118].



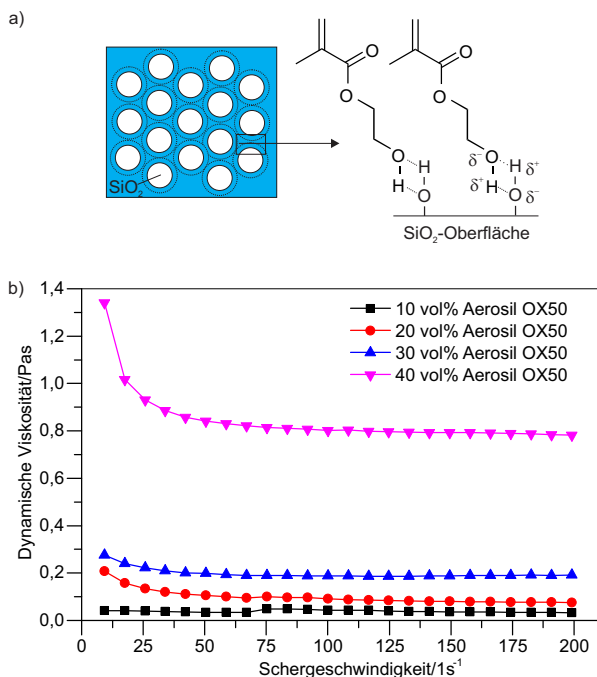
Im Folgenden wird der Prozess exemplarisch für Nanopartikel vom Typ Aerosil OX50 der Firma Evonik, Deutschland mit einer mittleren Partikelgröße von 40 nm und einer BET-Oberfläche von ungefähr  $35\text{--}65\text{ m}^2/\text{g}$  dargestellt [120]. Hierbei handelt es sich um pyrogene und amorphe  $\text{SiO}_2$ -Nanopulver, welche in der Literatur bereits zur Herstellung von Quarzglas mittels kolloidaler Gele verwendet wurden (siehe Kapitel 2.2) [38]. Eine ausreichend hohe Sinteraktivität der Pulver konnte somit vorausgesetzt werden.

Als Hauptbestandteil der Bindermatrix wurde das monofunktionale Monomer Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) gewählt, welches über eine terminale Hydroxygruppe verfügt. Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Silanolgruppe auf den  $\text{SiO}_2$ -Partikeloberflächen und der Hydroxygruppe von HEMA bildet sich eine Solvationsschicht um die Nanopartikel aus (siehe Abbildung 4.2 a). Die Anordnung der Moleküle in der Solvationsschicht um die Partikel führt zur Ausbildung von abstoßenden Solvatationskräften, welche zu einem stabilen Sol führen [121]. Abbildung 4.2 b zeigt die dynamische Viskosität der Liquid Glass Nanokomposite in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit mit zunehmendem Füllgrad bei Verwendung einer reinen HEMA-Bindermatrix. Die Viskosität der Nanokomposite steigt hierbei mit zunehmendem Füllgrad an. Mit dem verwendeten Aerosil OX50 Pulver konnten in HEMA maximale Füllgrade von bis zu 43 vol% erreicht werden. Jedoch war die Viskosität dieser Nanokomposite hoch und eingeschlossene Luftblasen konnten nur noch schwer entfernt werden. In dieser Arbeit wurde deshalb ein maximaler Pulverfüllgrad von 40 vol% Aerosil OX50 verwendet. Die mit 10 vol% Aerosil OX50 gefüllten Nanokomposite zeigten bei zunehmender Schergeschwindigkeit zwischen 10-200  $\frac{1}{\text{s}}$  Newtonsches Verhalten. Die mit 20 vol%, 30 vol% und 40 vol% Aerosil OX50 gefüllten Nanokomposite zeigten strukturviskoses Verhalten.

Die Liquid Glass Nanokomposite zeigten bei Lagerung im Kühlschrank über mehrerer Wochen keine Agglomerations- oder Sedimentationseffekte. Auf die Verwendung von zusätzlichen Dispergatoren oder Oberflächenmodifikationen der Partikel (z.B. Silanisierung), welche bei der Herstellung von Nanokompositen häufig verwendet werden, konnte auf diese Weise verzichtet werden. HEMA übernahm somit die Funktion eines polymerisierbaren Dispergators.

Zur Erhöhung der mechanischen und chemischen Stabilität der Grünlinge konnten der Bindermatrix zusätzlich höherfunktionale Di- und Triacrylate beigegeben werden, ohne dass es zu einer Destabilisierung und Agglomeration der Nanopartikel kam (siehe Kapitel 4.6-4.9).

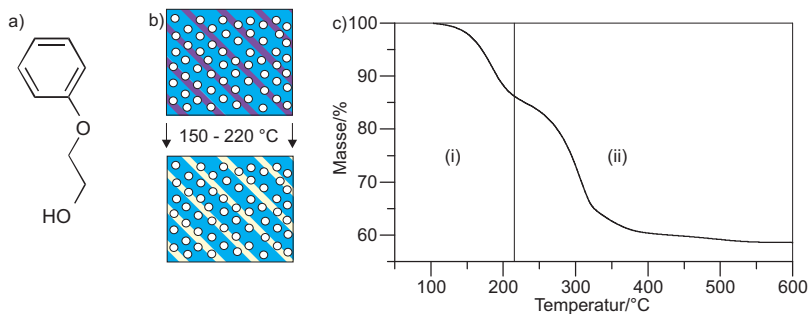
Die Nanokomposite konnten mit UV-Licht bei einer Wellenlänge von 300-400 nm durch Beigabe der Photoinitiatoren 2,2-Dimethoxy-2-phenylaceton (DMPAP), Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (PPO) oder Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO) photochemisch polymerisiert werden. Die letzten beiden Initiatoren eigneten sich darüber hinaus für die Initiierung mit sichtbarem Licht. Die Polymerisation mit sichtbarem Licht wurde bei einer Peakwellenlänge von 415 nm initiiert. Bei PPO und TPO handelt es sich in beiden Fällen um phosphinbasierte Photoinitiatoren, welche in zu hohen Mengen die Devitrifikation während des Sinterns begünstigen [48]. Der Stoffmengenanteil der phosphinbasierten Photoinitiatoren in der Bindermatrix wurde deshalb kleiner 0,2 Mol% gehalten. Bei diesen Mengen wurde keine Devitrifikation während des Sinterns der Gläser beobachtet. Im Anhang in Abbildung A.3 findet sich die Röntgendiffraktometriemessung (engl. *X-ray diffraction*, XRD) einer gedruckten und gesinterten LiqGlass 9 Probe. Es ist zu erkennen, dass es während des Sinterns trotz des verwendeten phosphinbasierten Photoinitiators TPO zu keiner Devitrifikation der Gläser kam. Die thermische Polymerisation erfolgte durch Beigabe des thermischen Initiators Azobis(isobutyronitril) (AIBN) bei einer Temperatur zwischen 90-100 °C.



**Abbildung 4.2:** Herstellung und Viskosität der Liquid Glass Nanokomposite: a) Hauptkomponente der Bindermatrix ist das Monomer 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA). Wasserstoffbrückenbildung zwischen der Hydroxygruppe des Monomers und der Silanolgruppe auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche führten zur Ausbildung einer stabilisierenden Solvationsschicht um die Nanopartikel und verhinderten die Agglomeration der Partikel. b) Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit bei steigendem Füllgrad des Nanopulvers Aerosil OX50 in HEMA (Temperatur: 25 °C). Die Viskosität steigt mit steigendem Füllgrad an. Nanokomposite mit einem Füllgrad von 10 vol% zeigten Newtonsches Verhalten. Die höher gefüllten Nanokomposite zeigten strukturviskoses Verhalten.

Die thermische Entbinderung stellt einen der kritischsten Prozessschritte dar, da ein zu schnelles Verdampfen und Zersetzen der Binderkomponenten aus dem Grünling zu Rissen, Blasenbildung bis hin zur Zerstörung der Bauteile führen kann [122]. Diese Probleme können durch langsame Heizraten und Haltephasen an den kritischen Temperaturen der Polymerzerersetzung und des Abdampfens des Binders vermieden werden. Die maximale Dicke der gesinterten Glasbauteile war bei Verwendung eines rein polymeren Binders und eines Füllgrades von 40 vol% Aerosil OX50 (LiqGlass 2) auf ungefähr 600  $\mu\text{m}$  beschränkt [123]. Bei dickeren Proben konnten die Zersetzungsprodukte nicht mehr schnell genug aus dem Bauteil abgeführt werden und es traten vermehrt Risse in den Glasproben auf.

Zur Herstellung dickerer Bauteile wurde deshalb nach einer zweiten nicht polymerisierenden Binderkomponente gesucht, welche während der Polymerisation als Mischphase in die Bindermatrix eingebettet werden kann. Diese sollte während der thermischen Entbinderung als erstes entfernt werden und eine poröse Struktur hinterlassen, durch welche der polymere Binder effizient ausgebrannt werden kann. Die zweite Phase sollte zudem nicht zu einer Destabilisierung der Nanokomposite führen, weshalb die Verwendung von Alkoholen untersucht wurde, welche ebenfalls eine Solvatationsschicht um die  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel ausbilden können. Die in der Literatur häufig zur Stabilisierung von  $\text{SiO}_2$  verwendeten Alkohole 1-Propanol oder 1-Heptanol dampften jedoch zu schnell aus den hochgefüllten Nanokompositen ab und hinterließen bereits nach der Dispergierung der Pulver in der Bindermatrix eine feste Schicht auf der Oberfläche der flüssigen Liquid Glass Nanokomposite [121]. Zur Herstellung dickerer Bauteile wurde deshalb der hochsiedende Alkohol Phenoxyethanol (POE) (siehe Abbildung 4.3 a) der Bindermatrix beigegeben. Über seine Hydroxygruppe ist POE in der Lage eine Solvatationsschicht um die Nanopartikel auszubilden. Der Dampfdruck von POE liegt bei einer Temperatur von 20 °C bei 4 Pa, wodurch das Abdampfen von POE aus den flüssigen Nanokompositen auf ein Minimum beschränkt und die Stabilität des Nanokomposit gewährleistet



**Abbildung 4.3:** Thermische Entbinderung von Liquid Glass: a) Strukturformel von Phenoxyethanol (POE). b) POE wird während der Polymerisation als Mischphase in den Grünling eingebettet. Während der thermischen Entbinderung dampft es als erste Komponente ab und hinterlässt eine poröse Struktur. Durch diese poröse Struktur kann anschließend die polymere Matrix ausgebrannt werden. c) TGA-Messungen einer polymerisierten LiqGlass 1 Probe. Die Messung zeigt bei zunehmender Temperatur zwei unterschiedliche Bereiche des Gewichtsverlustes: (i) Verdampfen von POE, restlichem gebundenen Wasser und nichtpolymerisiertem Monomer, (ii) Zersetzung und Verdampfen des Polymers. Bei einer Temperatur von 600 °C ist der Binder vollständig entfernt. Die Heizrate während der TGA-Messung betrug 3 K/min. Abbildung c publiziert in [118].

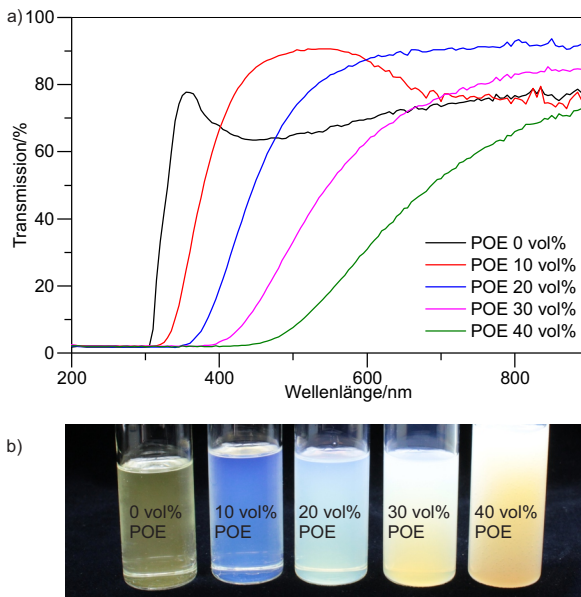
tet bleibt. POE wurde während der Polymerisation in die Polymermatrix eingebettet und lag anschließend als Mischphase im polymerisierten Binder vor. Während der thermischen Entbinderung dampfte POE als erste Komponente ab und hinterließ ein poröses monolithisches Bauteil (siehe Abbildung 4.3 b). Durch diese Hohlräume konnte der restliche polymere Binder bei höheren Temperaturen effizient entfernt werden. Bei der Verwendung einer 40 vol% Aerosil OX50 Mischung (LiqGlass 1) konnten durch Beigabe von 25 vol% POE zur Bindematrix die maximale Dicke der Glasbauteile von 600 µm auf ungefähr 4 mm erhöht werden.

Die thermische Entbinderung wurde mittels thermogravimeterischer Analyse (TGA) optimiert. Abbildung 4.3 zeigt die TGA-Messung eines mit UV-Licht polymerisierten LiqGlass 1 Grünlings. Hierbei handelt es sich um einen Liquid Glass Nanokomposit, der für die Softlithographie optimiert

worden war und dessen Bindermatrix deshalb zusätzlich 7 vol% des Quervernetzers Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDA) enthält (siehe Kapitel 4.6.1). Die Bindermatrix von LiqGlass 1 enthält 25 vol% POE, was einem Massenanteil am Nanokomposit von 10,8 m% entspricht. Dies entspricht dem Massenverlust von 14 m% im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 220 °C. Die Differenz kann auf das Abdampfen von gebundenem Wasser und restlichem unpolymerisiertem Monomer zurückgeführt werden. In einem Temperaturbereich zwischen 280 °C und 350 °C wird der Großteil der polymeren Bindermatrix zersetzt und verdampft. Ab einer Temperatur von 600 °C findet keine weitere Massenabnahme statt. Die Bindermatrix ist vollständig entfernt. Der Massenverlust während der thermischen Entbinderung betrug 41,5 m% und stimmt gut mit dem Massenanteil des Binders von 42,4 m% überein. Die leichte Massendifferenz kann durch einen Verlust geringer Mengen des Pulvers während des Dispergierungsprozesses erklärt werden. Während der thermischen Entbinderung wurden langsame Heizraten von 0,3-0,5 K/min und Haltephasen von 2-4 h bei diesen kritischen Verdampfungs- und Zersetzungstemperaturen eingestellt. Das optimierte Heizprotokoll (EP01) für die thermische Entbinderung der polymerisierten Liquid Glass Nanokomposite ist in Abbildung 4.6 a dargestellt. Die thermische Entbinderung erfolgte, wenn nicht anders angegeben, mit diesem Protokoll.

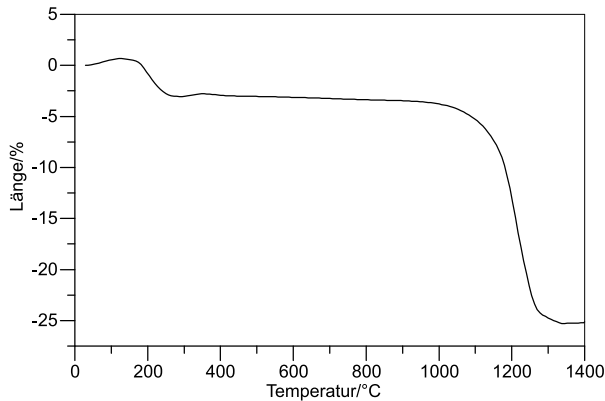
Der steigende POE-Anteil in der Bindermatrix führte jedoch zu einer Trübung der Liquid Glass Nanokomposite. In Abbildung 4.4 a sind die UV/VIS-Transmissionsspektren von mit 37,5 vol% Aerosil OX50 gefüllten Liquid Glass Nanokompositen mit POE-Gehalten von 0 vol% bis 40 vol% an der Bindermatrix dargestellt. Es ist zu erkennen, dass, sofern POE in der Bindermatrix enthalten ist, sich bei steigendem POE-Anteil die Transmission der Nanokomposite im ultravioletten Wellenlängenbereich zwischen 300-400 nm verringerte. Zur besseren Visualisierung sind Aufnahmen der unterschiedlichen Komposite in Abbildung 4.4 b dargestellt. Die höhere Transmission im UV-Bereich bei Verwendung einer reinen HEMA-Bindermatrix

ist auf die Anpassung des Brechungsindex zwischen HEMA ( $n_{D20} = 1,453$ ) und  $\text{SiO}_2$  ( $n_{D20} = 1,458$ ) zurückzuführen. POE weist dagegen mit einem Brechungsindex von  $n_{D20} = 1,534$  eine stärkere Abweichung vom Brechungsindex der  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf. Bauteile mit einer Dicke größer als 5 mm, welche einen POE-Anteil von mindestens 30 vol% erforderten, wurden deshalb bevorzugt mit sichtbarem Licht oder thermisch polymerisiert. Hierdurch konnte eine homogene und möglichst spannungsarme Polymerisation gewährleistet werden.



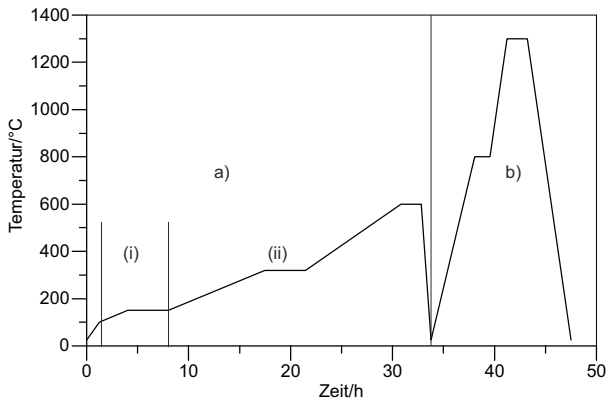
**Abbildung 4.4:** Transmission der Liquid Glass Nanokomposite bei steigendem POE-Gehalt: a) UV/VIS-Transmissionspektrum der mit 37,5 vol% Aerosil OX50 gefüllten Liquid Glass Nanokomposite bei steigendem POE-Gehalt in HEMA. Die Erhöhung des POE-Anteils führte aufgrund des abweichenden Brechungsindex zwischen  $\text{SiO}_2$  und POE zu einer Trübung der Liquid Glass Nanokomposite und einer Reduktion der Transmission im ultravioletten Wellenlängenbereich. b) Aufnahme der mit 37,5 vol% Aerosil OX50 gefüllten Liquid Glass Nanokomposite bei steigendem POE-Gehalt.

Die Verdichtung des Pulvers während des Sinterprozesses wurde mit Hilfe von Dilatometermessungen charakterisiert. Abbildung 4.5 zeigt die Dilatometermessung des LiqGlass 1 Grünlings in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 1400 °C bei einer Heizrate von 1 K/min. Die thermische Ausdehnung bis zu einer Temperatur von 150 °C ist auf die Ausdehnung der polymeren Matrix zurückzuführen. Der Schrumpf von ungefähr 3 % der Probe zwischen 150 °C und 260 °C kann durch das Abdampfen von POE erklärt werden. Das Sintern und die eigentliche Verdichtung der Pulver beginnt bei einer Temperatur von ungefähr 1000 °C und endete bei 1315 °C. Unter Vakuum, bei einem Druck von  $5 \times 10^{-2}$  mbar, einer Heizrate von 3 K/min, einer maximalen Temperatur von 1300 °C und einer Haltezeit von 2 h konnten die Braunlinge zur Dichte von Quarzglas ( $2,2 \pm 0,011 \text{ g/cm}^3$ , 3 Messungen) gesintert werden. Die gesinterten Gläser wiesen keine Restporosität auf.



**Abbildung 4.5:** Dilatometermessung von polymerisiertem LiqGlass 1 (Aerosil OX50, Füllgrad: 40 vol%). Die Ausdehnung zwischen 30 und 150 °C ist auf die Ausdehnung der polymeren Bindermatrix zurückzuführen. Der Schrumpf zwischen 150 °C und 260 °C kann durch das Abdampfen von POE erklärt werden. Der Sinterprozess beginnt ungefähr bei 1000 °C. Die maximale Dichte wird bei ungefähr 1300 °C erreicht. Heizrate: 1 K/min. Abbildung publiziert in [118].

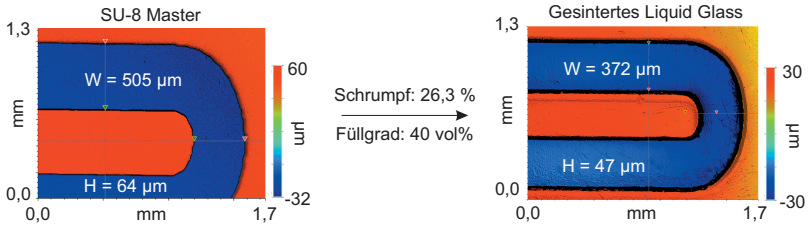




**Abbildung 4.6:** Verwendetes Heizprogramm für die thermische Entbinderung (a) optimiert mit Hilfe der TGA-Messung aus Abbildung 4.3 und das Sintern (b) optimiert mit Hilfe der Dilatometermessung aus Abbildung 4.5. Bei der thermischen Entbinderung wurden langsame Heizraten von 0,3-0,5 K/min und Haltezeiten von 2-4 h an den kritischen Verdampfungs- und Zersetzungstemperaturen des Binders eingestellt: (i) Verdampfen von POE, restlichem Monomer und Wasser. (ii) Zersetzung und Verdampfen der polymeren Bindermatrix. Das Sintern erfolgte unter Vakuum bei einem Druck von  $5 \times 10^{-2}$  mbar mit einer Heizrate von 3 K/min. Die maximale Sinteretemperatur von 1300 °C wurde hierbei 2 h gehalten. Die Haltestufe bei 800 °C diente der Entfernung von molekular gebundenem Wasser und der Reduktion der Silanolgruppen.

Abbildung 4.6 zeigt das in dieser Arbeit verwendete und optimierte Heizprotokoll für das Sintern von Liquid Glass (SP01). Zur Optimierung der Glasqualität wurde während des Sinterns eine weitere Haltephase von 2 h bei 800 °C eingestellt, um molekular gebundenes Wasser und Silanolgruppen zu entfernen [124].

Während des Sinterns schrumpfte das Bauteil isotrop in Abhängigkeit des Pulverfüllgrades. Abbildung 4.7 zeigt einen Replikationsmaster aus SU-8 und das über zweifache Abformung mittels Replikationsguss abgeformte und gesinterte Glasbauteil (siehe Kapitel 4.6.1). Der Kanal schrumpfte hierbei um 26,33 % in der Höhe von 64 µm auf 47 µm und in der Breite von 505 µm auf 372 µm. Der lineare Schrumpf stimmte somit mit dem berechneten linearen Schrumpf von 26,31 % überein (siehe Kapitel 2.2). Der lineare



**Abbildung 4.7:** Schrumpf während des Sinterns: Weißlichtinterferometermessung einer mikrofluidischen Struktur in SU-8 und der mittels Replikationsgießen hergestellten finalen Glasstruktur (LiqGlass 1). Das Bauteil mit einem Füllgrad von 40 vol% schrumpfte isotrop um 26,33 % in der Ebene und senkrecht dazu. Abbildung publiziert in [118].

Schrumpf der Bauteile kann somit in Abhängigkeit des Pulverfüllgrades vorab berechnet werden und in das Design der Bauteile einfließen.

## 4.3 Erhöhung des Füllgrades

Mit den Aerosil OX50 Pulvern konnte ein maximaler Füllgrad von 43 vol% erreicht werden (siehe Kapitel 4.2). Eine weitere Erhöhung des Pulverfüllgrades war vor allem zur Herstellung rissfreier und monolithischer Bauteile sowie verbiegungsarmer, großflächiger Folien notwendig. Durch die damit einhergehende Reduktion des Binderanteils kann die Gefahr einer Bauteilbeschädigung während der thermischen Entbinderung deutlich reduziert werden. Die Senkung des Schrumpfes während des Sinterns ist zudem bei der Herstellung großer Bauteile von besonderem Interesse, da auf diese Weise kleinere und kostengünstigere Öfen verwendet werden können [125]. Neben den aus dem Bereich der kolloidalen Gele etablierten Aerosil OX50 Nanopulvern, wurde deshalb die Herstellung von Quarzglas durch die Dispergierung größerer Nanopartikel vom Typ Zandosil untersucht. Hierbei handelt es sich ebenfalls um pyrogene  $\text{SiO}_2$ -Nanopulver, welche seit 2011 von der Firma Heraeus vertrieben werden. Diese Nanopulver wurden nach

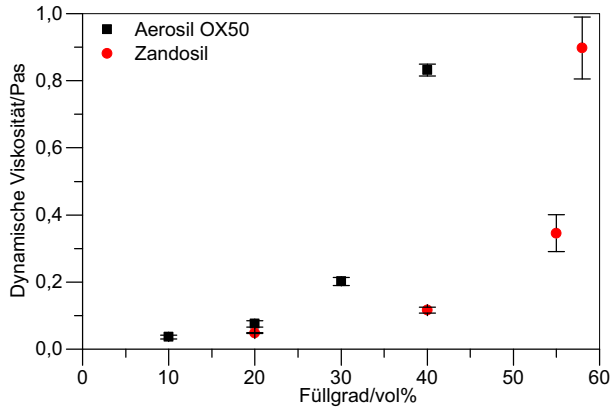
Kenntnis des Autors bislang in der Literatur noch nicht zur Herstellung von Quarzglas mittels partikelbasierter Ansätze verwendet. In Tabelle 4.1 sind ausgewählte Eigenschaften der beiden Pulver dargestellt. Die Zandosil Pulver haben im Vergleich zu den Aerosil OX50 Nanopulvern einen größeren mittleren Partikeldurchmesser von ungefähr 94 nm und eine kleinere BET-Oberfläche von  $30 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Zudem ist die Reinheit der Pulver mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von  $>99,99 \%$  höher als bei den Aerosil OX50 Pulvern mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von  $\geq 99,80 \%$ .

In dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich der Pulverfüllgrad der Liquid Glass Nanokomposite bei Dispergierung der Zandosil Nanopulver im Gegensatz zu den Aerosil OX50 Pulvern erhöhen lässt und ob sich diese Nanopulver trotz des größeren Durchmessers noch zur vollen Dichte und zu einem transparenten Quarzglas sintern lassen.

In Abbildung 4.8 ist die dynamische Viskosität (Schergeschwindigkeit:  $100 \text{ 1/s}$ , Temperatur:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) der Liquid Glass Nanokomposite bei steigendem Zandosil und Aerosil OX50 Füllgrad in HEMA dargestellt. Bei beiden Pulvertypen steigt die Viskosität der Nanokomposite mit zunehmendem Füllgrad stark an. Der starke Anstieg erfolgt bei Aerosil OX50 bei einem Füllgrad von ungefähr 20 vol% und bei den Zandosil Pulvern bei 40 vol% und kann auf zunehmende Partikelinteraktionen zurückgeführt werden. Im Vergleich zu den Aerosil OX50 Pulvern konnte bei Verwendung der Zandosil Nanopulver der maximale Füllgrad von 43 vol% auf 60 vol% erhöht werden.

**Tabelle 4.1:** Vergleich charakteristischer Eigenschaften der pyrogenen  $\text{SiO}_2$ -Nanopulver Aerosil OX50 und Zandosil

Bezeichnung	Mittlerer Durchmesser ( $d_{50}$ )/nm	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2/\text{g}$	$\text{SiO}_2$ -Anteil/%
Zandosil	94	$30 \pm 5$	$> 99,99$
Aerosil OX50	40	35-65	$\geq 99,80$

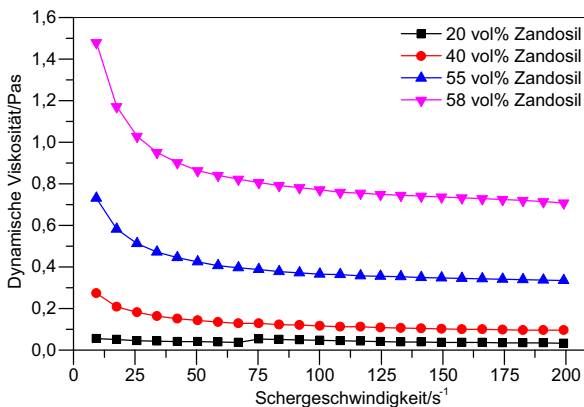


**Abbildung 4.8:** Viskosität der Liquid Glass Nanokomposite in Abhängigkeit der Pulvergröße mit zunehmendem Füllgrad in HEMA. Die dynamische Viskosität steigt sowohl bei Verwendung der Aerosil OX50, als auch bei den größeren Zandasil Pulvern mit zunehmendem Füllgrad stark an (3 Messungen, Schergeschwindigkeit:  $100 \text{ 1/s}$ , Temperatur:  $25 \text{ °C}$ ). Der starke Anstieg erfolgt bei Aerosil OX50 bei einem Füllgrad von 20 vol% und bei Zandasil bei einem Füllgrad von 40 vol% und kann auf zunehmende Partikelinteraktionen zurückgeführt werden.

Jedoch waren auch hier ab einem Füllgrad von 58 vol% Luftblasen nur noch schwer aus dem Nanokomposit entfernenbar, weshalb in dieser Arbeit ein maximaler Zandasil Füllgrad von 58 vol% verwendet wurde. Diese weisen eine dynamische Viskosität von  $0,9 \pm 0,09 \text{ Pas}$  (3 Messungen, Schergeschwindigkeit:  $100 \text{ 1/s}$ , Temperatur:  $25 \text{ °C}$ ) auf.

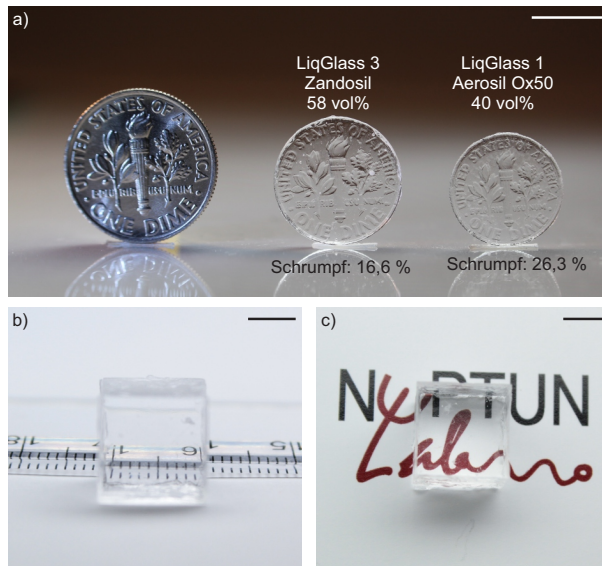
In Abbildung 4.9 ist die dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit der mit Zandasil Pulver gefüllten Nanokomposite dargestellt. Die mit 20 vol% gefüllten Nanokomposite zeigten Newtonsches Verhalten, während die höhergefüllten Nanokomposite strukturviskoses Verhalten aufwiesen. Auch die mit Zandasil gefüllten Nanokomposite waren stabil und zeigten bei Lagerung im Kühlschrank über Wochen keine Agglomerations- oder Sedimentationseffekte. Die mit Zandasil gefüllten Nanokomposite konnten analog zu den mit Aerosil OX50 gefüllten Nanokompositen polymerisiert werden. Die Zersetzungstemperaturen wichen nur

minimal von den mit Aerosil OX50 gefüllten Liquid Glass Nanokompositen ab (siehe Abbildung A.4 im Anhang). Im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 220 °C verdampfte POE, restliches Wasser und Monomer. Im Bereich zwischen 280 °C und 350 °C erfolgte die Zersetzung und das Verdampfen des Polymers. Bei 600 °C war auch hier der Binder vollständig entfernt. Mittels UV-Licht polymerisierte LiqGlass 3 Nanokomposite (Füllgrad: 58 vol% Zandosil) wurden mit dem im vorherigen Kapitel in Abbildung 4.6 beschriebenen Heizprotokoll (EP01 und SP01) entbindert und gesintert. Bei der maximalen Sintertemperatur von 1300 °C und einer Haltezeit von 2 h konnten die Braunlinge zur Dichte von  $2,2 \pm 0,022 \text{ g/cm}^3$  (3 Messungen) gesintert werden.



**Abbildung 4.9:** Dynamische Viskosität der Liquid Glass Nanokomposite bei steigendem Füllgrad des Nanopulvers Zandosil in HEMA in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit (Temperatur: 25 °C). Die dynamische Viskosität der Nanokomposite steigt mit zunehmendem Füllgrad an. Nanokomposite mit einem Füllgrad von 20 vol% zeigten Newtonsches Verhalten. Die höhergefüllten Nanokomposite zeigten strukturviskoses Verhalten.

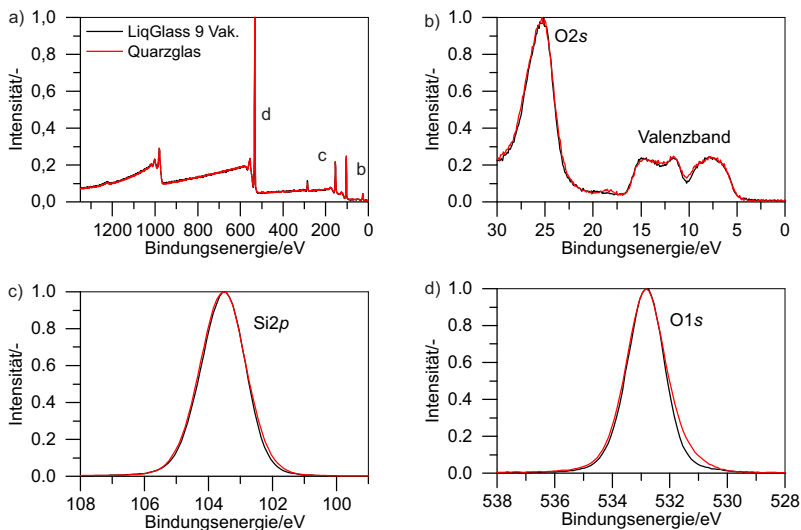
Abbildung 4.10 a zeigt zwei mittels softlithographischem Replikationsguss (siehe Kapitel 4.6.1) replizierte und gesinterte Münzen aus LiqGlass 1 und LiqGlass 3. Auch bei Verwendung der größeren Zandosil Pulver ist der Schrumpf isotrop und kann in Abhängigkeit des Füllgrades berechnet werden. Es ist zu erkennen, dass bei Erhöhung des Füllgrades von 40 vol% (LiqGlass 1) auf 58 vol% (LiqGlass 3) der Schrumpf von 26,3 % auf 16,6 % gesenkt werden kann. Durch die zusätzliche Verwendung von bis zu 35 vol% POE in der Bindermatrix (LiqGlass 4) konnten Bauteile mit über 1 cm Dicke hergestellt werden. Abbildung 4.10 b/c zeigen einen gesinterten Glasquader mit einer Kantenlänge von 1,1 cm.



**Abbildung 4.10:** Erhöhung des Füllgrades durch Verwendung größerer Nanopulver: a) Eine Münze abgeformt mit LiqGlass 1 mit einem Füllgrad von 40 vol% Aerosil OX50 und LiqGlass 3 mit einem Füllgrad von 58 vol% Zandosil. Durch die Erhöhung des Füllgrades konnte der lineare Schrumpf von 26,3 % auf 16,6 % gesenkt werden (Maßstab: 9 mm). b) Gesintertener Glasquader hergestellt aus LiqGlass 4 mit einer Kantenlänge von 1,1 cm. c) Aufsicht des gesinterten Glasquaders aus b) (Maßstab b/c: 5 mm). Abbildung b publiziert in [126].

## 4.4 Charakterisierung der Quarzgläser

Die Zusammensetzung der gesinterten Liquid Glass Proben wurden mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) untersucht. Die XPS-Messung wurde hierbei exemplarisch an einer im Vakuum gesinterten Probe durchgeführt, welche aus LiqGlass 9 mit einem Füllgrad von 37,5 vol% Aerosil OX50 hergestellt worden war. Hierbei handelt es sich um eine Probe, welche mittels Stereolithographie gedruckt worden war (siehe Kapitel 4.7.1). Abbildung 4.11 zeigt die XPS-Messung der gesinterten Probe und von kommerziellem Quarzglas. Es ist zu erkennen, dass die Zusammensetzung von gesintertem Liquid Glass nicht von kommerziellem Quarzglas zu unterscheiden ist. Es finden sich



**Abbildung 4.11:** XPS-Analyse von gesintertem LiqGlass 9 und kommerziell erhältlichem Quarzglas. Die Zusammensetzung der gesinterten Gläser ist nicht von kommerziellem Quarzglas zu unterscheiden. Die gesinterten Proben bestehen aus reinem Siliziumdioxid. b-d) Feinabstimmung der in a) markierten Elementarlinien. Abbildung publiziert in [127].

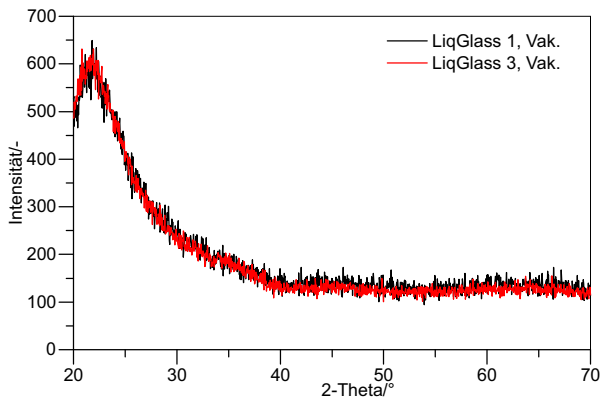
im XPS-Spektrum des gesinterten Liquid Glass keine zusätzlichen Peaks die auf eine Kontamination des Glases durch einen unvollständig entfernten Binder hinweisen. Das gesinterte Liquid Glass besteht aus reinem  $\text{SiO}_2$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Messungen durchgeführt um zu zeigen, dass die gesinterten Liquid Glass Proben im Hinblick auf ihre physikalischen und chemischen Materialeigenschaften nicht von kommerziellem Quarzglas zu unterscheiden sind. Hierbei wurden sowohl gesinterte Gläser untersucht, welche aus Aerosil OX50 Pulvern (LiqGlass 1, Füllgrad: 40 vol%), als auch aus den größeren Zandosil Pulvern (LiqGlass 3, Füllgrad: 58 vol%) hergestellt wurden.

Mit Hilfe von XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass es während des Sinterns der beiden Pulversorten bei den verwendeten Heizprotokollen (siehe Kapitel 4.2 und 4.3, maximale Sintertemperatur/Heizrate/Haltezeit:  $1300^\circ\text{C}$ ;  $3\text{ K/min}$ ; 2 h) zu keiner Devitrifikation der Gläser kommt. Die gesinterten Liquid Glass Proben sind amorph (siehe Abbildung 4.12). Die Ausbildung kristalliner  $\text{SiO}_2$ -Strukturen wären im XRD-Spektrum in Form von Peaks sichtbar. Beispielsweise wäre die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation Cristobalit von  $\text{SiO}_2$  als Peak bei  $22^\circ$  detektierbar [128]. Das Intensitätsmaximum bei  $21,8^\circ$  ist auf die diffuse Streuung (sogenannter „Halo“) der Röntgenstrahlung zurückzuführen [129].

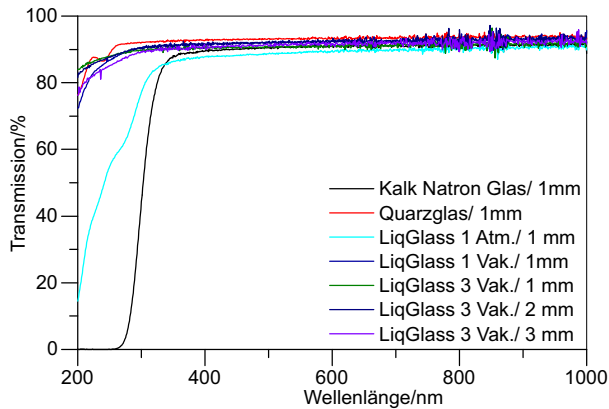
Die optische Transparenz der gesinterten LiqGlass 1 und LiqGlass 3 Proben wurde mit kommerziell erhältlichem Quarzglas und Kalknatronglas verglichen. LiqGlass 1 Braunlinge wurden sowohl unter atmosphärischen Bedingungen als auch unter Vakuum gesintert und die optische Transmission der Proben (Dicke: 1 mm) untersucht. In Abbildung 4.13 ist zu sehen, dass bereits LiqGlass 1 Proben, welche unter atmosphärischen Bedingungen gesintert wurden, im Wellenlängenbereich zwischen 200-300 nm eine höhere Transparenz als kommerzielles Kalknatronglas aufweisen. Die sinkende Transparenz der unter atmosphärischen Bedingungen gesinterten LiqGlass 1 Proben, unterhalb von 300 nm kann durch eingeschlossene Luft im Glas erklärt werden [42]. Allerdings führte das Sintern unter atmosphä-





**Abbildung 4.12:** XRD-Spektrum der für 2 h bei 1300 °C gesinterten LiqGlass 1 und LiqGlass 3 Proben. Die Spektren zeigen, dass es während des Sintern zu keiner Devitrifikation kommt. Kristallstrukturen wären im XRD-Spektrum in Form von Peaks sichtbar, beispielsweise Cristobalit bei 22°. LiqGlass 1 Spektrum publiziert in [118]. LiqGlass 3 Spektrum publiziert in [126].

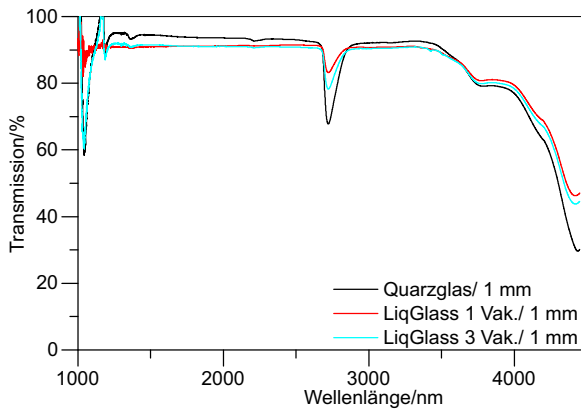
rischen Bedingungen ab einer Dicke von ungefähr 0,7 mm aufgrund der eingeschlossenen Luft zu partiell nicht gesinterten Bereichen. Eine deutliche Verbesserung der Transparenz im UV-Bereich konnte durch Sintern unter Vakuum (Druck:  $5 \times 10^{-2}$  mPa) erzielt werden [130]. Die gesinterten LiqGlass 1 Proben zeigten im Wellenlängenbereich zwischen 300-1000 nm eine Transmission größer 91 % und eine Transmission von 72 % im UV-Bereich bei einer Wellenlänge von 200 nm. Eine Verbesserung der optischen Transmission konnte durch das Sintern der mit Zandosil gefüllten LiqGlass 3 Proben erzielt werden. Proben mit 1 mm Dicke zeigten eine optische Transmission größer 92 % im Wellenlängenbereich zwischen 300-1000 nm und eine Transmission von 84 % im UV-Bereich bei einer Wellenlänge von 200 nm. Selbst bei einer Dicke von 3 mm zeigten die Proben eine Transmission größer 90 % im Wellenlängenbereich zwischen 300-400 nm und eine Transmission von 77 % bei 200 nm. Die Erhöhung der Transmission im UV-Bereich beim Sintern der größeren Zandosil Pulver (LiqGlass 3)



**Abbildung 4.13:** Vergleich der UV/VIS-Transmissionsspektren unter Vakuum und atmosphärischen Bedingungen gesinterter LiqGlass 1 Proben, unter Vakuum gesinterter LiqGlass 3 Proben mit zunehmender Dicke und kommerziellem Kalknatron- und Quarzglas. Die optische Transmission der unter Vakuum gesinteren Proben ist von kommerziellem Quarzglas nahezu nicht zu unterscheiden. Die unter atmosphärischen Bedingungen gesinteren LiqGlass 1 Proben weisen einen Abfall in der Transmission bei Wellenlängen kleiner 300 nm auf. Dieser Abfall kann auf eingeschlossene Luft im Glas zurückgeführt werden. Spektrum von gesintertem LiqGlass 1 und kommerziellem Kalknatron- und Quarzglas publiziert in [118]. LiqGlass 3 Spektren publiziert in [126].

im Vergleich zu den Aerosil OX50 (LiqGlass 1) Pulvern kann auf die höherer Reinheit der Zandosilpulver mit einem  $\text{SiO}_2$ -Anteil von  $>99,99\%$  im Vergleich zu den Aerosil OX50 Pulvern mit einer Reinheit von  $\geq 99,80\%$  zurückgeführt werden.

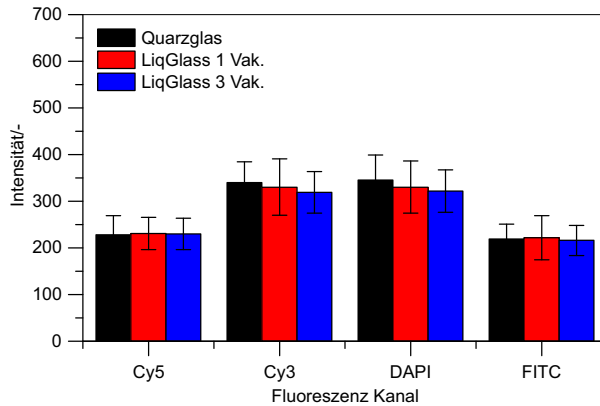
Abbildung 4.14 zeigt die Transmission der gesinteren Gläser und von kommerziellem Quarzglas im infraroten Wellenlängenbereich zwischen 1000-4500 nm. Die gesinteren Gläser zeigten beide die für Quarzglas typische Transmission größer 90 % im Wellenlängenbereich zwischen 1000-3400 nm mit Ausnahme der für Quarzglas zu erwartenden dämpfenden Schwingungsbande bei 2700 nm, welche auf restliche Silanolgruppen zurückgeführt werden kann [131]. Eine weitere Erhöhung der Transmission wie sie



**Abbildung 4.14:** Vergleich der IR-Transmissionsspektren von gesintertem LiqGlass 1, LiqGlass 3 und kommerziellem Quarzglas. Unter Vakuum gesinterte Liquid Glass Proben zeigen die für Quarzglas typische Transmission größer 90 % zwischen 1000 und 3400 nm und die auf restliche Silanolgruppen zurückzuführende Schwingungsbande bei einer Wellenlänge von 2700 nm. Spektrum von LiqGlass 1 und kommerziellem Quarzglas publiziert in [127]. LiqGlass 3 Spektrum publiziert in [126].

beispielsweise bei der Herstellung von optischen Lichtwellenleitern benötigt wird, kann durch Sintern in einer chlorhaltigen Atmosphäre (meist Helium/Chlorgas) erreicht werden. Hierbei kann die Transmission im IR- und UV/VIS-Bereich durch Reduktion der Silanolgruppendichte und verunreinigender Übergangselemente weiter erhöht werden [38, 132].

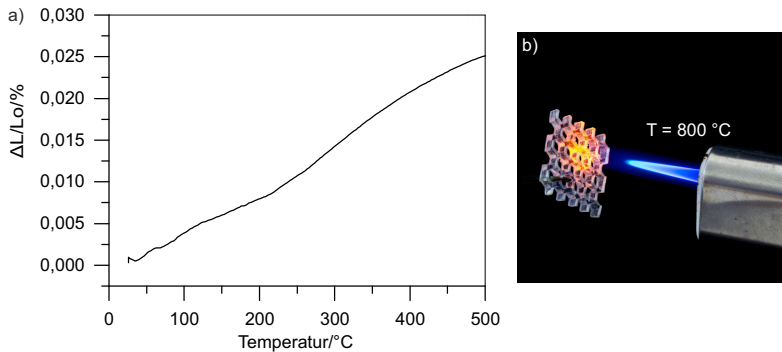
Die Autofluoreszenz der unter Vakuum gesinterten Liquid Glass Proben und von kommerziellem Quarzglas wurde mit einem inversen Fluoreszenzmikroskop charakterisiert. Abbildung 4.15 zeigt die Autofluoreszenz von kommerziellem Quarzglas und von unter Vakuum gesintertem LiqGlass 1 und LiqGlass 3 bei einer Belichtungszeit von 130 ms auf den Fluoreszenzkanälen Cy5, Cy3, FITC und DAPI. Die gesinterten Gläser zeigten auf allen vier Fluoreszenzkanälen dieselbe niedrige Autofluoreszenz wie kommerzielles Quarzglas. Des Weiteren wurden die mechanischen Eigenschaften von gesintertem Liquid Glass mit kommerziellem Quarzglas verglichen.



**Abbildung 4.15:** Vergleich der Fluoreszenzintensität von gesintertem Liquid Glass und kommerziellem Quarzglas. Unter Vakuum gesinterte LiqGlass 1 und LiqGlass 3 Proben zeigten dieselbe niedrige Autofluoreszenz wie kommerzielles Quarzglas auf den Fluoreszenzkanälen Cy5, Cy3, FITC und DAPI (3 Messungen, Anregung: 130 ms).

Die Vickershärte der gesinterten Liquid Glass Proben lag bei LiqGlass 1 bei  $798,66 \pm 39,27$  HV und entspricht im Rahmen des Messfehlers der Vickershärte von kommerziellem Quarzglas mit einer Härte von  $798,63 \pm 76,67$  HV (je 20 Messungen). Die Vickershärte von gesintertem LiqGlass 3 Proben lag mit  $980 \pm 44$  HV (15 Messungen) sogar leicht oberhalb von kommerziellem Quarzglas. Die biaxiale Biegefestigkeit der gesinterten Liquid Glass Proben lag bei LiqGlass 1 bei  $110,3 \pm 20$  MPa und bei LiqGlass 3 bei  $115 \pm 22$  MPa. Die biaxiale Biegefestigkeit der gesinterten Liquid Glass Proben war damit sogar höher als bei kommerziellem Quarzglas mit  $93,7 \pm 35$  MPa (je 3 Messungen).

Die gesinterten Liquid Glass Proben verfügen zudem über die für Quarzglas typische thermische Ausdehnung. Abbildung 4.16 a zeigt die Dilatometermessung der gesinterten LiqGlass 1 Probe. Die Probe zeigte im Temperaturbereich zwischen 30-500 °C einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha_{30-500} = 0,52 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ . Die gesinterten Liquid Glass



**Abbildung 4.16:** Thermische Ausdehnung von gesintertem LiqGlass 1: a) Dilatometermessung von gesintertem LiqGlass 1. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von gesinterten LiqGlass 1 Proben betrug  $\alpha_{30-500} = 0,52 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ . b) Aufgrund der niedrigen thermischen Ausdehnung der gesinterten Gläser, zeigten die Proben eine hohe thermische Schockfestigkeit. Die mittels SL gedruckte Honigwabenstruktur aus Abbildung 4.31 (siehe Kapitel 4.7.1) in einer Flamme mit einer Temperatur von 800 °C. Abbildung b publiziert in [127].

Proben sind damit im Hinblick auf ihre thermische Ausdehnung vergleichbar mit kommerziellem Quarzglas. In der Literatur werden für Quarzglas in diesem Temperaturbereich thermische Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha_{30-500} = 0,57 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$  genannt [133, 134]. Die niedrige thermische Ausdehnung spiegelte sich auch in der thermischen Schockresistenz der gesinterten Gläser wider. Abbildung 4.16 b zeigt die mittels SL hergestellte Honigwabenstruktur (siehe Kapitel 4.7.1) in einer Flamme mit einer Temperatur von ungefähr 800 °C. Die gedruckte Glasstruktur hielt selbst einem mehrfachen Schock in der Flamme ohne Beschädigung stand.

Wasser wies auf den gesinterten und mit Aceton und 2-Propanol gereinigten Liquid Glass Oberflächen einen Kontaktwinkel von  $40 \pm 1^{\circ}$  (LiqGlass 1) und  $36 \pm 1^{\circ}$  (LiqGlass 3, je 3 Messungen) auf. Diese Werte sind vergleichbar mit dem Kontaktwinkel von Wasser auf kommerziellem Quarzglas von  $40 \pm 1^{\circ}$ . Die Oberflächenenergie der gesinterten Liquid Glass Proben ist zudem kaum von kommerziellem Quarzglas zu unterscheiden. Die Ober-

flächenenergie bei gesintertem LiqGlass 1 betrug  $59,42 \pm 0,52 \text{ mN/m}$  und bei LiqGlass 3 bei  $60,19 \pm 0,76 \text{ mN/m}$  (je 3 Messungen, bestimmt gemäß OWRK-Methode). Bei kommerziellem Quarzglas wurde eine Oberflächenenergie von  $60,41 \pm 0,14 \text{ mN/m}$  (3 Messungen) gemessen.

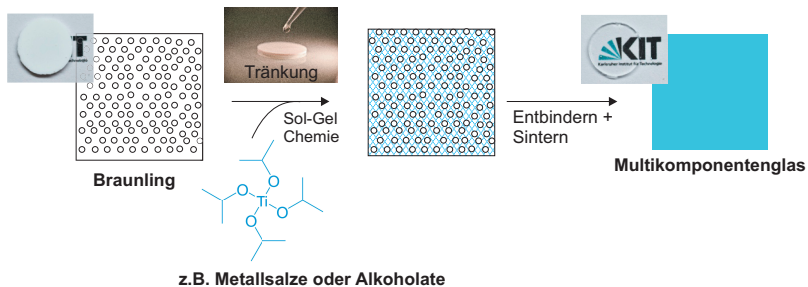
Die gesinterten Gläser zeigten zudem die für Quarzglas typische chemische Resistenz. Hierfür wurden die gesinterten LiqGlass 1 und LiqGlass 3 in die folgenden Lösungsmittel eingelegt: 2-Propanol, Aceton, Tetrahydrofuran (THF), Dichlormethan (DCM), Chloroform, Cyclohexan, *n*-Hexan und Toluol sowie in Natronlauge (1 M), Ammoniaklösung (25 % in Wasser) und Salzsäure (37 % in Wasser). Nach 7 Tagen konnte bei den gesinterten Liquid Glass Proben keine Massenänderung oder Trübung der Gläser festgestellt werden. Eine Zusammenfassung der Materialeigenschaften der unter Vakuum gesinterten LiqGlass 1 und LiqGlass 3 Proben und von kommerziellem Quarzglas findet sich in Tabelle 4.2.

**Tabelle 4.2:** Zusammenfassung der Eigenschaften von unter Vakuum gesintertem Liquid Glass im Vergleich zu kommerziellem Quarzglas.

Eigenschaften	gesint. LiqGlass 1	gesint. LiqGlass 3	Quarzglas
<b>Oberfläche</b>			
Kontaktwinkel Wasser [°]	40±1	36±1	40±1
Oberflächenenergie [mN/m]	59,42±0,52	60,19±0,76	60,41±0,14
<b>Mechanische Eigenschaften</b>			
Vickershärte [HV]	798±39	980±44	798±76
Biaxiale Biegefestigkeit [MPa]	110±20	115±22	94±35
Therm. Ausdehn. $\alpha_{30-500 \text{ °C}}$ [1/K]	$0,52 \times 10^{-6}$	-	$0,57 \times 10^{-6}$
<b>Optische Eigenschaften</b>			
UV-Trans. (200 nm) [%]	72	84	76
VIS-Trans. (300-1000 nm) [%]	> 90	> 92	> 90
IR-Trans. (1000-3400 nm) [%]	> 90	> 90	> 92

## 4.5 Herstellung von Mehrkomponentengläsern

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die optischen Eigenschaften und die Sintertemperatur der gesinterten Liquid Glass Gläser durch das Einbringen weiterer Substanzen in das Glasnetzwerk verändert und auf diese Weise transparente Mehrkomponentengläser hergestellt werden können. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 4.17 dargestellt. Das Einbringen weiterer Komponenten in das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk erfolgte durch Tränkung der nanoporösen Braunlinge. Anschließend wurde die zusätzlich eingebrachte Organik in einem weiteren Entbinderungsschritt entfernt und der modifizierte Braunling zu einem transparenten Mehrkomponentenglas gesintert. In dieser Arbeit wurde so die Herstellung von farbigen Gläsern durch das Einbringen von alkoholischen Metallsalzlösungen und die Änderung des Brechungsindex und der Sintertemperatur durch das Einbringen von Metallalkoholaten mittels Sol-Gel-Chemie erreicht.



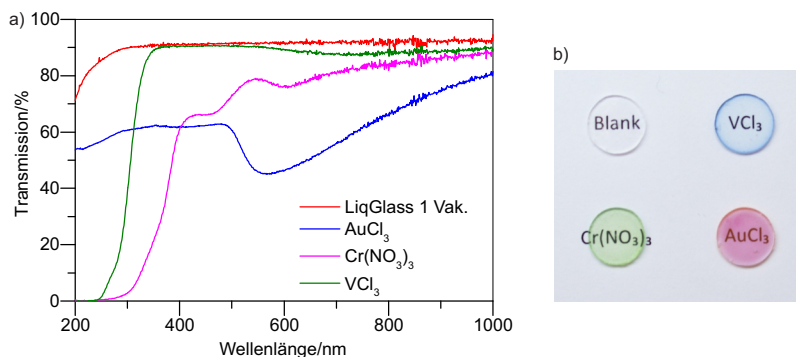
**Abbildung 4.17:** Prinzip der Herstellung von Mehrkomponentengläsern. Die poröse Struktur des Braunlings erlaubt das Einbringen weiterer Substanzen zur Modifikation der finalen Glaseigenschaften z.B. Herstellung von Farbgas durch das Einbringen von Metallsalzen oder die Änderung des Brechungsindex und der Sintertemperatur durch das Einbringen von Metallalkoholaten mittels Sol-Gel-Chemie. Zusätzlich eingebrachte Organik wird in einem weiteren Entbinderungsschritt entfernt. Der modifizierte Braunling wird anschließend in einem finalen Sinterprozess zu einem transparenten Mehrkomponentenglas gesintert.

### 4.5.1 Einbringung von Metallsalzen

Über das Einbringen alkoholischer Metallsalzlösungen in den Braunling konnten farbige Mehrkomponentengläser hergestellt werden. Dieses Verfahren ermöglicht beispielsweise die Herstellung optischer Farbglasfilter. Hierfür kamen Braunlinge mit einem Füllgrad von 40 vol% Aerosil OX50 (LiqGlass 1) zum Einsatz. Es wurden 0,1 m% Gold(III)chlorid ( $\text{AuCl}_3$ ), 0,5 m% Vanadium(III)chlorid ( $\text{VCl}_3$ ) und 0,5 m% Chrom(III)nitrat ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) jeweils in Ethanol gelöst. Ethanol wurde als Lösungsmittel gewählt, da es über eine geringe Oberflächenspannung von  $22,5 \text{ mN/m}$  verfügt und damit die Gefahr einer Beschädigung des Braunlings während der Trocknung der Proben gering gehalten wird [135]. Die Braunlinge wurden für 30 min in die Metallsalzlösungen eingelegt. Anschließend wurden die Proben mit Ethanol abgespült um Salzablagerungen an den Oberflächen zu entfernen. Salzablagerungen führten zur Kristallisation an den Oberflächen der Gläser im finalen Sinterschritt. Die Proben wurden anschließend für 30 min bei  $50^\circ\text{C}$  getrocknet und bei  $1300^\circ\text{C}$  unter Vakuum gesintert. Hierbei konnte das gleiche Sinterprotokoll verwendet werden, welches zum Sintern der unmodifizierten Gläser verwendet wurde (SP01, siehe Abbildung 4.6). Beim Sintern der mit  $\text{VCl}_3$  getränkten Proben wurde der Ofen vorab mit Stickstoff geflutet (SP02).

Abbildung 4.18 zeigt die gefärbten Gläser und die zugehörigen UV/VIS-Transmissionsspektren.  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  führte zu einer ionischen Grünfärbung der gesinterten Gläser. Die Einbringung von  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  führte zu einer starken UV-Absorption unterhalb von  $420 \text{ nm}$  und zu einer lokalen Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von  $600 \text{ nm}$ . Die Absorptionsbande bei  $600 \text{ nm}$  wird in der Literatur als Grund für die Grünfärbung der Gläser angegeben [136].  $\text{VCl}_3$  führte zu einer ionischen Blaufärbung [136]. Diese spiegelt sich in der um 3 % niedrigeren optischen Transmission der Gläser von 87 % im Wellenlängenbereich zwischen  $550\text{-}1000 \text{ nm}$  wider [136]. Durch Einbringen von  $\text{AuCl}_3$  konnten Goldnanopartikel in den Poren des Braunling



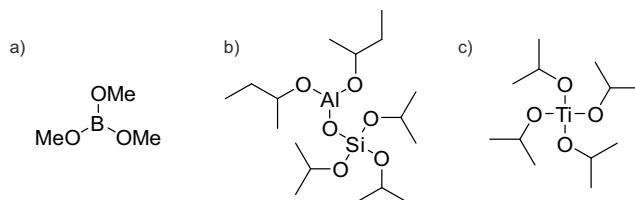


**Abbildung 4.18:** Herstellung von farbigen Mehrkomponentengläsern. Durch Einbringen von in Ethanol gelösten Metallsalzen in den Braunling und anschließendem Sintern kann das Glas gefärbt werden. a) UV/VIS Transmissionsspektrum der modifizierten Gläser im Vergleich zu gesintertem LiqGlass 1. Probendicke: 1 mm. b) Tränken in Vanadium(III)chloridlösung ( $\text{VCl}_3$ , 0,5 m%) führte zu einer ionischen Blaufärbung. Tränken in Chrom(III)nitratlösung ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , 0,5 m%) führte zu einer ionischen Grünfärbung. Durch Einbringen von Gold(III)chloridlösung ( $\text{AuCl}_3$ , 0,1 m%) konnten in den Poren des Braunlings Goldnanopartikel ausgefällt werden. Diese führten zu einer kolloidalen Rotfärbung der Gläser. Abbildung publiziert in [127].

ausgefällt werden. Diese führten zu einer kolloidalen Rotfärbung der gesinterten Gläser und wiesen die für diese Gläser typische Absorptionsbande bei 560 nm auf [137].

## 4.5.2 Einbringung von Metallalkoholaten

In dieser Arbeit wurde zudem untersucht, ob Aluminium(III)oxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zur Veränderung des Brechungsindex und Bor(III)oxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) zur Senkung der Sintertemperatur in das Glasnetzwerk eingebracht werden können. Des Weiteren wurden erste Ansätze zur Einbringung von Titan(IV)oxid ( $\text{TiO}_2$ ) in das Glasnetzwerk untersucht. Titansilikatgläser sind technisch vor allem aufgrund ihres hohen Brechungsindex und ihrer niedrigen thermischen Ausdehnung (engl. sogenannte *ultra low thermal expansion glass*-



**Abbildung 4.19:** Strukturformeln der eingebrachten Metallalkoholate: a) Trimethylborat diente zur Einbringung von  $B_2O_3$  und dadurch zur Reduktion der Sintertemperatur. b) Di-sec-butoxyaluminumoxytriethoxysilan diente zur Einbringung von  $Al_2O_3$  und damit zur Erhöhung des Brechungsindex. c) Titanisopropoxid diente der Einbringung von  $TiO_2$  und kann zur Senkung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet werden.

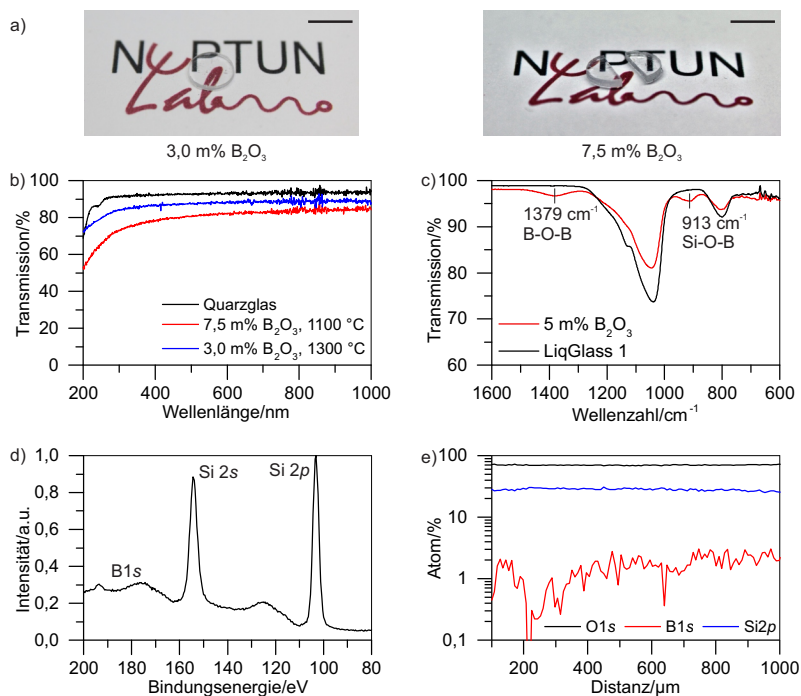
ses, ULE-Gläser) von besonderer Bedeutung [138]. Hierzu wurden Sol-Gel-Ansätze entwickelt, um geeignete Metallalkoholate in das Netzwerk des Braunlings zu integrieren<sup>1</sup>.  $B_2O_3$  wurde mit Hilfe von Trimethylborat (TMB),  $Al_2O_3$  mit Hilfe von Di-sec-butoxyaluminumoxytriethoxysilan (BALS) und  $TiO_2$  mit Hilfe von Tetraisopropylorthotitanat (TIPT) in das Glasnetzwerk eingebracht (siehe Abbildung 4.19). Diese Metallalkoholate verfügen über eine hohe Hydrolyserate, wodurch diese bei Kontakt mit Wasser schlagartig als entsprechenden Oxide ausfallen [39]. Dies führte oftmals zu einer Beschädigung der getränkten Braunlinge. Um ein zu schnelles Ausfallen der Metallalkoholate in die entsprechende Oxide zu verhindern, musste die hohe Hydrolyserate der Metallalkoholate reduziert werden. Hierzu wurde ein Verfahren von Yoldas adaptiert, wobei die Anbindung der Metallalkoholate an ein teilweise hydrolysiertes TEOS-Molekül erfolgt [140]. Die Vorschrift zur Herstellung der Sol-Gel-Ansätze (im Folgenden Sol A bis Sol C genannt) findet sich in Kapitel 8.2.3. Wenn nicht anders angegeben, wurden für diese Versuche entbinderte Braunlinge mit einem Füllgrad von 40 vol% Aerosil OX50 (LiqGlass 1) verwendet. Die Braunlinge wurden mit dem entsprechenden Sol getränkt. Anschließend erfolgte die Polykon-

<sup>1</sup> Die Entwicklung der Sol-Gel-Ansätze erfolgte in einer betreuten studentischen Masterarbeit [139].

densation durch das Bedampfen der Proben für 24 h in einem Exsikkator mit Ammoniak (25 % in Wasser). Nach erfolgter Polykondensation wurden die organischen Reste in einem zweiten Entbinderungsschritt bei einer Temperatur von 600 °C entfernt. Die Proben wurden hierbei mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Entbinderungsprotokoll (EP01) entbindert. Nach erfolgter thermischer Entbinderung konnten die Braunlinge optional erneut getränkt werden um eine höhere Konzentrationen der Metalloxide zu erreichen. Die Tränkung und anschließende Entbinderung der Proben konnte bis zu dreimal wiederholt werden. Bei weiteren Tränkungen ließen sich die Braunlinge aufgrund der aufgefüllten Poren nur noch schwer kapillar mit den entwickelten Sol-Gel-Mischungen tränken. Die verwendeten Sinterprotokolle sind in Tabelle 8.3 in Kapitel 8.2.6 aufgeführt.

### **Einbringung von Boroxid**

Sol A diente der Einbringung von  $B_2O_3$  in das Glasnetzwerk. Durch dreifache Tränkung und anschließendes Entbindern konnte ein  $B_2O_3$ -Massenanteil von bis zu 7,5 m% erreicht werden. Diese Proben konnten unter Vakuum bei einem Druck von  $5 \times 10^{-2}$  mbar bereits bei einer Temperatur von 1100 °C und einer Haltezeit von 3 h (SP03) zu einem transparenten Borosilikatglas gesintert werden (siehe Abbildung 4.20 a). Durch die Einbringung von  $B_2O_3$  konnte die Sintertemperatur gegenüber den klassischen Liquid Glass Proben somit um 200 °C gesenkt werden. In Abbildung 4.20 b ist das UV/VIS-Transmissionsspektrum des gesinterten Borosilikatglases zu sehen. Die mit 7,5 m%  $B_2O_3$  gedopten Gläser wiesen im Wellenlängenbereich zwischen 400-1000 nm eine optische Transmission von etwa 78 % auf. Im Vergleich dazu wies ein mit 3 m% gedoptes Borosilikatglas in diesem Wellenlängenbereich eine höhere Transmission von etwa 86 % auf. Diese Gläser konnten jedoch erst bei einer Temperatur von 1300 °C zu einem transparenten Glas gesintert werden. Der Grund für die sinkende Transmission der gedopten Gläser wird vor allem in den durch die mehrfache Sol-Gel-Tränkung hervorgerufenen rauerer Oberflächen vermutet.



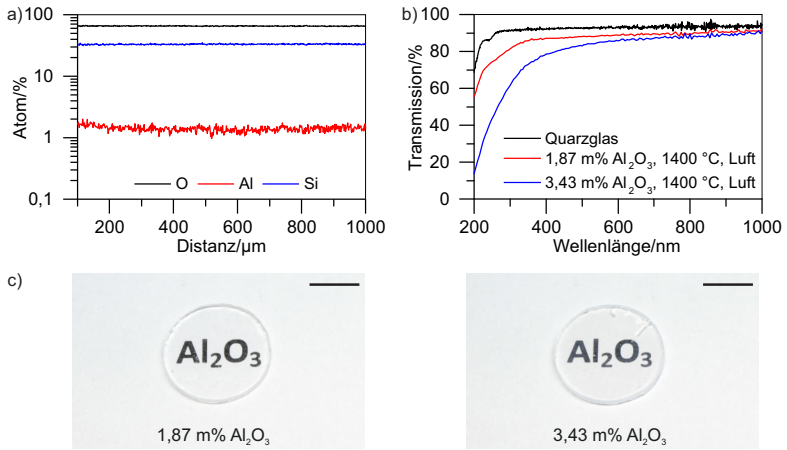
**Abbildung 4.20:** Charakterisierung der gesinterten Borosilikatgläser: a) Gesintertes Glas mit einem  $B_2O_3$ -Anteil von 3,0 m% (Einfachtränkung) und 7,5 m% (Dreifachtränkung). Der mit 7,5 m%  $B_2O_3$  getränkte Braunling konnte bereits bei einer Temperatur von 1100 °C, einem Druck von  $5 \times 10^{-2}$  mbar und einer Haltezeit von 3 h zu einem transparenten Glas gesintert werden (Maßstab: 0,6 cm). b) UV/VIS-Transmissionsspektrum der gesinterten Borosilikatgläser und von kommerziellem Quarzglas (Probendicke: 1 mm). c) FTIR-ATR-Messung einer mit 5 m%  $B_2O_3$  gefüllten Borosilikatglasprobe im Vergleich zu einer ungefüllten gesinterten LiqGlass 1 Probe. Die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1379  $cm^{-1}$  liegt im Bereich der B-O-B-Streckschwingung. Die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 913  $cm^{-1}$  ist auf die Si-O-B-Streckschwingung zurückzuführen. d) XPS-Messung der Borosilikatglasprobe mit einem Anteil von 7,5 m%  $B_2O_3$ . Bei einer Bindungsenergie von 193,7 eV liegt der Peak der B 1s-Linie. e) XPS-Linienscan entlang der Höhe des Borosilikatglas aus d). Die Borkonzentration lag im Mittel bei  $1,56 \pm 0,74$  At. % (Mittelwert und Standardabweichung über die Distanz). Die Schwankungen können auf die geringe Konzentration des Bor im Glas zurückgeführt werden. Abbildung a, b und c aus [139].

Die erfolgreiche Einbringung von Bor in das  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk konnte mit Hilfe von XPS und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) in der Konfiguration der abgeschwächten Totalreflexion (engl. *attenuated total reflection*, ATR) nachgewiesen werden. In Abbildung 4.20 c ist das Infrarotspektrum einer gesinterten LiqGlass 1 Probe und einem mit 5 m%  $\text{B}_2\text{O}_3$  gefüllten Borosilikatglas dargestellt. Das Borosilikatglas wies im Vergleich zur gesinterten LiqGlass 1 Probe zwei weitere Absorptionsbanden bei einer Wellenzahl von  $1379\text{ cm}^{-1}$  und bei  $913\text{ cm}^{-1}$  auf. Der Peak bei  $1379\text{ cm}^{-1}$  wird auf die B-O-B-Streckschwingung zurückgeführt, die laut Literatur in einem Bereich zwischen  $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  liegt [141–143]. Die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von  $913\text{ cm}^{-1}$  ist auf die Si-O-B-Streckschwingung zurückzuführen, die laut Literatur im Bereich zwischen  $909\text{--}930\text{ cm}^{-1}$  liegt [142, 144].

In Abbildung 4.20 d ist die XPS-Messung eines gesinterten Borosilikatglases mit einem  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Anteil von 7,5 m% dargestellt. Bei einer Bindungsenergie von 193,7 eV findet sich verglichen mit Quarzglas ein weiterer Peak. Dieser entspricht der Bindungsenergie der Elektronen im B1s-Orbital [145]. In Abbildung 4.20 e ist ein XPS-Linienscan derselben Probe dargestellt. Die Glasprobe wurde gebrochen und die Zusammensetzung über die Höhe der Probe analysiert. Das Borosilikatglas enthielt einen mittleren Boranteil von  $1,56 \pm 0,74\text{ At.}\%$  (Mittelwert und Standardabweichung über die Distanz). Es ist zu erkennen, dass die  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Komponente starke Schwankungen aufwies. Diese Schwankungen können auf die geringe Konzentration des Bor im Glas zurückgeführt werden. Die Nachweisgrenze von Bor liegt laut Literatur bei ungefähr 2 At.% [146].

### **Einbringung von Aluminiumoxid**

Sol B wurde zur Einbringung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in das Glasnetzwerk verwendet. Die erfolgreiche Einbringung von Aluminium in das Glasnetzwerk konnte an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX)



**Abbildung 4.21:** Charakterisierung der gesinterten Aluminiumsilikatgläser: a) REM-EDX-Messung entlang der Höhe an einer Bruchkante eines gesinterten Aluminiumsilikatglases. Der LiqGlass 1 Braunling wurde vor dem Sintern einmal mit Sol B getränkt. Die gesinterte Probe enthält im Mittel über die Höhe einen Aluminiumanteil von  $1,41 \pm 0,14$  At.% (Mittelwert und Standardabweichung über die Distanz). b) UV/VIS-Transmissionsspektrum von gesinterten Aluminiumsilikatgläsern mit einem Massenanteil von 1,87 m% (Einfachtränkung) und 3,43 m% (Zweifachtränkung) und kommerziellem Quarzglas. Probendicke: 1 mm. c) Gesinterte Aluminiumsilikatgläser mit einer Dicke von 1 mm (Maßstab: 0,5 cm).

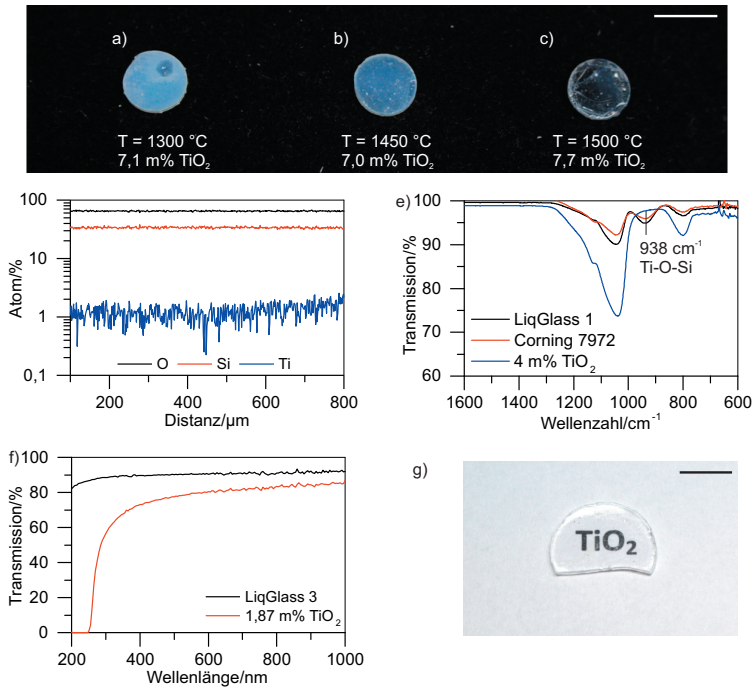
nachgewiesen werden. In Abbildung 4.21 a ist die REM-EDX-Messung entlang einer Bruchkante eines einmal mit Sol B getränkten und gesinterten Glases dargestellt. Die Probe enthielt einen mittleren Aluminiumanteil von  $1,41 \pm 0,14$  At.% (Mittelwert und Standardabweichung über die Distanz). Für die Messung des Brechungsindex mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers mussten Proben mit einem Durchmesser von ungefähr 1 cm hergestellt werden. Die mit 40 vol% gefüllten Braunlinge erlaubten jedoch lediglich die Herstellung dünner Proben mit einer Dicke von 1 mm und einem Durchmesser von 6 mm. Größere Proben führten nach erfolgter Polykondensation der Sol-Gel-Ansätze zu Rissen oder zum Bruch der Probe. Größere Multikomponentengläser konnten durch Verwendung der höher gefüllten LiqGlass 3

(58 vol% Zandosil) Braunlinge hergestellt werden. Die getränkten Gläser wurden nach erfolgter Entbinderung unter Luft bei einer Temperatur von 1400 °C (SP04) gesintert. Die unmodifizierten gesinterten LiqGlass 3 Gläser wiesen einen Brechungsindex von  $n_{D20} = 1,455 \pm 0,001$  (5 Messungen) auf. Durch Einbringung von 1,87 m%  $Al_2O_3$  konnte der Brechungsindex um 0,005 auf  $n_{D20} = 1,460 \pm 0,001$  (5 Messungen) erhöht werden. Durch eine doppelte Tränkung mit Sol B und die Einbringung von 3,43 m%  $Al_2O_3$  konnte der Brechungsindex um 0,011 auf  $n_{D20} = 1,46626 \pm 0,001$  (5 Messungen) erhöht werden.

In Abbildung 4.21 b ist das UV/VIS-Transmissionsspektrum der gesinterten Aluminiumsilikatgläser mit einem Massenanteil von 1,87 m% (Einfachtränkung) und 3,43 m%  $Al_2O_3$  (Zweifachtränkung) und einer kommerziellen Quarzglasprobe dargestellt. Die mit 1,87 m%  $Al_2O_3$  gefüllten Proben wiesen eine Transmission größer 87 % im Wellenlängenbereich zwischen 400-500 nm auf. Die mit 3,43 m%  $Al_2O_3$  gefüllten Gläser wiesen ab einer Wellenlänge von 500 nm eine sinkende Transparenz auf. Ein Grund für die Reduktion der optischen Transmission in diesem Bereich wird in der zunehmenden Rauheit der mehrfachgetränkten Proben vermutet.

### Einbringung von Titandioxid

$TiO_2$  wurde mit Hilfe von Sol C in das  $SiO_2$ -Netzwerk integriert. Die Proben konnten hierbei jedoch nicht mehr bei 1300 °C zu einem transparenten Glas gesintert werden. In Abbildung 4.22 a ist eine Probe mit einem Füllgrad von 7,1 m%  $TiO_2$  dargestellt, welche unter Luft bei einer Temperatur von 1300 °C (SP05) gesintert wurde. Die Proben wiesen mit steigendem  $TiO_2$ -Gehalt eine zunehmende starke Blaufärbung auf. Diese Verfärbung wurde von Deng *et al.* bei der Herstellung von Titansilikatglas mit Hilfe kolloidaler Gele beschrieben und wurde auf die Ausbildung von  $TiO_2$ -Kristallen (Anatas) im Glasnetzwerk zurückgeführt [147]. Die Autoren zeigten des Weiteren, dass sich diese Anatas-Kristalle in einem Temperaturbereich zwischen 1450-1500 °C in der amorphen Siliziumdioxidmatrix lösen lassen.



**Abbildung 4.22:** Charakterisierung der gesinterten Titansilikatgläser: a/b/c) Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallisation der gesinterten Titansilikatgläser mit einem  $\text{TiO}_2$ -Anteil größer 7 m% (Maßstab: 0,6 cm). a) Titansilikatglas gesintert unter Vakuum bei einer Temperatur von 1300 °C zeigte eine Blaufärbung. Diese ist auf Anatas-Kristalle im Glas zurückzuführen. b) Titansilikatglas, welches bei einer Temperatur von 1450 °C gesintert wurde, zeigte eine schwächere Blaufärbung. c) Titansilikatglas, welches bei 1500 °C gesintert wurde, war transparent. Lediglich am Rand war ein Blauschimmer zu erkennen. d) REM-EDX-Messung einer gesinterten Titansilikatglasprobe mit einem mittleren Titananteil von  $1,25 \pm 0,38$  At. % (Mittelwert und Standardabweichung über die Distanz). e) FTIR-ATR-Messung einer mit 4 m% gefüllten Titansilikatglasprobe im Vergleich zu einer Corning 7972 Referenzprobe und einer ungefüllten gesinterten LiqGlass 1 Probe. Der Peak bei einer Wellenzahl von  $938 \text{ cm}^{-1}$  kann auf die Ti-O-Si-Streckschwingung zurückgeführt werden. f) UV/VIS-Transmissionsspektrum eines gesinterten Titansilikatglases mit einem  $\text{TiO}_2$ -Anteil von 1,87 m% und gesintertem LiqGlass 3. Probendicke: 1 mm. g) Aufnahme des Titansilikatglases aus f). (Maßstab: 0,5 cm). Abbildung a-c und e aus [139].



In Abbildung 4.22 b ist eine gesinterte Titansilikatglasprobe mit einem Füllgrad von 7,0 m% dargestellt, welche unter Luft bei einer Temperatur von 1450 °C (SP06) gesintert wurde. Abbildung 4.22 c zeigt ein weiteres Titansilikatglas, welche bei einer Temperatur von 1500 °C unter Luft (SP07) gesintert wurde. Es ist zu erkennen, dass durch Erhöhung der Temperatur auf 1450 °C die Blaufärbung bereits reduziert werden konnte. Die Probe, welche bei 1500 °C gesintert wurde, war transparent. Lediglich am Rand war eine bläuliche Verfärbung zu beobachten. Um die Kristallisation der amorphen SiO<sub>2</sub>-Glasmatrix während dieser Temperschritte zu verhindern, mussten die Proben mit einer Heiz- und Kühlrate von 30-40 °C/min aufgeheizt und abgekühlt werden.

Abbildung 4.22 d zeigt die REM-EDX-Messung entlang der Bruchkante einer einmal mit Sol C getränkten und gesinterten Probe. Das Titansilikatglas wies einen mittleren Ti-Anteil der Probe von  $1,25 \pm 0,38$  At.% (Mittelwert und Standardabweichung über die Distanz) auf.

Des Weiteren wurden FTIR-ATR-Messungen an einer mit 4 m% TiO<sub>2</sub> gefüllten Probe, einem kommerziellen Titansilikatglas (Corning 7972) und einer ungefüllten und gesinterten LiqGlass 1 Probe durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 4.22 e dargestellt. Die gefüllte Probe und die kommerzielle Titansilikatglasprobe wiesen im Vergleich zur ungefüllten Probe einen weiteren Peak bei einer Wellenzahl von 938 cm<sup>-1</sup> auf. Dieser Peak kann auf die Ti-O-Si-Streckschwingung zurückgeführt werden. Diese liegt laut Literatur in einem Wellenzahlbereich zwischen 910-960 cm<sup>-1</sup> [148]. Hiermit konnte die erfolgreiche Synthese eines Titansilikatglases nachgewiesen werden. Wie bei den oben beschriebenen Aluminiumsilikatgläsern konnten bei Verwendung der LiqGlass 1 Braunlinge auch bei den Titansilikatgläsern nur Gläser mit einem Durchmesser von ungefähr 6 mm hergestellt werden. Größere Glasproben führten zum Bruch während des Kondensationsprozesses. Größere Proben konnten auch hier durch Verwendung der LiqGlass 3 Braunlinge erreicht werden. Abbildung 4.22 zeigt die UV/VIS-Transmissionsspektren eines mit 1,83 m% TiO<sub>2</sub> (Einfachtränkung

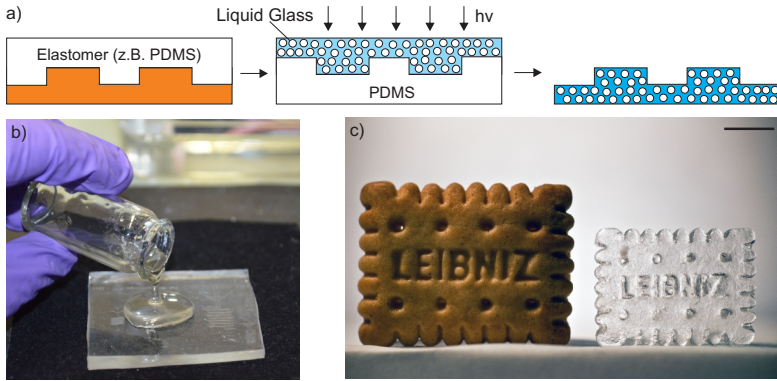
von LiqGlass 3 Braunling) gefüllten Titansilikatglases und einer gesinterten LiqGlass 3 Probe. Die mit 1,87 m%  $\text{TiO}_2$  gefüllte Glasprobe zeigte im Wellenlängenbereich zwischen 400-1000 nm eine optische Transmission größer 73 %. Die Titansilikatglasprobe mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Höhe von 1 mm ist in Abbildung 4.22 g zu sehen.

## **4.6 Replikative und subtraktive Bearbeitung der Nanokomposite**

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Replikationstechniken zur Strukturierung der Liquid Glass Nanokomposite untersucht. Es wurde sowohl die Replikation aus der flüssigen Phase mittels softlithographischem Replikationsgießen, als auch die nachträgliche Bearbeitung thermoplastischer Grünlinge mittels unterschiedlicher Heißprägetechniken untersucht. Zudem konnte die Bearbeitung der polymerisierten Grünlinge mit subtraktiven Polymerbearbeitungstechniken wie Bohren, Drehen, Fräsen und Lasern gezeigt werden.

### **4.6.1 Softlithographischer Replikationsguss von Liquid Glass**

Unter dem Begriff Softlithographie werden unterschiedliche Oberflächen- und Mikrostrukturierungsverfahren zusammengefasst, welche eine elastomere Masterstruktur verwenden [149]. Das Replikationsgießen (engl. *replica molding*) bezeichnet in diesem Kontext ein Verfahren, bei welchem photochemisch oder thermisch polymerisierbare Präpolymere gegen eine elastomere Masterstruktur abgegossen und polymerisiert werden können. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die entwickelten Liquid Glass Nanokomposite mittels Replikationsgießen strukturiert werden können.



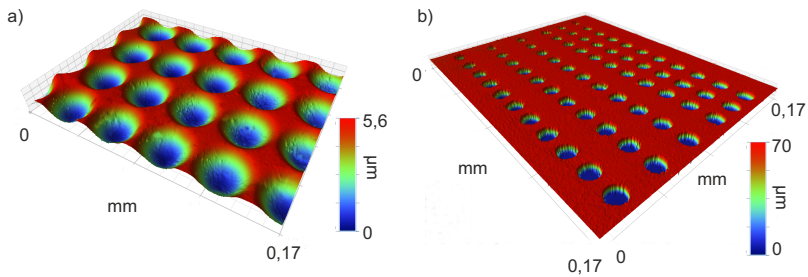
**Abbildung 4.23:** Softlithographie von Liquid Glass Nanokompositen: a) Prinzip der Strukturierung von Liquid Glass mittels softlithographischem Replikationsguss. Die Masterstruktur wird in einem ersten Schritt in ein Elastomer (z.B. PDMS) umkopiert. Anschließend wird der flüssige Liquid Glass Nanokomposit über die PDMS-Form gegossen und mit Licht polymerisiert. Der ausgehärtete Grünling kann anschließend von der PDMS-Form abgelöst werden. b) Gießen des flüssigen Liquid Glass Nanokomposit über einen Replikationsmaster aus PDMS. c) Exemplarische gesinterte Keksstruktur repliziert mit LiqGlass 1 (Maßstab: 7 mm). Abbildung b und c publiziert in [118]

Der Prozess ist in Abbildung 4.23 a dargestellt. Die zu replizierende Masterstruktur wird in einem ersten Schritt in das Elastomer PDMS kopiert. Anschließend werden die Liquid Glass Nanokomposite über die PDMS-Form gegossen (siehe Abbildung 4.23 b) und die Form mit einer Folie aus Polyethylen (PE) geschlossen. Die Polymerisation der Liquid Glass Nanokomposite erfolgt mittels Flutbelichtung. Nach erfolgter Polymerisation können die polymerisierten Grünlinge von den Formen abgelöst werden. Die polymerisierten Grünlinge werden anschließend wie in Kapitel 4.2 beschrieben thermisch entbindert und gesintert. Abbildung 4.23 c zeigt exemplarisch eine Keksstruktur und die mittels Replikationsgießen hergestellte Kopie aus gesintertem LiqGlass 1.

Aufgrund der hohen Sauerstoffdurchlässigkeit von PDMS wurde die Polymerisation an der Grenzfläche zwischen dem Liquid Glass Nanokompo-

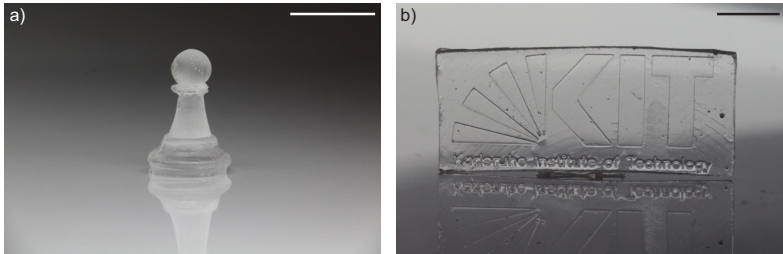
sit und der PDMS-Oberfläche inhibiert (siehe Kapitel 2.3) [55]. Die Inhibition durch Sauerstoff führte zu unvollständig polymerisierten Oberflächen auf den Grünlingen. Dies erwies sich vor allem bei der Replikation von Mikrostrukturen als problematisch, da die unvollständig polymerisierten Schichten bei der thermischen Entbinderung zu schnell verdampften und oftmals Risse in der Glasoberfläche ausbildeten. Die PDMS-Strukturen wurden deshalb mit einer 100 nm dicken Schicht des Polymers Parylen C beschichtet. Hierdurch konnte die Inhibition an der Grenzfläche reduziert werden. Die beschichteten Formen konnten nach erfolgter Replikation mit 2-Propanol gereinigt und mindestens 20 mal wiederverwendet werden. Zur Replikation von Mikrostrukturen wurde die Polymerisation zudem in einem Exsikkator unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Für das softlithographische Replikationsgießen wurden in dieser Arbeit die hochgefüllten Liquid Glass Nanokomposite LiqGlass 1 (Füllgrad: 40 vol% Aerosil OX50) und LiqGlass 3 (Füllgrad: 58 vol% Zandosil) verwendet. Diese wurden bei einer Wellenlänge von 300-400 nm für 3 min polymerisiert. Zur Erhöhung der chemischen und mechanischen Beständigkeit der resultierenden Grünlinge wurden der Bindermatrix der Nanokomposite 7 vol% des difunktionalen Quervernetzer TEGDA zugegeben. Die höhere mechanische und chemische Festigkeit der quervernetzten Grünlinge war vor allem bei der Replikation von Mikrostrukturen vorteilhaft, um ein beschädigungsfreies Ablösen von den PDMS-Formen gewährleisten zu können. Abbildung 4.24 a zeigt beispielhaft die Weißlichtinterferometermessung eines gesinterten mikrooptischen Linsenarrays mit einer Periode von 35  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 4.24 b ist die Weißlichtinterferometermessung von gesinterten Mikrokavitäten mit einem Durchmesser von 66  $\mu\text{m}$  und einer Höhe von 50  $\mu\text{m}$  dargestellt, welche auf die beschriebene Weise hergestellt wurden. Auch die mikrofluidischen Kanalstrukturen in Abbildung 4.44 b/c in Kapitel 4.9.1 und die in Kapitel 4.3 in Abbildung 4.10 gezeigten gesinterten Glasmünzen aus LiqGlass 1 und LiqGlass 3 wurden auf diese Weise hergestellt.



**Abbildung 4.24:** Exemplarische mikrostrukturierte gesinterte LiqGlass 1 Bauteile strukturiert mittels Replikationsgießen: a) Weißlichtinterferometermessung eines gesinterten mikrooptischen Linsenarrays mit einer Periode von  $35\text{ }\mu\text{m}$ . b) Weißlichtinterferometermessung gesintelter Mikrokanäle mit einem Durchmesser von  $66\text{ }\mu\text{m}$  und einer Höhe von  $50\text{ }\mu\text{m}$ . Abbildung publiziert in [118].

Aufgrund der hohen Sauerstoffdurchlässigkeit von PDMS und der damit verbundenen zusätzlichen Prozessschritte wurden in dieser Arbeit weitere Materialien auf ihre Eignung als Replikationsmaster untersucht. Für die Replikation makroskopischer Objekte erwies sich das polyurethanbasierte Elastomer Clearflex 50 als geeignet. Hierbei handelt es sich um ein gießbares und kommerziell erhältliches Zweikomponentenpolymer, welches wie PDMS von einer Masterstruktur abgeformt wurde. Die Polymerisation der Liquid Glass Nanokomposite wurde bei Verwendung von Clearflex 50 als Masterstruktur deutlich weniger stark an der Grenzfläche inhibiert. Auf eine Beschichtung mit Parylen C und die Polymerisation unter Argon konnte auf diese Weise verzichtet werden. Jedoch hafteten insbesondere kleine Strukturen stark an den Replikationsmasterstrukturen aus Clearflex 50. Das Material wurde deshalb nur zur Replikation makroskopischer Objekte wie der Schachfigur in Abbildung 4.25 a verwendet. Als Replikationsmaster boten sich zudem geprägte Folien aus PE oder Polypropylen (PP) an. PE und PP verfügen über eine geringere Sauerstoffdurchlässigkeit als PDMS, wodurch die Inhibition durch Sauerstoff an der Grenzfläche verringert werden konnte [55]. Die polymerisierten Grünlinge ließen sich zudem leicht



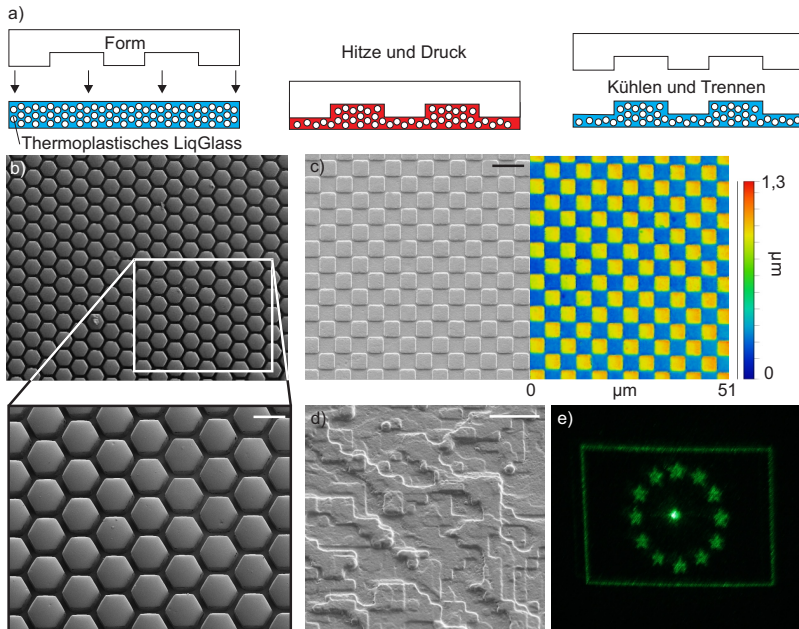
**Abbildung 4.25:** Alternative Materialien zur Herstellung der Replikationsmaster für den Replikationsguss von Liquid Glass: a) Eine gesinterte Schachfigur aus LiqGlass 3 repliziert aus einem polymerisierten Clearflex 50 Master (Maßstab: 1 cm). b) Das Logo des Karlsruher Instituts für Technologie aus gesintertem LiqGlass 1 repliziert von einer heißgeprägten PP-Folie (Maßstab: 5 mm).

von den Folien ablösen. Abbildung 4.25 b zeigt das gesinterte Logo des Karlsruher Instituts für Technologie repliziert in LiqGlass 1. Als Replikationsmaster kam eine heißgeprägte Folie aus PP zum Einsatz.

#### 4.6.2 Heißprägen von thermoplastischem Liquid Glass

In dieser Arbeit wurden thermoplastische Liquid Glass Nanokomposite entwickelt, welche mittels Thermoformen, Platte-zu-Platte (P2P) und Rolle-zu-Rolle (R2R) Replikation strukturiert werden können.

Das Prinzip des Heißprägeprozesses von thermoplastischem Liquid Glass in der P2P-Konfiguration ist vereinfacht in Abbildung 4.26 a dargestellt. Der Formeinsatz und der thermoplastische Grünling werden unter Vakuum auf die Umformtemperatur erwärmt. Anschließend wird der Formeinsatz mit einer konstanten Prägekraft in den thermoplastischen Grünling gedrückt. Nach einem isothermen Halteschritt wird das Formwerkzeug und der thermoplastische Grünling unter Aufrechterhaltung der Prägekraft auf die Entformtemperatur abgekühlt. Im letzten Schritt wird der Formeinsatz aus dem Grünling entformt.



**Abbildung 4.26:** Platte-zu-Platte Replikation thermoplastischer Liquid Glass Nanokomposite: a) Die thermoplastischen Liquid Glass Grünlinge können wie Polymere mittels Heißprägen strukturiert werden. Dabei wurde der Formeinsatz auf die Prägetemperatur erhitzt und in den thermoplastischen Grünling gedruckt. Nach erfolgtem Abkühlen wurde der Formeinsatz aus dem Grünling gezogen. b) REM-Aufnahme einer gesinterten Honigwabenstruktur aus LiqGlass 5 mit einer Periode von  $70\text{ }\mu\text{m}$  (Maßstab:  $56\text{ }\mu\text{m}$ ). c) Kombinierte REM- und Weißlichtinterferometermessung eines gesinterten Mikroschachbrettes aus LiqGlass 5. Die Weißlichtinterferometermessung zeigt die homogene Abformung der heißgeprägten Mikrostruktur (Maßstab:  $8\text{ }\mu\text{m}$ ). d) REM-Aufnahme eines gesinterten diffraktiven optischen Elements (DOE) hergestellt durch Heißprägen eines thermoplastischen LiqGlass 6 Grünlings. Das DOE hat eine Strukturgröße und -höhe von etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$  und eine Stufenhöhe von  $250\text{ nm}$  (Maßstab:  $10\text{ }\mu\text{m}$ ). e) Diffraktionsmuster bei Durchleuchtung der Struktur in d) mit einem Laserstrahl mit einer Wellenlänge von  $532\text{ nm}$ . Abbildung publiziert in [126].

Um ein thermoplastisches Verhalten der Grünlinge zu gewährleisten, bestand die Bindermatrix der Nanokomposite nur aus dem monofunktionalen Monomer HEMA und dem Lösungsmittel POE. Hierbei kamen sowohl Li-

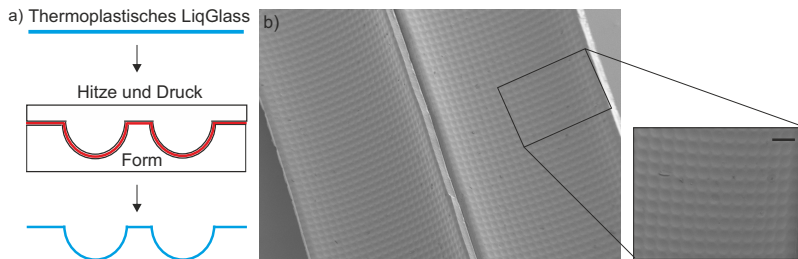
liquid Glass Nanokomposite mit einem Füllgrad von 40 vol% Aerosil OX50 (LiqGlass 5) als auch Nanokomposite mit einem Füllgrad von 58 vol% Zandasil (LiqGlass 6) zum Einsatz. Zur Herstellung der Halbzeuge wurden die flüssigen Liquid Glass Nanokomposite mit dem Photoinitiator DMPAP versehen und in einer Schablone aus Polytetrafluorethylen (PTFE) zwischen zwei Folien aus PE bei einer Wellenlänge von 300–400 nm für 3 min ausgehärtet. Die thermoplastischen Grünlinge wurden anschließend in Kooperation mit der Arbeitsgruppe „Nano- und Mikroreplikation“ am Institut für Mikrostrukturtechnik geprägt.

Die mit 40 vol% Aerosil OX50 gefüllten LiqGlass 5 Proben konnten bereits bei einer Temperatur von 70 °C, einer Haltezeit von 5 min und einem Druck von 27 MPa geprägt werden. Zum Prägen der hochgefüllten LiqGlass 6 Grünlinge musste die Prägetemperatur bei gleichem Druck und gleicher Haltezeit auf 110 °C erhöht werden. Die Entformung der geprägten Strukturen erfolgte bei den geprägten LiqGlass 5 Nanokompositen ab einer Temperatur von 50 °C und bei den geprägten LiqGlass 6 Nanokompositen ab einer Temperatur von 70 °C. Aufgrund der für Polymere typischen Prägetemperaturen konnten zum Heißprägen der thermoplastischen Liquid Glass Nanokomposite auch die für Polymere typischen Formeinsätze (z.B. aus Nickel) verwendet werden.

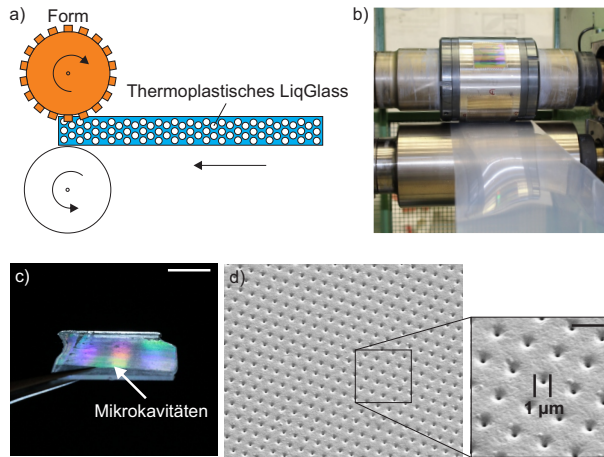
Beide Liquid Glass Nanokomposite wurden mittels Heißprägen mit Auflösungen im Mikrometerbereich strukturiert. Abbildung 4.26 b/c zeigt die REM-Aufnahmen von exemplarisch heißgeprägten und gesinterten Mikrostrukturen, wie einem Mikroschachbrett oder einer Honigwabenstruktur aus LiqGlass 5. Die kombinierte REM- und Weißlichtinterferometermessung des gesinterten Mikroschachbrettes mit einer Breite von 4 µm und einer Höhe von 4 µm zeigt die hohe Homogenität der geprägten und gesinterten Mikrostrukturen. In Abbildung 4.26 c ist die REM-Aufnahme eines gesinterten diffraktiven optischen Elements (DOE) mit einer Strukturbreite und -höhe von etwa 1 µm dargestellt. Die einzelnen Stufen des DOEs hatten hierbei eine Höhe von ungefähr 250 nm. Die Mikrostruktur des DOEs wurde in einen



thermoplastischen Grünling aus LiqGlass 6 geprägt. In Abbildung 4.26 e ist das entsprechende Diffraktionsmuster bei Durchleuchtung der Struktur aus Abbildung 4.26 d mit einem Laserstrahl der Wellenlänge 532 nm dargestellt. Dünne thermoplastische Folien mit einer Dicke kleiner 100  $\mu\text{m}$  konnten zudem mittels Thermoformen strukturiert werden. In dieser Arbeit wurden diese Folien aus LiqGlass 7 hergestellt. Das Prinzip ist vereinfacht in Abbildung 4.27 a dargestellt. Die thermoplastische Liquid Glass Folie wurde bei einer Temperatur von 100 °C mit einem elastischen Stempel (hier: aus PDMS) in einen Formeinsatz aus Nickel gedrückt. Nach erfolgreichem Abkühlen auf 50 °C konnte die strukturierte Folie aus dem Formeinsatz entnommen werden. Durch die Kombination von Heißprägen und anschließendem Thermoformen mit einem elastischen PDMS-Stempel konnten hierarchische Strukturen aus Quarzglas hergestellt werden. Abbildung 4.27 b zeigt eine exemplarisch mittels Thermoformen hergestellte und gesinterte Kanalstruktur aus LiqGlass 7 mit einer Breite von 950  $\mu\text{m}$ . Die mikrooptischen Linsen auf der Kanaloberfläche mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  wurden vor dem Thermoformen mittels P2P-Heißprägen in die Folie geprägt.



**Abbildung 4.27:** Thermoformen von thermoplastischen Liquid Glass Folien. a) Thermoplastische LiqGlass 7 Folien wurden bei einer Temperatur von 100 °C mit Hilfe eines elastischen Stempels aus PDMS in eine Form gedrückt. Nach erfolgter Abkühlung auf 70 °C konnten die halbkreisförmigen strukturierten Folien aus der Form entnommen werden. b) REM-Aufnahme zweier Kanäle mit einem Durchmesser von 950  $\mu\text{m}$  auf deren Oberfläche sich mikrooptische Linsen (siehe Vergrößerung) mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  befinden (Maßstab: 110  $\mu\text{m}$ ). Die hierarchische Struktur wurde über Heißprägen der Linsen und anschließendem Thermoformen der Kanalstruktur hergestellt. Abbildung publiziert in [126].



**Abbildung 4.28:** Rolle-zu-Rolle Heißprägen thermoplastischer Liquid Glass Grünlinge: a) Prinzipdarstellung des R2R-Replikationsprozesses. Die Strukturierung erfolgte an der oberen Rolle der R2R-Heißpräganlage. Diese wurde für die Versuche auf eine Temperatur von 110 °C erhitzt. b) Frontalansicht der Rollen der R2R-Anlage mit eingespannter PP-Folie. c) Gesinterte LiqGlass 7 Probe strukturiert mittels R2R-Heißprägen. Die schimmernde Fläche enthält die Mikrokavitäten aus d). d) REM-Aufnahme der Mikrokavitäten in gesintertem Liquid Glass mit einem Durchmesser kleiner 1 µm, hergestellt über R2R-Heißprägen des thermoplastischen Grünlings (Maßstab: 3 µm). Abbildung publiziert in [126].

Die thermoplastischen LiqGlass 7 Nanokomposite konnten zudem mittels Hochduchsatzheißprägetechniken in einem R2R-Aufbau strukturiert werden. Das Prinzip der R2R-Strukturierung ist in Abbildung 4.28 a dargestellt. Hierbei wird der thermoplastische Liquid Glass Grünling kontinuierlich zwischen zwei Rollen hindurch bewegt. Die Strukturierung erfolgte im verwendeten Aufbau an der oberen Rolle. Diese Rolle wurde während der Strukturierung konstant auf eine Temperatur von 110 °C erhitzt. In Abbildung 4.28 b ist die verwendete Anlage mit einer exemplarisch eingespannten PP-Folie dargestellt.

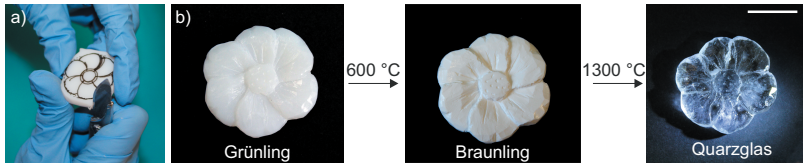
Bei der R2R-Replikation erwiesen sich die hochgefüllten LiqGlass 7 Nanokomposite mit einem Füllgrad von 58 vol% Zandosil als vorteilhaft gegen-

über den niedrigergefüllten LiqGlass 5 Nanokompositen. Das Einbringen von inneren Spannungen in das Bindersystem durch die schnelle Strukturierung an der R2R-Anlage führte bei den niedrigergefüllten thermoplastischen LiqGlass 5 Ansätzen zu einem starken Verbiegen oder zum Bruch der Proben während der anschließenden thermischen Entbinderung. Die hochgefüllten LiqGlass 7 Ansätze konnten dagegen defektfrei an der R2R-Anlage strukturiert und anschließend thermisch entbindert und gesintert werden. Abbildung 4.28 b zeigt eine mittels R2R-Replikation strukturierte und gesinterte LiqGlass 7 Probe. Die schimmernde Fläche ist auf die Mikrokaavitäten auf der Oberfläche der Probe mit einem Durchmesser kleiner  $1\text{ }\mu\text{m}$  zurückzuführen (siehe Abbildung 4.28 c). Mittels R2R-Heißprägen wurden die thermoplastischen Liquid Glass Nanokomposite mit Auflösungen im Submikrometerbereich mit einer Geschwindigkeit von bis zu  $5\text{ m/min}$  strukturiert. Die R2R-Replikation von thermoplastischem Liquid Glass ist damit eine geeignete Technologie für die industrielle Hochdurchsatzmikrostrukturierung von Quarzglas.

### 4.6.3 Subtraktive Bearbeitung von Liquid Glass

Die polymerisierten Grünlinge aus den Nanokompositen LiqGlass 1 bis LiqGlass 11 konnten prinzipiell alle subtraktiv wie herkömmliche acrylatische Kunststoffe strukturiert werden. Beispielsweise wurden die Ein- und Ausgänge der in den in Kapitel 4.9.1 in Abbildung 4.44 und in Kapitel 4.7.3 in Abbildung 4.38 gezeigten mikrofluidischen Chips mit einer handelsüblichen Bohrmaschine in die Grünlinge gebohrt.

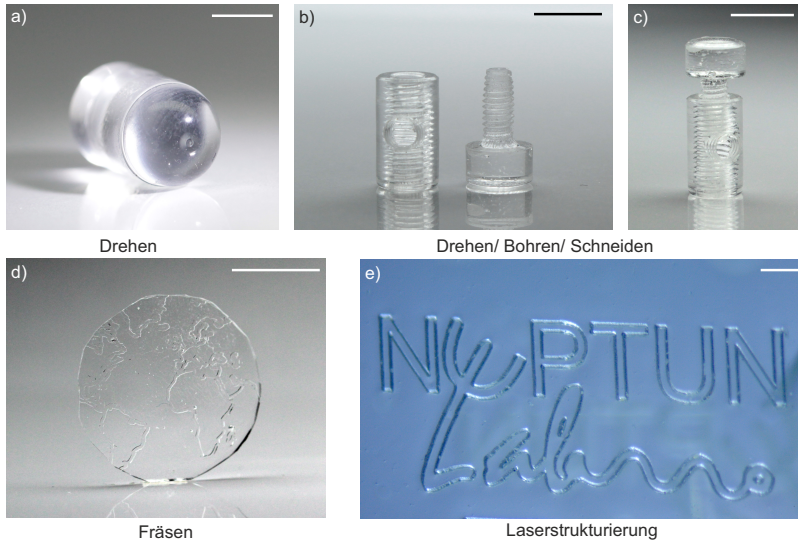
Im Folgenden werden einige zusätzliche subtraktive Techniken zur Herstellung dicker monolithischer Bauteile aus gesintertem Liquid Glass gezeigt. Hierfür wurden die hochgefüllten und thermisch polymerisierten LiqGlass 8 Nanokomposite mit einem Füllgrad von 58 vol% Zandosil und einem POE-Anteil von 35 vol% verwendet.



**Abbildung 4.29:** Subtraktive Bearbeitung von LiqGlass 8 mittels manuellem Schnitzen: a) Schnitzen eines thermisch polymerisierten LiqGlass 8 Grünlings mit einem Laborskalpell. b) Prozesskette vom geschnitzten Grünling über den Braunling zum fertigen gesinterten Glasbauteil. Die gesinterte Glasblume hat einen Durchmesser von 2,7 mm und eine Dicke von 5,0 mm (Maßstab: 1,3 cm). Abbildung publiziert in [126].

Die polymerisierten Grünlinge konnten mittels zerspanender Fertigungsverfahren strukturiert werden. Abbildung 4.29 a zeigt beispielhaft das Schnitzen eines polymerisierten LiqGlass 8 Grünlings mit Hilfe eines Laborskalpells. Abbildung 4.29 b zeigt die Prozesskette: geschnitzter Grünling, entbinderter Braunling und die finale gesinterte Glasblume. Diese hatte einen Durchmesser von 2,7 cm und eine Dicke von 5,0 mm.

Neben der manuellen subtraktiven Bearbeitung wurden die LiqGlass 8 Grünlinge in dieser Arbeit zudem mittels subtraktiver CNC-Fertigungsmethoden wie Fräsen und Drehen bearbeitet. Abbildung 4.30 a zeigt eine gesinterte optische Sammellinse mit einem Durchmesser von 7 mm, welche durch Drehen der polymeren LiqGlass 8 Grünlinge hergestellt wurde. Durch die Kombination von Drehen, Bohren und Schneiden konnten auch komplexere Bauteile aus Quarzglas hergestellt werden. Abbildung 4.30 b zeigt eine gesinterte Glasschraube und das dazugehörige Gewinde. Das Gewinde konnte mit Hilfe eines handelsüblichen Gewindeschneiders und -bohrers aus Hochgeschwindigkeitsstahl in die Grünlinge geschnitten bzw. gebohrt werden. Die präzise und verbiegungsarme Fertigung und der kalkulierbare Schrumpf der Quarzglasbauteile ist in Abbildung 4.30 c zu erkennen. Die Abbildung zeigt die Glasschraube eingedreht in das Glasgewinde aus Abbildung 4.30 b.



**Abbildung 4.30:** Subtraktive Bearbeitung der polymeren Liquid Glass Nanokomposite: a) Optische Sammellinse aus gesintertem Liquid Glass. Die Linse wurde durch Drehen des Grünlings hergestellt (Maßstab: 5 mm). b) Eine Schraube und das dazugehörige Gewinde aus gesintertem Liquid Glass hergestellt durch Drehen, Bohren und Schneiden (Maßstab: 8 mm). c) Die Schraube eingedreht in das Gewinde aus b) (Maßstab: 8 mm). d) Weltkarte aus gesintertem Liquid Glass hergestellt durch Fräsen des Grünlings (Maßstab: 1 cm). e) Das Logo unserer Arbeitsgruppe (NeptunLab) aus gesintertem Liquid Glass. Die Strukturierung des Grünlings erfolgte mit einem Femtosekundenlaser mit einer Wellenlänge von 1030 nm und einer Laserleistung von 7 W (Maßstab: 5 mm). Abbildung publiziert in [126].

Die Grünlinge konnten zudem mit einer für Kunststoffe ausgelegten CNC-Fräse strukturiert werden. Abbildung 4.30 d zeigt einen Ausschnitt der Weltkarte in gesintertem Liquid Glass. Die Strukturen der Kontinente wurden in den Grünling gefräst. Des Weiteren konnten die Liquid Glass Grünlinge mittels Laserablationsverfahren strukturiert werden. In dieser Arbeit wurde hierzu ein Femtosekundenlaser mit einer Wellenlänge von 1030 nm und einer Laserleistung von 7 W verwendet. Abbildung 4.30 e zeigt das Logo des NeptunLab eingraviert in gesintertes Liquid Glass.

## 4.7 Additive Fertigung von Liquid Glass

In dieser Arbeit wurden Liquid Glass Nanokomposite entwickelt, welche mit einem kommerziell erhältlichen SL-Drucker verarbeitet werden können. Des Weiteren wurden Liquid Glass Nanokomposite entwickelt, welche mittels hochaufgelöster  $\mu$ SL und mittels Lithographie direktstrukturiert werden können. Zudem wurde die Verwendung der hochauflösenden Liquid Glass Nanokomposite als Graustufenphotoresist gezeigt.

### 4.7.1 Stereolithographie von Liquid Glass

Das Prinzip des SL-Drucks von Liquid Glass ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Die Liquid Glass Nanokomposite werden mittels SL in Fledermausbauweise Schicht-für-Schicht photochemisch polymerisiert und aus einem Bad herausgezogen. Die nicht polymerisierten Bereiche werden nach erfolgtem Druck in einem Lösungsmittelbad entwickelt. Anschließend wird der Grünling wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben thermisch entbindert und gesintert.

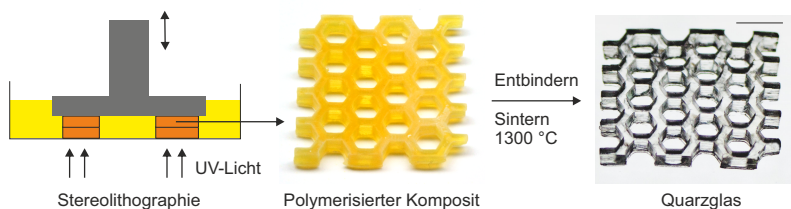
Im Vergleich zu den oben beschriebenen Liquid Glass Kompositen für die replikativen und subtraktiven Verfahren mussten die Nanokomposite für die stereolithographische Fertigung eine Reihe weitere Anforderungen erfüllen:

- Eine hohe photochemische Initiationsrate des Polymerisationsprozesses bei der verwendeten Prozesswellenlänge um einen zeiteffizienten Druck der Bauteile gewährleisten zu können.
- Erhöhung der chemischen und mechanischen Stabilität um einen hohen Kontrast zwischen polymerisierten und nichtpolymerisierten Bereichen während der Entwicklung gewährleisten zu können.

- Kontrollierbares Eindringen des Lichtes in z-Richtung (Druckrichtung) um eine ungewünschte Polymerisation in das Materialvolumen bei der Herstellung überhängender Strukturen vermeiden zu können.
- Anpassung der Viskosität an den verwendeten Drucker.

Als kommerzieller SL-Drucker kam in dieser Arbeit der Asiga Pico 2 der Firma Asiga zum Einsatz. Dieser Drucker belichtet bei einer Peakwellenlänge von 385 nm. Für den stereolithographischen Druck wurde der LiqGlass 9 Nanokomposit entwickelt. Im Folgenden werden die notwendigen Anpassungen des Nanokomposit zum Drucken an diesem Drucker erläutert.

Um eine ausreichend hohe photochemische Initiationsrate und schnelle Polymerisation der einzelnen Schichten zu gewährleisten wurde der phosphinbasierte Photoinitiator TPO verwendet, welcher über eine starke Absorption bei der Prozesswellenlänge verfügt (siehe Abbildung A.2 im Anhang). Da mit dem Asiga Pico 2 größtenteils makroskopische Strukturen gedruckt werden sollten, enthält die Bindermatrix 30 vol% POE (siehe Kapitel 4.2). Die Beigabe von POE erwies sich zudem als vorteilhaft, da hiermit die Härte der gedruckten Grünlinge deutlich verringert werden konnte. Hierdurch konnte die Standzeit der transparenten Bodenplatte des Druckers von wenigen



**Abbildung 4.31:** Stereolithographische Herstellung von Quarzglas: Liquid Glass Nanokomposite wurden Schicht für Schicht mit SL-Druckern gedruckt. Eine gedruckte polymere Honigwabenstruktur aus LiqGlass 9 nach Entwicklung in einem Lösungsmittelbad aus 1:1:1 v/v/v Ethanol, Wasser und POE. Die Gelbfärbung des gedruckten Grünlings ist auf den Absorber Sudan Orange G zurückzuführen. Die Honigwabenstruktur nach erfolgtem thermischen Entbindern und Sintern (Maßstab: 7 mm). Abbildung publiziert in [127].

Tagen auf mehrere Wochen erhöht werden. Bei der Bodenplatte handelt es sich um eine 120  $\mu\text{m}$  dicke Teflonfolie, welche das einfache Ablösen der gedruckten Schichten von der Belichtungsebene ermöglicht. Diese war beim Drucken der Nanokomposite jedoch anfällig für Rissbildung.

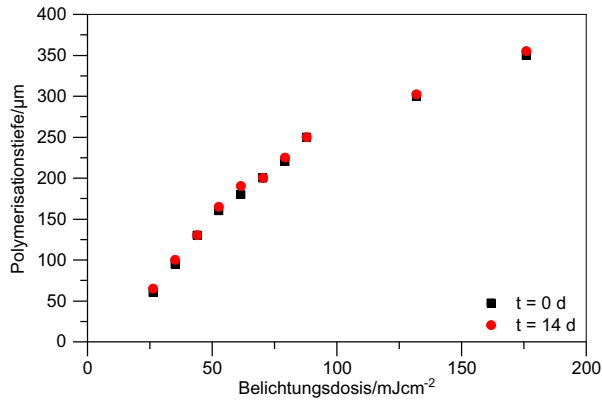
Mit dem Asiga Pico 2 sind laut Herstellerangabe Materialien mit einer maximalen Viskosität von bis zu 10 Pas prinzipiell druckbar. Jedoch steigt die Prozesszeit aufgrund des verlangsamten Nachfließens des Materials an. Deshalb wurden nur 37,5 vol% Aerosil OX50 in der Bindermatrix dispergiert. Die dynamische Viskosität des LiqGlass 9 Nanokomposit betrug  $2,0 \pm 0,11$  Pas (3 Messungen, Schergeschwindigkeit: 100  $1/\text{s}$ ) und erlaubt das Nachfließen des Materials nach jeder Schicht in unter 4 s. Für eine hohe chemische und mechanische Stabilität während der späteren Entwicklung wurden die Mischungen mit 10 vol% des Diacrylates TEGDA quervernetzt. Die Polymerisationstiefe konnte durch Beigabe des Absorbers Sudan Orange G kontrolliert werden. Der Azofarbstoff verfügt über eine starke Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 330-515 nm (siehe Abbildung A.1 im Anhang) und konnte zur Reduktion der Polymerisationstiefe bei der Prozesswellenlänge eingesetzt werden. Abbildung 4.32 zeigt die Polymerisationstiefe in LiqGlass 9 in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis bei der Prozesswellenlänge von 385 nm. Die minimale Polymerisationstiefe von 60  $\mu\text{m}$  wurde bei einer Belichtungs-dosis von 26,4  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  erreicht. Der Absorber führte zu einer Gelbfärbung der gedruckten polymeren Struktur (siehe Abbildung 4.31). Die Färbung des Grünlings ist im Vergleich zum stereolithographischen Druck von Polymeren jedoch unproblematisch, da der Absorber während der thermischen Entbinderung vollständig zersetzt wird. Zur Stabilisierung der Nanokomposite wurde zudem der Inhibitor Hydrochinon zugegeben. Die Nanokomposite zeigten selbst nach zwei Wochen Lagerung im Kühlschrank keine Veränderung hinsichtlich der Druckparameter (siehe Abbildung 4.32). LiqGlass 9 konnte Schicht für Schicht mit dem Asiga Pico 2 gedruckt werden. Um das Delaminieren der einzelnen Schichten während des Druckens zu verhindern wurden die Strukturen mit



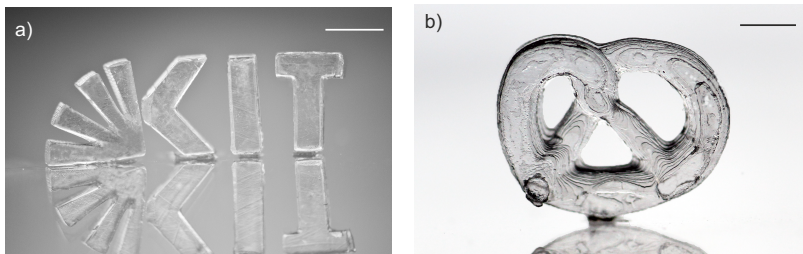
einem Offset von 220  $\mu\text{m}$  gedruckt, d.h. bei einer Schichtdicke von 75  $\mu\text{m}$  wurde die Belichtungszeit auf eine Polymerisationstiefe von 295  $\mu\text{m}$  gestellt (siehe Kapitel 8.4.1).

Die nicht polymerisierten Bereiche wurden nach erfolgtem Druck in einem Lösungsmittelbad bestehend aus einer Mischung aus 1:1:1 v/v/v Ethanol, Wasser und POE im Ultraschallbad entwickelt. Diese Lösungsmittelmischung zeigte eine hohe Löslichkeit gegenüber den nicht polymerisierten Bereichen ohne zu einer Beschädigung der gedruckten Strukturen zu führen. Ethanol wies eine hohe Löslichkeit gegenüber den Liquid Glass Nanokompositen auf, führte jedoch auch zur Beschädigung der polymerisierten LiqGlass 9 Strukturen. Wasser wies dagegen eine geringere Löslichkeit gegenüber den polymerisierten Strukturen auf und wurde zur Reduktion der Entwicklungsgeschwindigkeit hinzugegeben. POE wurde dem Entwickler beigegeben, um das unkontrollierte Auswaschen dieser Komponente aus den gedruckten Grünlingen während des Entwicklungsprozesses so gering wie möglich zu halten. Nach der Entwicklung wurden die Bauteile an der Luft getrocknet und unter Argonatmosphäre in einem Exsikkator mittels Flutbelichtung bei einer Wellenlänge von 415 nm für mindestens 10 min nachgehärtet.

Abbildung 4.33 zeigt weitere gedruckte und gesinterte Glasstrukturen, wie eine Brezel oder das Logo des Karlsruher Instituts für Technologie, welche mit dem beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Die Strukturen wurden mit einer Schichtdicke von 75  $\mu\text{m}$  gedruckt und hatten eine Dicke von 2,5 mm.



**Abbildung 4.32:** Polymerisationstiefe in Abhängigkeit der Belichtungsdosis von LiqGlass 9 bei Belichtung mit einer Wellenlänge von 385 nm und einer Belichtungsintensität von  $8,8 \text{ mW/cm}^2$ . Die minimale Polymerisationstiefe von  $60 \mu\text{m}$  konnte mit einer Belichtungsdosis von  $26,4 \text{ mJ/cm}^2$  erreicht werden. Der Liquid Glass Nanokomposit zeigt nach zwei Wochen Lagerung im Kühlschrank keine veränderten Druckparameter. Abbildung publiziert in [127].



**Abbildung 4.33:** Stereolithographisch gedruckte und gesinterte Liquid Glass Proben: a) Das gesinterte Logo des Karlsruher Instituts für Technologie gedruckt aus LiqGlass 9 (Maßstab: 5 mm) und b) eine gesinterte Brezel aus LiqGlass 9 (Maßstab: 5 mm). LiqGlass 9 wurde mit einer Schichtdicke von  $75 \mu\text{m}$  und einem Offset von  $220 \mu\text{m}$  am kommerziellen SL-Drucker Asiga Pico 2 gedruckt. Abbildung publiziert in [127].

## 4.7.2 Mikrostereolithographie von Liquid Glass

Die Liquid Glass Nanokomposite für die hochauflösende  $\mu$ SL mussten dieselben Anforderungen erfüllen, welche an die Liquid Glass Nanokomposite für den SL-Druck gestellt wurden (siehe Kapitel 4.7.1). Zusätzlich mussten die Nanokomposite für die  $\mu$ SL jedoch hinsichtlich folgender Kriterien optimiert werden<sup>2</sup>:

- Um die feinen Mikrostrukturen während des Entwicklungsprozesses freiwaschen zu können, musste das Lösungsmittel bei der Entwicklung eine sehr hohe Löslichkeit gegenüber dem nicht polymerisierten Nanokomposit aufweisen. Um eine Beschädigung der polymerisierten Strukturen zu vermeiden, mussten die Nanokomposite eine hohe chemische und mechanische Stabilität aufweisen. Hierzu musste die chemische Quervernetzung der Bindermatrix erhöht werden.
- Um Streueffekte so gering wie möglich zu halten musste der Brechungsindex der Bindermatrix optimal auf den Brechungsindex der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel angepasst werden [151].
- Um die feinen Mikrostrukturen vollständig auswaschen zu können, musste die Viskosität der Nanokomposite reduziert werden.
- Um die Verbreiterung der Mikrostrukturen nach erfolgter Belichtung so gering wie möglich zu halten, musste der Einfluss der Dunkelpolymerisation verringert werden.

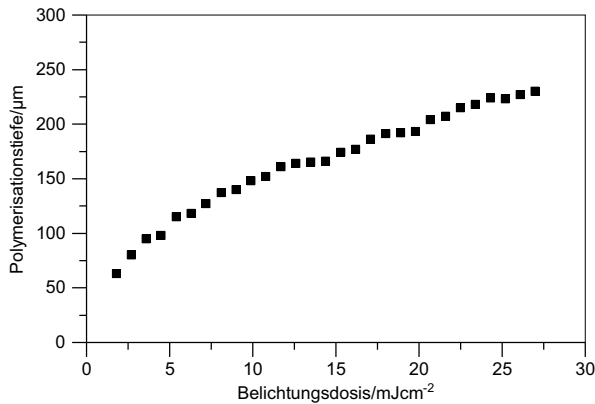
Für die  $\mu$ SL und die lithographische Direktstrukturierung wurde die in Kapitel 3 beschriebene  $\mu$ SL-Anlage verwendet. Die Belichtung erfolgte hierbei bei einer Peakwellenlänge von 365 nm bei einer Belichtungsintensität

---

<sup>2</sup> Die Parameter für die hochauflösende Direktstrukturierung der Liquid Glass Nanokomposite an der  $\mu$ SL-Anlage wurden im Rahmen einer betreuten studentischen Bachelorarbeit optimiert [150].

von  $0,6 \text{ mW/cm}^2$ . Für diese hochauflösenden Druckprozesse wurde der Liquid Glass Nanokomposit LiqGlass 10 entwickelt. Eine hohe Initiationsrate der Polymerisationsreaktion konnte durch Verwendung des phosphinbasierten Photoinitiators PPO gewährleistet werden, welcher über eine starke Absorption bei der Prozesswellenlänge von 365 nm verfügt (siehe Abbildung A.2 im Anhang). Um das Eindringen des Lichtes in z-Richtung zu reduzieren, wurde der flüssige UV-Absorber Tinuvin 384-2 hinzugegeben, welcher eine starke Absorption bei der Prozesswellenlänge und eine hohe Löslichkeit in der Bindermatrix aufwies (siehe Abbildung A.1 im Anhang). Abbildung 4.34 zeigt die Polymerisationstiefe in Abhängigkeit der Belichtungsdosis von LiqGlass 10 Nanokompositen bei einer Wellenlänge von 365 nm. Durch die Beigabe des UV-Absorbers Tinuvin 384-2 wurde die minimale Polymerisationstiefe von  $63 \mu\text{m}$  bei einer Belichtungsdosis von  $1,8 \text{ mJ/cm}^2$  erreicht. Die Verwendung von Tinuvin 384-2 erwies sich zudem als geeigneter Zusatzstoff zur Erhöhung der lateralen Auflösung durch Reduktion der durch Streuung verursachten Polymerisation (siehe Kapitel 2.3). Um die Dunkelpolymerisation der acrylatischen Bindermatrix zu reduzieren, wurde zudem der Inhibitor Hydrochinon hinzugegeben. Die nachträgliche Polymerisation der Bindermatrix (siehe Kapitel 2.3) erwies sich vor allem bei langen Druck- oder Stitchingprozessen als problematisch. Hierbei konnten aufgrund der fortlaufenden Polymerisation feine Mikrostrukturen kleiner  $200 \mu\text{m}$ , welche zu Beginn des Druckprozesses belichtet worden waren, schwerer freigewaschen werden als Strukturen, welche am Ende des Druckprozesses belichtet wurden.

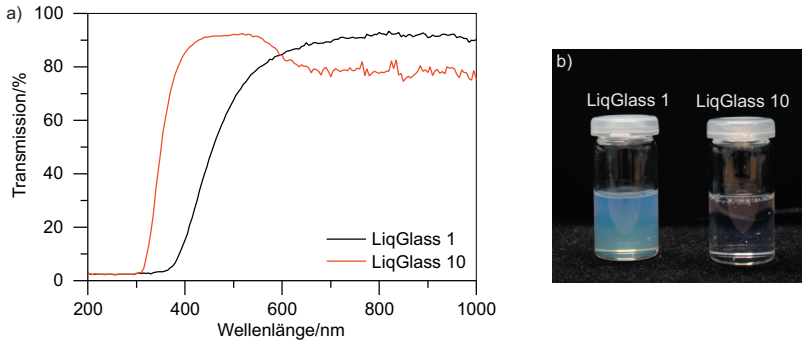
Als Entwickler wurde eine Lösungsmittelmischung aus 1:1 v/v Methanol und Wasser verwendet, welche eine hohe Löslichkeit gegenüber den flüssigen Liquid Glass Nanokompositen aufwies. Analog zur Entwicklung der LiqGlass 9 Nanokomposite in der SL wurde Methanol aufgrund seiner hohen Löslichkeit gegenüber den unpolymerisierten Nanokompositen eingesetzt und Wasser zur Reduktion der Löslichkeit gegenüber den polymerisierten Bereichen beigegeben. Um die erforderte hohe chemische und



**Abbildung 4.34:** Polymerisationstiefe in Abhängigkeit der Belichtungsdosis der LiqGlass 10 Nanokomposite für die  $\mu$ SL und lithographische Direktstrukturierung. Die Belichtungsintensität betrug  $0,9 \text{ mW/cm}^2$  bei einer Wellenlänge von  $365 \text{ nm}$ . Die minimale Polymerisationstiefe von  $63 \mu\text{m}$  wurde bei einer Belichtungsdosis von  $1,8 \text{ mJ/cm}^2$  erreicht.

mechanische Stabilität der gedruckten polymeren Proben und einen hohen Kontrast zwischen den belichteten und unbelichteten Strukturen zu gewährleisten, wurden die Nanokomposite mit 35 vol% Trimethylolpropanethoxylatriacrylat (TMPTA) quervernetzt.

Eine optimale Anpassung des Brechungsindex zwischen den Partikeln und der Bindermatrix gelang durch Entfernung des Lösungsmittels POE, welches bei der Herstellung dicker Komponenten benötigt worden war. POE weist mit einem Brechungsindex von  $n_D = 1,539$  die stärkste Abweichung des Brechungsindex im Vergleich zu Quarzglas mit  $n_D = 1,458$  auf. Dies führte zu einer Trübung der Nanokomposite (siehe Kapitel 4.2). Die Brechungsindexabweichung des Quervernetzer TMPTA mit einem Brechungsindex von  $n_D = 1,474$  war dagegen klein genug, um Streueffekte bei der Belichtung mit  $365 \text{ nm}$  gering zu halten. Abbildung 4.35 zeigt das UV/VIS-Transmissionsspektrum des brechungsindexangepassten LiqGlass 10 Nanokomposit für die  $\mu$ SL im Vergleich zum nicht angepassten LiqGlass 1

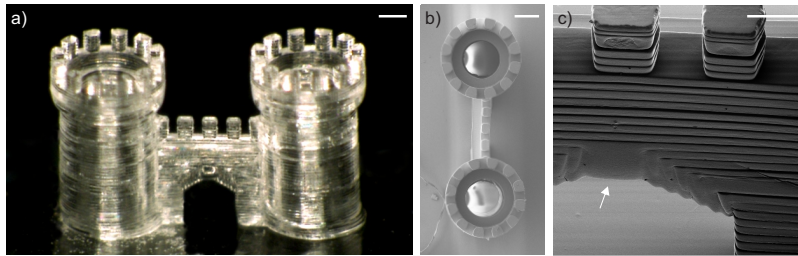


**Abbildung 4.35:** Optimierung der Liquid Glass Nanokomposite für die hochauflösende  $\mu$ SL: a) UV/VIS-Transmissionsspektrum eines brechungsindexangepassten Nanokomposites für die  $\mu$ SL (LiqGlass 10) und eines nicht brechungsindexangepassten Nanokomposites (LiqGlass 1), welcher 25 vol% POE enthielt. Der Nanokomposit für die  $\mu$ SL wies bei der Prozesswellenlänge von 365 nm eine hohe Transparenz von 66 % auf, während der nicht brechungsindexangepasste Nanokomposit nur eine Transmission von 4 % aufwies. b) Optischer Vergleich des nicht brechungsindexangepassten trüben Nanokomposit LiqGlass 1 im Vergleich zum Nanokomposit für die  $\mu$ SL und die lithographische Direktstrukturierung LiqGlass 10. Abbildung publiziert in [127].

Nanokomposit für die Softlithographie. LiqGlass 10 verfügt bei der Prozesswellenlänge von 365 nm über eine Transmission von 66 %. Im Vergleich dazu verfügt LiqGlass 1 lediglich über eine Transmission von 4 %. Die beiden Nanokomposite LiqGlass 1 und LiqGlass 10 sind in Abbildung 4.35 b dargestellt.

Die Senkung der Viskosität wurde durch Senkung des Pulverfüllgrades auf 35 vol% erreicht. Die dynamische Viskosität von LiqGlass 10 betrug  $0,50 \pm 0,002$  Pas (3 Messungen, Schergeschwindigkeit:  $100 \text{ 1/s}$ ), wodurch das Auswaschen kleiner Mikrostrukturen ermöglicht wurde.

LiqGlass 10 wurde anschließend mit der in Kapitel 3 beschriebenen  $\mu$ SL-Anlage Schicht für Schicht belichtet. Abbildung 4.36 zeigt ein freistehendes Burgtor mit hohlen Türmen aus gesintertem LiqGlass 10, welches mittels  $\mu$ SL aus 59 Schichten mit einer Schichtdicke von  $25 \mu\text{m}$  gedruckt wurde.



**Abbildung 4.36:** Mikrostereolithographie von LiqGlass 10: a) Ein Mikroburtor aus gesinterem LiqGlass 10 gedruckt mittels  $\mu$ SL aus 59 Schichten mit einer Schichtdicke von  $25\text{ }\mu\text{m}$  (Maßstab:  $160\text{ }\mu\text{m}$ ). b) REM-Aufnahme der Aufsicht des gedruckten Mikroburtors (Maßstab:  $240\text{ }\mu\text{m}$ ). c) REM-Aufnahme des gedruckten Torbogens (Maßstab:  $70\text{ }\mu\text{m}$ ). Aufgrund der längeren Belichtung (Offset:  $200\text{ }\mu\text{m}$ ) kam es zu einer unerwünschten Polymerisation in das Volumen unterhalb des Überhangs (weißer Pfeil). Um diesen Offset auszugleichen wurde der Torbogen  $200\text{ }\mu\text{m}$  höher konstruiert. Abbildung a/b publiziert in [127].

Die Zinnen des Burtors haben eine Breite von  $80\text{ }\mu\text{m}$ . Auch überhängende Strukturen wie der Torbogen mit einer Höhe von  $320\text{ }\mu\text{m}$  konnten gedruckt werden. Um das Delaminieren der einzelnen Schichten zu verhindern wurden die LiqGlass 10 Nanokomposite mit einem Offset von  $200\text{ }\mu\text{m}$  gedruckt (siehe Kapitel 8.4.1). In Abbildung 4.36 c ist zu erkennen, dass es aufgrund dieses Offsets zu einer Polymerisation in das Materialvolumen unterhalb des Überhangs kam. Um diesen Offset auszugleichen wurde der Torbogen  $200\text{ }\mu\text{m}$  höher konstruiert.

### 4.7.3 Lithographische Direktstrukturierung von Liquid Glass

Die für die  $\mu$ SL optimierten LiqGlass 10 Nanokomposite konnten zudem als negativer Photoresist für die lithographische Direktstrukturierung verwendet werden. Um die Inhibition durch Sauerstoff während der Polymerisation zu verhindern, erfolgte die Belichtung der Nanokomposite zwischen

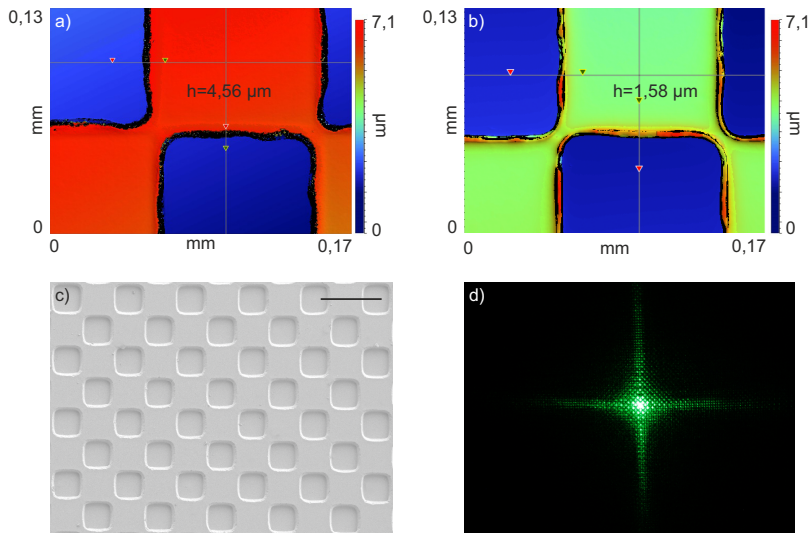
einem Substrat und einem fluorierten Glasobjektträger. Als Substrat kamen kommerzielle Objektträger aus Quarzglas und polymerisierte Liquid Glass Grünlinge zum Einsatz. Die Schichtdicke wurde mit Präzisionslehrenbändern eingestellt. Die Strukturen wurden hierbei 23 s lang bei einer Wellenlänge von 365 nm (Belichtungsintensität:  $0,6 \text{ mW/cm}^2$ ) belichtet. Nach erfolgter lithographischer Strukturierung wurde der fluorierte Glasobjektträger entfernt. Anschließend wurden die Strukturen mit Ethanol gespült und für 3 min in einer 1:1 v/v Mischung aus Methanol und Wasser im Ultraschallbad entwickelt.

Auf kommerziellen Objektträgern aus Quarzglas konnten geschlossene Schichtdicken bis zu  $10 \mu\text{m}$  strukturiert und anschließend zu Quarzglas gesintert werden. Für eine bessere Haftung der polymerisierten Strukturen während des Entwicklungsschrittes wurden die Objektträger gemäß dem Protokoll in Kapitel 8.2.1 mit dem Silan MACS beschichtet. Der Schrumpf während des Sinterns unterschied sich hierbei von den bisherigen Proben. Da das Substrat aus Quarzglas während des Sinterprozesses seine Form beibehält, erfolgte der Schrumpf bis zu einer Dicke der polymerisierten Struktur von  $10 \mu\text{m}$  anisotrop und nahezu vollständig in z-Richtung. Abbildung 4.37 a zeigt die Weißlichtinterferometermessung eines lithographisch strukturierten DOEs mit einer Strukturbreite von  $75 \mu\text{m}$  und einer Strukturhöhe von  $4,56 \mu\text{m}$ . In Abbildung 4.37 b ist das gleiche Muster nach erfolgtem Entbindern und Sintern dargestellt. Das gesinterte DOE hatte eine Strukturhöhe von  $1,58 \mu\text{m}$ . Der lineare Schrumpf in z-Richtung betrug hierbei 65,3 % und stimmt nahezu mit dem theoretisch berechneten anisotropen eindimensionalen Schrumpf von 65 % bei einem Füllgrad von 35 vol% überein. Abbildung 4.37 c zeigt die REM-Aufnahme eines gesinterten lithographisch hergestellten mikrooptischen Elements mit einer minimalen Strukturgröße von  $60 \mu\text{m}$  und demonstriert die hohe Auflösung, welche durch lithographische Direktstrukturierung erzielt werden kann. Das entsprechende Diffraktionsmuster bei Durchleuchtung der Struktur mit einem Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 532 nm ist in Abbildung 4.37 d dar-



gestellt. Bei der Herstellung von Strukturen welche höher als  $10\text{ }\mu\text{m}$  waren, kam es bei den verwendeten Mischungen zu einem zusätzlichen Schrumpfen in x-, y-Richtung, welcher bei geschlossenen Schichten oftmals zu Rissen in den gesinterten Strukturen führte.

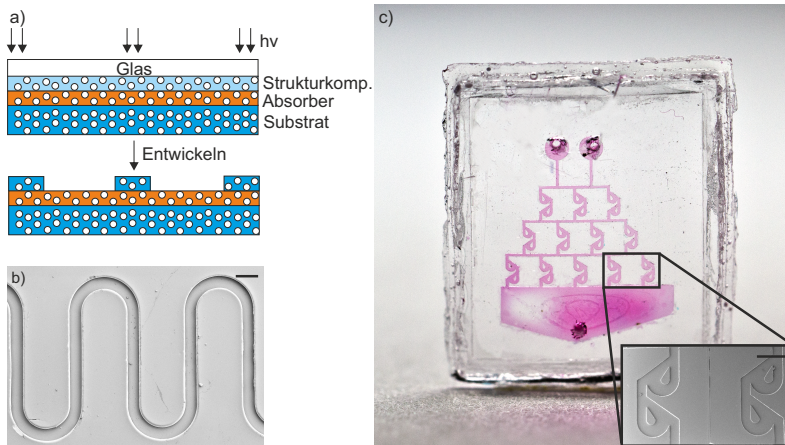
Zur Herstellung höherer Strukturen, wie sie beispielsweise in der Mikrofluidik benötigt werden, erfolgte die lithographische Strukturierung auf polymerisierten Liquid Glass Grünlingen. Da diese während der thermischen Entbinderung und dem Sintern ebenfalls schrumpften, konnten die Risse in den Strukturen verhindert werden. Um eine ausreichend hohe mechanische



**Abbildung 4.37:** Lithographische Direktstrukturierung von LiqGlass 10 auf kommerziellen Quarzglassubstraten: a) Weißlichtinterferometermessung einer polymeren lithographisch strukturierten mikrooptischen Struktur auf einem Objektträger aus Quarzglas. Die Struktur hatte eine Höhe von  $4,56\text{ }\mu\text{m}$ . b) Gesinterte mikrooptische Struktur aus a). Die Struktur hatte eine Höhe von  $1,58\text{ }\mu\text{m}$ . Die Probe schrumpfte um 65,3 % in z-Richtung. c) REM-Aufnahme einer mikrooptischen diffraktiven Struktur mit einer Strukturgröße von  $60\text{ }\mu\text{m}$  (Maßstab:  $100\text{ }\mu\text{m}$ ). d) Diffraktionsmuster bei Beleuchtung von c) mit einem Laserstrahl mit einer Wellenlänge von  $532\text{ nm}$ . Abbildung c und d publiziert in [127].

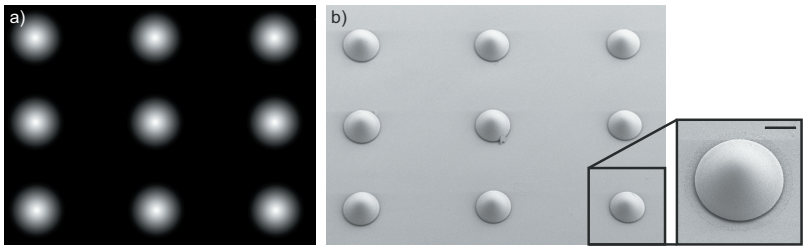
Stabilität der Bauteile gewährleisten zu können, wurden LiqGlass 1 Substrate mit einer Dicke von 1 mm hergestellt. Diese mussten wie in Kapitel 4.2 beschrieben mit POE als zweiter Phase hergestellt werden, welches zu einer starken Trübung der polymerisierten Grünlinge führte. Die unterschiedlichen Brechungsindizes von POE und  $\text{SiO}_2$  führten zu einer Rückstreuung des Lichts an der Grenzfläche zwischen dem zu strukturierenden Nanokomposit LiqGlass 10 (in Abbildung 4.38 a „Strukturkomposit“ genannt) und dem Substrat. Um diesen Rückstreuungseffekt so gering wie möglich zu halten wurde das LiqGlass 1 Substrat mit einer 50  $\mu\text{m}$  dicken Absorberschicht beschichtet (siehe Abbildung 4.38 a). Diese Absorberschicht bestand ebenfalls aus LiqGlass 1, enthielt aber zusätzlich 1 m% (bezogen auf die reaktive Komponente) des Absorbers Sudan Orange G (LiqGlass 11). Durch Verwendung dieser Absorberschicht konnten auch auf den Liquid Glass Grünlingen Auflösungen von wenigen 10  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Abbildung 4.38 b zeigt exemplarisch eine REM-Aufnahme einer gesinterten mikrofluidischen Mäanderstruktur mit einer Kanalbreite von 50  $\mu\text{m}$  und einer Kanalhöhe von 35  $\mu\text{m}$ , welche auf einem Liquid Glass Grünling strukturiert wurde.

Durch das in Kapitel 3 beschriebene Stitching, konnten diese Auflösungen auch auf einer Fläche von mehreren Zentimetern erreicht werden. Abbildung 4.38 c zeigt einen gesinterten mikrofluidischen Teslamischer mit einer Kanalbreite von 140  $\mu\text{m}$  und einer Kanalhöhe von 35  $\mu\text{m}$ . Dieser Teslamischer wurde aus 64 einzelnen Bildern zusammengesetzt. Die Struktur wurde mit einem 5-fach Objektiv belichtet. Nach erfolgter Belichtung wurde der optische Aufbau deshalb um 2,57 mm in x-Richtung bzw. um 1,92 mm in y-Richtung verfahren und das nächste Bild belichtet. Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.38 c zeigt, dass bei dieser Überlagerungsdistanz der einzelnen Bilder nahezu keine Stitchingnähte erkennbar sind. Der Teslamischer wurde mit dem in Kapitel 4.9 beschriebenen Bondingprotokoll geschlossen und mit gefärbtem Wasser gefüllt. Es ist zu erkennen, dass es weder an den Stitchingnähten noch am Bond zu einer Leckage des mikrofluidischen Chips kam.



**Abbildung 4.38:** Lithographische Direktstrukturierung von LiqGlass 10 auf polymerisierten Liquid Glass Grünlingen: a) Um die Streueffekte an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem Strukturkomposit zu reduzieren, wurde eine dünne Absorberschicht aus Liquid Glass mit einem hohen Anteil Sudan Orange G aufgebracht (LiqGlass 11). Die lithographische Direktstrukturierung erfolgte anschließend auf dieser Absorberschicht. Nach erfolgter Belichtung wurden die Strukturen in einem Lösungsmittelbad bestehend aus 1:1 v/v Methanol und Wasser entwickelt. b) REM-Aufnahme einer lithographisch strukturierten und gesinterten mikrofluidischen Mäanderstruktur mit einer Höhe von 35 µm und einer Breite von 50 µm (Maßstab: 100 µm). c) Stitching mehrerer Bilder ermöglicht die Strukturierung mit hoher Auflösung auf einer quadratzentimetergroßen Fläche. Ein Teslamischer mit einer Kanalbreite von 140 µm und einer Kanalhöhe von 35 µm zusammengesetzt aus 64 einzelnen Bildern auf einer Fläche von ungefähr 16,2 mm x 11,3 mm. Der Kanal wurde mit Hilfe des in Kapitel 4.9 beschriebenen Bondingprotokolls geschlossen und zu Demonstrationszwecken mit gefärbtem Wasser gefüllt. Es kam weder an den Stitchingnähten noch am Bond zu Leckagen. Die Nahaufnahme zeigt die REM-Aufnahme der Mischerstruktur (Maßstab: 420 µm). Abbildung c publiziert in [127].

Zur Herstellung mikrooptischer Sammellinsen wurde in dieser Arbeit die Strukturierung der LiqGlass 10 Nanokomposite mittels Graustufenlithographie untersucht. Die verwendete maskenlose Lithographieanlage kann neben der Strukturierung von binären Schwarzweißbildern auch zur Erzeugung von Graustufenbildern eingesetzt werden. Die laterale Variation in der Belichtungsdosis konnte zur Herstellung von Oberflächenreliefs verwendet werden. Die Belichtung des hochauflösenden LiqGlass 10 Nanokompositen mit dem Graustufenbild aus Abbildung 4.39 a wurde zur Herstellung der mikrooptischen Glaslinsen aus Abbildung 4.39 b verwendet. Hierfür wurde eine 1 mm dicke LiqGlass 10 Schicht bei einer Wellenlänge von 365 nm (maximale Belichtungsintensität:  $0,6 \text{ mW/cm}^2$ ) für 20 s belichtet. Nach erfolgter Belichtung wurden die Strukturen mit Ethanol gespült. Die gesinterten mikrooptischen Sammellinsen hatten einen Durchmesser von  $220 \mu\text{m}$ . Diese Technik ist besonders für die Herstellung optischer Komponenten von großem Interesse, bei denen die inhärenten Stufen der SL ein Problem darstellen.

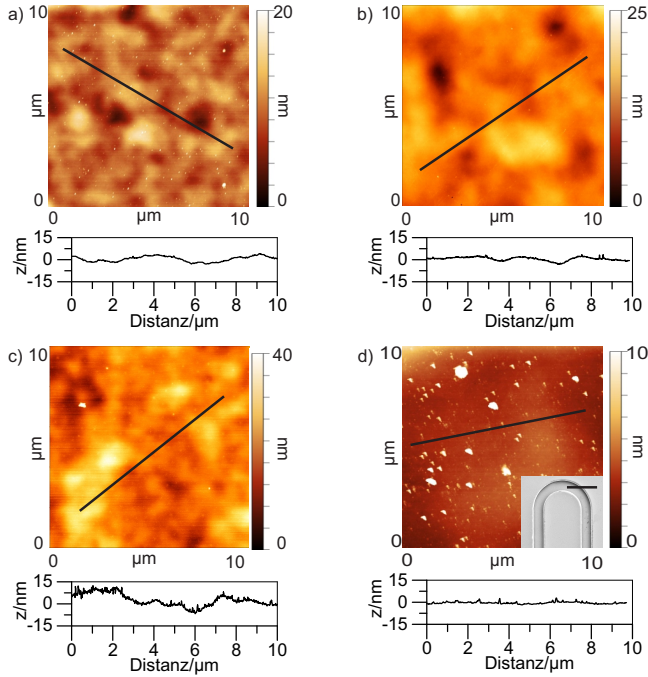


**Abbildung 4.39:** Graustufenlithographie von LiqGlass 10 Nanokompositen: a) Graustufenbild zur Strukturierung von Mikrolinsen mittels Graustufenlithographie. b) Gesinterte Mikrolinsen strukturiert auf einem Objektträger aus Quarzglas durch Belichtung des Graustufenbildes aus a) für 20 s (Belichtungsintensität:  $0,9 \text{ mW/cm}^2$  Wellenlänge: 365 nm, Maßstab:  $100 \mu\text{m}$ ). Abbildung b publiziert in [127].

## 4.8 Rauheit von gesintertem Liquid Glass

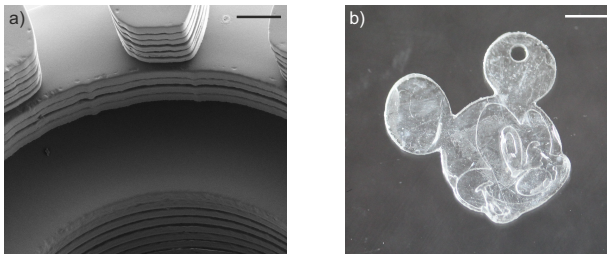
Die Oberflächenqualität von Gläsern spielt insbesondere bei der Herstellung von optischen Komponenten eine herausragende Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss des Fertigungsprozesses auf die Rauheit des gesinterten Glases untersucht.

Bei replikativ strukturierten Bauteilen hing die Rauheit vor allem von der Rauheit der verwendeten Masterstruktur ab. Aufgrund der hohen Abbildungstreue der Replikationsprozesse wurden selbst kleinste Defekte im Replikationsmaster in den Grünling übertragen und waren anschließend auch im finalen gesinterten Glas zu sehen. Dies ist bereits in Abbildung 4.23 in Kapitel 4.6.1 ersichtlich: Die Rauheit des Kekses führte zu einer rauen Oberfläche und zu den transluzenten optischen Eigenschaften des gesinterten Glaskekkes. Gesinterte Liquid Glass Nanokomposite, welche gegen eine glatte Oberfläche polymerisiert wurden, wiesen dagegen glatte Oberflächen auf. Die unterschiedlichen Nanopulver (Aerosil OX50 und Zandasil) hatten dabei keinen Einfluss auf die Rauheit der gesinterten Liquid Glass Proben. Abbildung 4.40 a/b zeigt die Rasterkraftmikroskopiemessung (engl. *atomic force microscopy*, AFM) auf einer gesinterten LiqGlass 1 und LiqGlass 3 Probe, welche beide gegen eine fluoridierte Glasplatte abgegossen wurden. Die gesinterte LiqGlass 1 Probe wies auf einer Fläche von  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  eine mittlere quadratische Rauheit von  $R_q \sim 2\text{nm}$  auf. Die gesinterte LiqGlass 3 Probe wies eine mittlere Rauheit von  $R_q \sim 3\text{nm}$  auf. Auch bei der replikativen Umformung mittels Heißprägen konnten diese glatten Oberflächen erzielt werden. Abbildung 4.40 c zeigt die AFM-Messung einer gesinterten LiqGlass 6 Probe, welche mit dem in Kapitel 4.6.2 beschriebenen Protokoll gegen einen glatten Siliziumwafer geprägt worden war. Die gesinterte Liquid Glass Probe hatte auf einer Fläche von  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  eine mittlere quadratische Rauheit von  $R_q \sim 3\text{nm}$ . Die Rauheit der stereolithographisch gedruckten Bauteile hing prozessbedingt von



**Abbildung 4.40:** Rauheit der gesinterten Liquid Glass Proben: a) AFM-Messung einer gesinterten LiqGlass 1 Probe mit einer mittleren quadratischen Rauheit von  $R_q \sim 2 \text{ nm}$ . b) AFM-Messung einer gesinterten LiqGlass 3 Probe mit einer mittleren quadratischen Rauheit von  $R_q \sim 3 \text{ nm}$ . Die Liquid Glass Nanokomposite in a) und b) wurden gegen einen glatten fluorierten Glasobjektträger abgegossen. c) AFM-Messung einer gesinterten LiqGlass 6 Probe mit einer mittleren quadratischen Rauheit von  $R_q \sim 3 \text{ nm}$ . Der thermoplastische Grünling wurde gegen die Oberfläche eines glatten Siliziumwafers geprägt. d) AFM-Messung auf einem lithographisch strukturierten und gesinterten mikrofluidischen Kanal mit einer mittleren quadratischen Rauheit von  $R_q \sim 2 \text{ nm}$ . Die lithographische Strukturierung erfolgte gegen einen fluorierten Glasobjektträger. Die REM-Aufnahme zeigt die vermessene mikrofluidische Glasstruktur (Maßstab:  $260 \mu\text{m}$ ). Die Auswertung der mittleren quadratischen Rauheiten erfolgte auf den gezeigten Flächen von  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . Die Graphen wurden entlang der eingezeichneten Linien aufgenommen. Abbildung c publiziert in [126]. Abbildung d publiziert in [127].

der Druckrichtung ab. In Abbildung 4.41 a ist eine REM-Aufnahme des Mikrobürgtors aus Abbildung 4.36 aus Kapitel 4.7.2 dargestellt. Die einzelnen Schichten des SL-Drucks sind auch im gesinterten Glas detailgetreu zu erkennen. Die Rauheit der Ober- und Unterseiten der stereolithographisch gedruckten oder lithographisch direktstrukturierten Bauteile hing dagegen vor allem von der Rauheit der Hebebühne und der transparenten Bodenplatte bzw. der Antihafschicht ab. Bauteile, welche mit dem kommerziellen SL-Drucker Asiga Pico 2 gedruckt wurden, wiesen oftmals eine raue Oberfläche auf. Der Asiga Pico 2 verwendet als Bodenplatte eine transparente Teflonfolie, welche nach längerem Drucken durch den Rakel des Druckers verkratzt. Diese Rauheit führte zu rauen Oberflächen im gedruckten Bauteil und zu einer Trübung der gesinterten Gläser (siehe Abbildung 4.41 b). Bei Verwendung der entwickelten  $\mu$ SL-Anlage, mit einer transparenten Bodenplatte bestehend aus einem fluorierten Glasobjektträger, konnten bei der  $\mu$ SL und lithographischen Direktstrukturierung Rauheiten von wenigen Nanometern erreicht werden. Abbildung 4.40 d zeigt die AFM-Messung auf einer Fläche von  $10\,\mu\text{m} \times 10\,\mu\text{m}$  eines gesinterten mikrofluidischen Glaschips, welcher mittels Lithographie strukturiert worden war (siehe Kapitel 4.7.2).



**Abbildung 4.41:** Prozessbedingte Rauheit der stereolithographisch gedruckten Liquid Glass Bauteile: a) Die gedruckten Bauteile zeigten die Schichten des stereolithographischen Drucks (Maßstab:  $40\,\mu\text{m}$ ). b) Mit dem kommerziellen SL-Drucker Asiga Pico 2 gedruckte und gesinterte Micky Maus wies aufgrund der rauen Bodenplatte des Druckers eine raue Oberfläche auf. Diese führte zu einer Trübung der gesinterten Gläser. Abbildung a publiziert in [127]. Abbildung b publiziert in [152].

Die mittlere quadratische Rauheit betrug hierbei  $R_q \sim 2 \text{ nm}$ . Der vermessene gesinterte Glaschip ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 4.40 d dargestellt. Diese Rauheitswerte sind vergleichbar mit den Werten, welche über nasschemische und physikalische Ätzprozesse in kommerziellem Quarzglas hergestellt werden können [153, 154].

## 4.9 Herstellung mikrofluidischer Glaschips

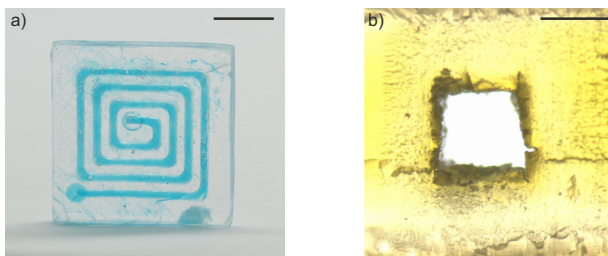
Die Herstellung mehrlagiger Glasbauteile stellt ein Problem dar, da die benötigten Bondingprotokolle für Glas plane und saubere Oberflächen benötigen. Das Bonding von Glas muss deshalb meistens unter Reinraumbedingungen durchgeführt werden [155]. Dies ist vor allem für die Herstellung mikrofluidischer Systeme aus Glas problematisch, welche meistens eine geschlossene Kanalstruktur enthalten.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mikrofluidische Kanäle bis zu einem Durchmesser von ungefähr  $700 \mu\text{m}$  direkt mittels SL (siehe Kapitel 4.7.1) hergestellt werden können. Hierbei wurde ein mikrofluidischer Kanal mit einer Kanalbreite und -höhe von  $1 \text{ mm}$  am Asiga Pico 2 gedruckt (LiqGlass 9). Während des Sinterns schrumpfte der Kanal um  $28,2 \%$  auf eine Kanalbreite und -höhe von ungefähr  $717 \mu\text{m}$ . Abbildung 4.42 a zeigt eine exemplarisch gedruckte und anschließend gesinterte mikrofluidische Spirale. In Abbildung 4.42 b ist der gedruckte Querschnitt nach erfolgreichem Entwickeln eines Kanals mit einer Kantenlänge von  $1 \text{ mm}$  dargestellt. Aufgrund der hohen Viskosität der Nanokomposite konnten diese nur schwer aus den Kanalstrukturen ausgewaschen werden, was zu rauen Kanalstrukturen führte. Kanalstrukturen mit einer Breite und einer Höhe kleiner  $1 \text{ mm}$  konnten, insbesondere bei der Herstellung komplexerer mehrlagiger Designs, nicht mehr vollständig ausgewaschen werden. Dieses Problem ist aus der SL von Polymeren bekannt [157].



### 4.9.1 Entwicklung einer Bondingmethode zum Verbinden der Grünlinge

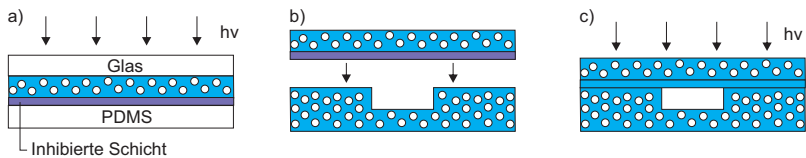
Um das Rapid Prototyping mikrofluidischer Strukturen in Glas mit für die Mikrofluidik relevanten Abmessungen zwischen  $10\text{ }\mu\text{m}$  und wenigen  $100\text{ }\mu\text{m}$  zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit eine neue Bondingmethode entwickelt. Die geforderten Auflösungen konnten mit den in den vorherigen Kapitel beschriebenen Strukturierungsverfahren Softlithographie, Heißprägen und Lithographie problemfrei hergestellt werden. Hierbei handelt es sich jedoch um 2,5-dimensionale nach oben hin offene Strukturen, welche für Anwendungen in der Mikrofluidik mit einem Deckel geschlossen werden müssen. Polymerbondingmethoden sind im Vergleich zum Glasbonding mit einem geringeren Aufwand verbunden [158]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb eine Bondingmethode auf Basis der partiellen Aushärtung der polymeren Bindermatrix zum Verbinden der Grünlinge entwickelt. Das Verfahren basiert darauf, dass die Polymerisation der acrylatischen Bindermatrix durch Sauerstoff inhibiert wird. Das Prinzip des Bondingprozesses ist in Abbildung 4.43 dargestellt. Hierfür wurde die unstrukturierte Deckelplatte gegen eine Schicht aus PDMS teilweise ausgehärtet. Hierbei



**Abbildung 4.42:** SL-Druck mikrofluidischer Glaschips: a) Exemplarische gedruckte und gesinterte mikrofluidische Spirale mit einer Kanalhöhe und -breite von  $717\text{ }\mu\text{m}$  (Maßstab:  $7\text{ mm}$ ). b) Querschnitt eines aus LiqGlass 9 gedruckten mikrofluidischen Kanals mit einer Kanalhöhe und -breite von  $1\text{ mm}$  (Maßstab:  $1\text{ mm}$ ). Abbildung publiziert in [156].

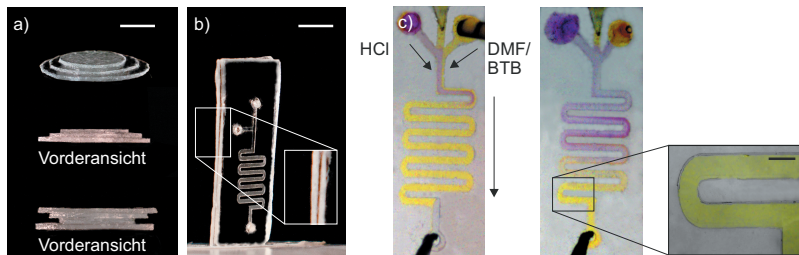
entsteht eine klebrige Schicht an der Grenzfläche zum sauerstoffdurchlässigen PDMS. Diese klebrige Schicht wird anschließend auf die ausgehärtete mikrofluidische Struktur gepresst und unter Flutbelichtung in Argonatmosphäre in einem Exsikkator vollständig ausgehärtet. Die Schichten werden dabei irreversibel verbunden. Während des anschließenden Entbinderungs- und Sinterprozesses entsteht aus den Schichten ein einheitlich verbundener Glaskörper. Zur Herstellung mehrlagiger Bauteile konnte der Bondingprozess auch mehrmals hintereinander durchgeführt werden.

In Abbildung 4.44 sind einige Bauteile dargestellt, welche durch das Bonding von LiqGlass 1 Bauteilen hergestellt wurden. Hierbei erfolgte die teilweise Aushärtung bei einer Wellenlänge von 300-400 nm für 45 s. Die vollständige Aushärtung unter Argon erfolgte ebenfalls bei dieser Wellenlänge für 2 min. Abbildung 4.44 a zeigt die Türme von Hanoi nach erfolgreichem Sintern. Hierbei konnten drei bzw. vier LiqGlass 1 Schichten erfolgreich mit der beschriebenen Technik verbunden werden. In Abbildung 4.44 b ist ein gesinterter mikrofluidischer Mischer zu sehen, welcher mittels Softlithographie strukturiert und anschließend durch partielles Aushärten gebondet wurde. Ein weiterer auf diese Weise hergestellter mikrofluidischer Mischer ist in Abbildung 4.43 c zu sehen. Hierbei wurde ein Kanal kapillar mit Bro-



**Abbildung 4.43:** Bonding der Liquid Glass Grünlinge über partielle Aushärtung zur Herstellung mikrofluidischer Chips: a) Die unstrukturierte Deckplatte wird an Luft zwischen einer Glasplatte und einer sauerstoffdurchlässigen PDMS-Folie teilweise ausgehärtet. An der Grenzfläche zwischen der PDMS-Folie und dem Liquid Glass Nanokomposit wird die Polymerisation durch Sauerstoff inhibiert. Es entsteht eine klebrige Schicht. b) Die klebrige Schicht wird auf einen zweiten strukturierten Grünling gepresst. c) Unter Flutbelichtung in Schutzgasatmosphäre härtet die Schicht vollständig aus. Es entsteht eine irreversible Verbindung zwischen den beiden Schichten.

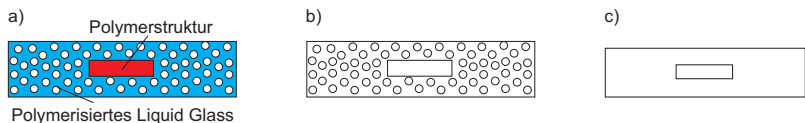
mothymolblau gelöst in Dimethylformamid (DMF) und ein weiterer Kanal mit Salzsäure befüllt. Hierbei führt die Änderung des pH-Wertes zu einem Farbumschlag entlang der mikrofluidischen Mäanderstruktur von gelb nach violett. Aus der Nahaufnahme ist zu erkennen, dass der mikrofluidische Kanal mit hoher Auflösung und ohne auftretende Leckage hergestellt werden konnten. Der Versuch zeigt zudem anschaulich die in Kapitel 4.4 beschriebene hohe chemische Resistenz der gesinterten Liquid Glass Proben. Die Ein- und Ausgänge der Kanäle wurden in den Grünling gebohrt (siehe auch Kapitel 4.6.3). Der in Kapitel 4.7.3 in Abbildung 4.38 c gezeigte mikrofluidische Teslamischer wurde ebenfalls mit diesem Bondingprotokoll gedeckelt.



**Abbildung 4.44:** Exemplarische Bauteile hergestellt durch Bonding der Grünlinge mittels partieller Aushärtung: a) Die Türme von Hanoi, hergestellt aus drei Schichten und auf dem Kopf, bestehend aus vier Schichten (Maßstab: 5 mm). b) Ein mikrofluidischer Mischer aus zwei Schichten. Die Nahaufnahme zeigt die Verbindung der zwei Schichten (Maßstab: 4 mm). c) Ein mikrofluidischer Mischer gebondet aus zwei Schichten. Ein Kanal wurde mit Bromothymolblau (BTB) gelöst in Dimethylformamid (DMF) (gelb) und ein weiterer Kanal mit Salzsäure (37 % in Wasser) befüllt. Der pH-Wechsel führt zu einem Farbumschlag von gelb nach violett. Die Nahaufnahme zeigte, dass die beiden Schichten erfolgreich verbunden wurden und keine Leckage auftrat (Maßstab: 350 µm). Abbildung in veränderter Form publiziert in [118].

## 4.9.2 Herstellung von dreidimensionalen Mikrokanalstrukturen mittels Sacrificial Template Replikation

Durch die im vorherigen Kapitel beschriebene Kombination aus Mikrostrukturierung und Bonding der Grünlinge konnten nur 2,5-dimensionale Kanalstrukturen hergestellt werden. Zur Herstellung einer dreidimensionalen mikrofluidischen Struktur müssten mehrere Schichten übereinander laminiert werden. Auch wenn das Bonding von Polymeren einfacher ist als das Verbinden von Glas, stellt es dennoch einen zusätzlichen Zeitfaktor bei der Herstellung mikrofluidischer Chips dar [159]. Insbesondere bei der Herstellung von mikrofluidischen Strukturen mit niedrigem Aspektverhältnis kann das Bonding der Schichten zudem zu Kompressionen im Kanal und zum Verschluss des Kanals führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb eine neue Technik entwickelt, die es ermöglicht, nahezu beliebige dreidimensionale Mikrostrukturen im Inneren eines Quarzglaskörpers herzustellen. Das Verfahren wird im Folgenden als Sacrificial Template Replikation (STR) bezeichnet. Das Prinzip dieses neuen Verfahrens ist in Abbildung 4.45 dargestellt. Eine polymere Struktur wird hierbei in den Liquid Glass Nanokomposit eingebettet. Beim anschließenden thermischen Entbindern verbrennt das Polymer vollständig und hinterlässt eine Kavität im Braunling. Während des Sinterns entsteht an der Stelle des Polymers die inverse Kanalstruktur in Quarzglas.

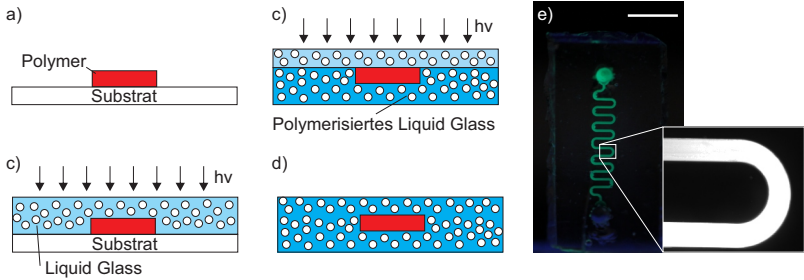


**Abbildung 4.45:** Herstellung mikrofluidischer Chips durch Sacrificial Template Replikation (STR): a) Ein Polymerfilament wird während der Polymerisation in Liquid Glass eingebettet. b) Während der anschließenden thermischen Entbindung wird das Filament vollständig zerstört und verdampft. c) Während des Sinterns entsteht die inverse und geschrumpfte Struktur in Quarzglas.

In der Literatur finden sich einige artverwandte Verfahren zur Strukturierung von Polymeren. Hierbei wird meist eine niedrigschmelzende, chemisch lösliche oder flüssige Struktur in das Polymer eingebettet, welche in einem nachträglichen Prozessschritt thermisch oder chemisch herausgelöst werden kann [159–161]. Jedoch können die verwendeten Strukturen nur mit einer Auflösung von wenigen hundert Mikrometern strukturiert werden. Zudem sind die meisten dieser Verfahren wie die *fugitive ink* Technik oder das Drucken leitfähiger Tinten auf mehrlagige 2,5-dimensionale Strukturen beschränkt. Zur Entfernung der Strukturen wird zudem stets eine Verbindung nach außen benötigt.

Der große Vorteil der thermischen Entfernung der gedruckten Strukturen während der thermischen Entbinderung der Liquid Glass Matrix liegt in der breiten Auswahl an Polymeren, welche auf diese Weise zur Strukturierung verwendet werden können. Selbst hochvernetzte duroplastische Materialien, welche mittels Lithographie oder 2-Photonenlithographie mit hoher Auflösung strukturierbar sind, können zur Strukturgebung der gesinterten Gläser genutzt werden. Zur Herstellung simpler Prototypen kann aber auch einfach nur ein dünner Nylonfaden als STR-Master verwendet werden. Die einzige Bedingung stellt die vollständige Zersetzung und das Verdampfen der polymeren Struktur bei der Entbinderungstemperatur von 600 °C dar.

Zur Herstellung 2,5-dimensionaler mikrofluidischer Kanäle in Quarzglas wurden mittels Lithographie die inversen Stegstrukturen hergestellt. Hierbei wurde das Monomer Polyethylenglycoldiacrylat 550 (PEGDA 550) mit 0,5 m% des Photoinitiators PPO versehen und mit der in Kapitel 3 beschriebenen Lithographieanlage bei einer Wellenlänge von 365 nm für 18 s (Belichtungsintensität: 2,6 mW/cm<sup>2</sup>) belichtet. Die Strukturierung erfolgte hierbei auf kommerziellen Objektträgern aus Glas. Die Strukturen wurden anschließend für 30 s in einem Lösungsmittelbad aus 2-Propanol entwickelt und mit Luft getrocknet.



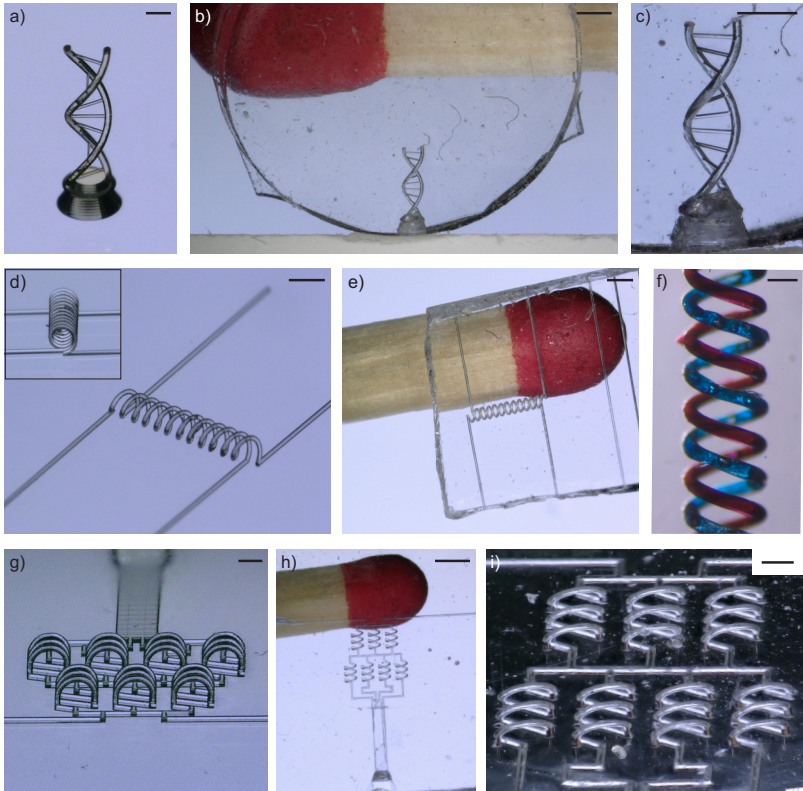
**Abbildung 4.46:** Herstellung mikrofluidischer Kanäle durch die Kombination von Lithographie und STR: a) Die polymere Struktur wird lithographisch auf einem Substrat (z.B. Objektträger aus Glas) strukturiert. b) Liquid Glass wird auf dem Substrat ausgehärtet und die filigrane Polymerstruktur mit dem ausgehärteten Grünling vom Substrat abgelöst. c) Die offene Seite wird mit einer Schicht Liquid Glass überschichtet und ausgehärtet. d) Nach erfolgter Polymerisation ist die polymere Mikrostruktur vollständig im Liquid Glass Grünling eingebettet. e) Gesinterte mikrofluidische Mäanderstruktur mit einem Kanaldurchmesser von  $100\ \mu\text{m}$  und einer Kanalhöhe von  $35\ \mu\text{m}$  hergestellt durch lithographische Strukturierung von PEGDA550 und STR in LiqGlass 1. Die Struktur wurde zur besseren Visualisierung mit einer fluoreszierenden Flüssigkeit befüllt (Maßstab:  $2\ \text{mm}$ ). Abbildung in Veröffentlichung in [162].

Das Prinzip des Einbettungsprozesses in Liquid Glass ist in Abbildung 4.46 a-d dargestellt. Die lithographisch hergestellten Polymerstrukturen wurden mit LiqGlass 1 übergossen und mittels Flutbelichtung bei einer Wellenlänge von  $300\text{--}400\ \text{nm}$  für  $3\ \text{min}$  polymerisiert (siehe Abbildung 4.46 b). Anschließend wurde die polymere Mikrostruktur mit dem Grünling vom Glasobjektträger abgelöst und die Struktur mit einer dünnen Schicht LiqGlass 1 geschlossen (siehe Abbildung 4.46 c). Durch den Transfer mit Hilfe des Glasobjektträgers konnte eine Zerstörung der filigranen Mikrostrukturen verhindert werden. In Abbildung 4.46 e ist eine exemplarisch gesinterte mikrofluidische Mäanderstruktur mit einem Kanaldurchmesser von  $100\ \mu\text{m}$  und einer Kanalhöhe von  $30\ \mu\text{m}$  zu sehen, welche auf die beschriebene Weise hergestellt wurde. Der Kanal wurde zu Demonstrationszwecken mit einer fluoreszierenden Flüssigkeit gefüllt.

Wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, können mit Hilfe der 2-Photonenlithographie dreidimensionale Mikrostrukturen mit hoher Auflösung hergestellt werden. In Zusammenarbeit mit der Firma Nanoscribe (Deutschland) wurden in dieser Arbeit mittels 2-Photonenlithographie geschriebene Strukturen als STR-Masterstruktur in die Liquid Glass Nanokomposite eingebettet. Durch die Kombination der 2-Photonenlithographie und der STR können erstmals nahezu beliebige dreidimensionale Mikrostrukturen und mikrofluidische Kanäle mit Auflösungen im Mikrometerbereich in Quarzglas hergestellt werden.

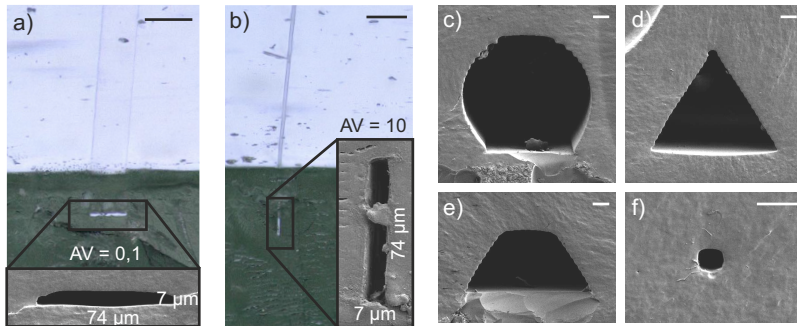
Hierbei kamen die kommerziell erhältlichen 2-Photonenlithographie Resiste IP-S und IP-Meso der Firma Nanoscribe zum Einsatz. Die Strukturen wurden hierbei auf Objektträgern aus Glas gedruckt und mit der oben beschriebenen Transfertechnik in Liquid Glass eingebettet. Um ein leichtes Ablösen der Strukturen von den Objektträgern zu gewährleisten, wurden die Objektträger vor dem Druck mit Sauerstoffplasma behandelt.

Abbildung 4.47 zeigt exemplarisch mittels 2-Photonenlithographie gedruckte dreidimensionale Mikrostrukturen und die inversen Kanalstrukturen in gesintertem Liquid Glass. In Abbildung 4.47 a ist beispielhaft eine aus IP-S gedruckte dreidimensionale DNA-Helix dargestellt. Die Stege zwischen den Helices haben einen Durchmesser von  $28\text{ }\mu\text{m}$ . In Abbildung 4.47 b/c ist die inverse Struktur in gesintertem Liquid Glass zu sehen. Die Stege zwischen den Helices haben im gesinterten Glas, einen Durchmesser von  $20\text{ }\mu\text{m}$ . Abbildung 4.47 d-f zeigt zwei parallel laufende Spiralen. Die gesinterten Kanäle haben einen Durchmesser von  $74\text{ }\mu\text{m}$ . Die Kanäle wurden zu Demonstrationszwecken mit jeweils einer blauen und roten Flüssigkeit befüllt (siehe Abbildung 4.47 f). Zudem ist in Abbildung 4.47 g-i ein dreidimensionaler mikrofluidischer Gradientenmischer dargestellt. Die Kanäle des gesinterten Mischers haben hierbei einen Kanaldurchmesser von  $74\text{ }\mu\text{m}$  und erstrecken sich über eine Fläche von  $1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$  (siehe Abbildung 4.47 h).



**Abbildung 4.47:** Herstellung geschlossener Kavitäten durch Kombination von 2-Photonenlithographie und STR: a) DNA-Helix gedruckt aus IP-S (Maßstab: 500 µm). b) Inverse DNA-Helix als Kavität in gesintertem LiqGlass 1 (Maßstab: 750 µm). c) Nahaufnahme der Struktur aus b). Die Verbindungskanäle haben einen Durchmesser von 20 µm (Maßstab: 400 µm). d) Zwei parallel laufende mikrofluidische Spiralen gedruckt in IP-S (Maßstab: 900 µm). e) Inverse Kanalstruktur der Struktur aus d) in gesintertem LiqGlass 1 (Maßstab: 700 µm). f) Nahaufnahme der Kanalstruktur aus e). Die Spiralen wurden zu Demonstrationszwecken mit rot und blau gefärbtem Wasser befüllt (Maßstab: 140 µm). g) Dreidimensionaler mikrofluidischer Gradientenmischer gedruckt in IP-S (Maßstab: 600 µm). h) Inverser Gradientenmischer in gesintertem LiqGlass 1 mit einem Kanaldurchmesser von 74 µm (Maßstab: 2 mm). i) Nahaufnahme der Struktur aus h) (Maßstab: 280 µm). Abbildung in Veröffentlichung in [162].





**Abbildung 4.48:** Kanalquerschnitte hergestellt durch die Kombination von STR und 2-Photonenlithographie: a) Rechteckiger Kanal mit einem Aspektverhältnis von 0,1. Die Nahaufnahme zeigt die REM-Aufnahme des Kanalquerschnitts mit einer Höhe von 7 µm und einer Breite von 74 µm (Maßstab: 100 µm). b) Rechteckiger Kanal mit einem Aspektverhältnis von 10. Die Nahaufnahme zeigt die REM-Aufnahme des Kanalquerschnitts mit einer Höhe von 74 µm und einer Breite von 7 µm (Maßstab: 100 µm). c) REM-Aufnahmen eines nahezu runden Kanalquerschnitts mit einem Kanaldurchmesser von 74 µm. Die abgeflachte Seite ist auf den 2-Photonenlithographieprozess zurückzuführen, da die Polymerstruktur auf ein flaches Substrat polymerisiert wird. d) REM-Aufnahme eines dreieckigen Kanalquerschnitts und e) eines trapezförmigen Kanalquerschnitts. Die Unterseite des Dreiecks und des Trapez haben eine Länge von 74 µm. f) REM-Aufnahme eines rechteckigen Kanalquerschnitts mit einer Kantenlänge von 7 µm (Maßstab c-f: 10 µm). Abbildung in Veröffentlichung in [162].

Durch die Kombination von 2-Photonenlithographie und STR ist es zudem erstmals möglich nahezu beliebige Kanalquerschnitte mit hoher Auflösung in Quarzglas herzustellen. Es wurden sowohl Kanalstrukturen mit einem Aspektverhältnis von 0,1 als auch mit einem Aspektverhältnis von 10 hergestellt. Der Kanal in Abbildung 4.48 a hat eine Breite von 74 µm und eine Höhe von 7 µm. In Abbildung 4.48 b ist ein Kanal mit einem Aspektverhältnis von 10 mit einer Höhe von 74 µm und einer Breite von 7 µm dargestellt. Des Weiteren wurden in dieser Arbeit mikrofluidische Kanäle mit sphärischen, trapezförmigen, dreieckigen und rechteckigen Kanalquerschnitten hergestellt (siehe Abbildung 4.48 c). Die untere Grundseite des Trapezes, der Durchmesser des Kreises und die Kantenlänge des Dreiecks betrugen

im gesinterten Zustand der Kanäle jeweils  $74\text{ }\mu\text{m}$ . Der quadratische Kanal in Abbildung 4.48 f hatte eine Kantenlänge von  $7\text{ }\mu\text{m}$  über eine Länge von 1 cm. Die polymeren Strukturen zur Herstellung der Kanalquerschnitte wurden aus dem Material IP-Meso gedruckt. Die Kombination der beiden Techniken vereint die Geschwindigkeit eines Replikationsprozesses mit der hochauflösenden Strukturgebung der 2-Photonenlithographie. Da nur die Mikrostruktur nicht aber das Volumen des mikrofluidischen Chips gedruckt werden musste, konnte der mikrofluidische Mischer in Abbildung 4.47 g in 2,5 h gedruckt werden. Die Herstellung der einzelnen 2,5-dimensionalen polymeren Stegstrukturen mit einer Länge von 1 cm aus Abbildung 4.48 erfolgte in 5 min.



## **5 Additive Fertigung und Direktstrukturierung acrylatbasierter Polymere**

In dieser Arbeit wurden neue Materialkompositionen entwickelt, welche die lithographische Direktstrukturierung von thermoplastischem PMMA ermöglicht. Des Weiteren wurde eine Formulierung entwickelt, welche die additive Fertigung mittels SL von hochfluorierten PFPE-Methacrylaten erlaubt. Bei beiden Verfahren wurde der Schwerpunkt auf die Herstellung mikrofluidischer Chips gelegt.

### **5.1 Lithographische Direktstrukturierung und Replikation von PMMA**

#### **5.1.1 Motivation und Stand der Technik**

PMMA ist eines der wichtigsten thermoplastischen Polymere der industriellen Massenfertigung [15]. Die Materialeigenschaften von PMMA machen es zudem zu einem interessanten Material für Anwendungen in der Mikrofluidik: PMMA ist im sichtbaren Wellenlängenbereich optisch transparent, verfügt über eine geringe Autofluoreszenz, ist biokompatibel und weist eine gute elektrische und mechanische Stabilität auf. Mikrofluidische Kanäle aus PMMA wurden bereits zur Analyse von DNA, Proteinen, Aminosäuren und Peptiden genutzt [163, 164]. PMMA gilt des Weiteren als eines der am

wenigsten hydrophoben industriell genutzten Polymere, was es für Anwendungen wie die kapillargetriebene Mikrofluidik interessant macht [165]. Da sich PMMA bei erhöhten Temperaturen in sein Monomer MMA zersetzen und somit recyceln lässt, gilt es zudem als interessantes Material für mikrofluidische Einwegartikel [166].

Aufgrund der thermoplastischen Natur des Polymers werden mikrofluidische Chips aus PMMA jedoch meist mittels industrieller Replikationsverfahren wie Heißprägen oder Spritzguss strukturiert [167, 168]. In der Literatur finden sich einige Verfahren zur Herstellung mikrofluidischer Chips, welche auch im Labormaßstab angewendet werden können. Diese wurden in Übersichtsartikeln von Becker und Chen zusammengefasst [166, 169]. Einige wichtige Techniken sollen im Folgenden dargestellt werden. Häufig werden Prägetechniken, wie z.B. das Raumtemperaturprägen bei einem Druck von 16 MPa in Kombination mit einem Siliziumwafer oder das Lösungsmittelprägen verwendet [170, 171]. Bei letzterem wird die Oberfläche vorab mit Acetonitril angelöst und die weiche Schicht in eine Masterstruktur gedrückt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und das feste Polymer aus der Form genommen. Brister *et. al* beschreiben eine Methode, bei welcher PMMA durch eine PDMS-Maske mit einer Aceton/Ethanol-Mischung geätzt wird [172]. Jedoch konnten mit dieser Methode lediglich Kanäle mit einem Aspektverhältnis von ungefähr 0,1 hergestellt werden. Alle diese Strukturierungsverfahren sind zudem nicht direkt und benötigen die zeitaufwändige Herstellung eines Replikationsmasters oder einer Ätzmaske.

Laserstrukturierung und Fräsen stellen derzeit die meistgenutzten Verfahren zur direkten Herstellung mikrofluidischer Strukturen in PMMA dar. Jedoch führt Fräsen zu rauen Oberflächen ( $R_a > 100\text{ nm}$ ), welche oftmals eine nachträgliche Oberflächenbehandlung notwendig machen [173–175]. Hochaufgelöste mikrofluidische Kanäle können in PMMA mittels CO<sub>2</sub>- oder Ultrakurzpulslasern hergestellt werden [176, 177]. Jedoch sind die mikrofluidischen Strukturen aufgrund des Gaußschen Intensitätsprofils des

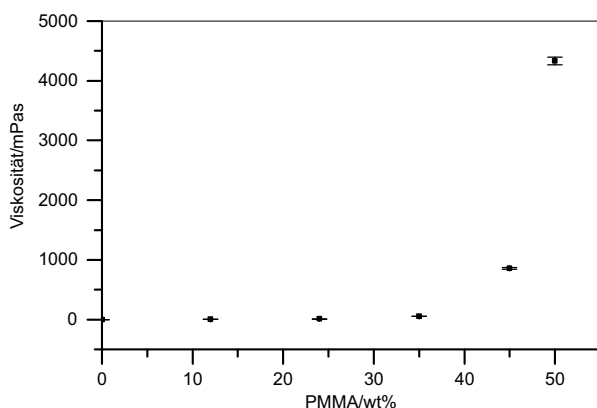
Laserstrahls meist auf V-förmige Kanalstrukturen beschränkt. Die Rekondensation des verdampften Materials führt des Weiteren auch hier zu rauen Oberflächen ( $R_a > 170\text{ nm}$ ), welche ebenfalls oftmals eine Nachbehandlung erfordern [176, 178, 179]. Zudem sind die benötigten Lasersysteme oftmals kostspielig und stehen gerade kleineren Laboren meist nicht zur Verfügung. Einfache Strukturen in PMMA-Filmen wurden kürzlich mit Hilfe von elektrischen Feldern oder Excimerlasern in Kombination mit gedopten PMMA-Filmen erzielt. Jedoch sind die Strukturen nur wenige Mikrometer hoch und damit für die Herstellung der meisten mikrofluidischen Systeme ungeeignet [180, 181].

Eine kostengünstige Methode zur Herstellung mikrofluidischer PMMA-Chips stellt die replikative Strukturierung sogenannter PMMA-Präpolymere dar. Diese bestehen aus dem Monomer MMA und PMMA und können mit Hilfe von Licht, Hitze oder einer Redox-Initiierung radikalisch polymerisiert werden. PMMA-Präpolymere wurden zur Herstellung mikrofluidischer Strukturen bereits gegen eine Vielzahl unterschiedlicher Masterstrukturen aus Edelstahl, Silizium, PDMS oder Gelatine polymerisiert [182–185].

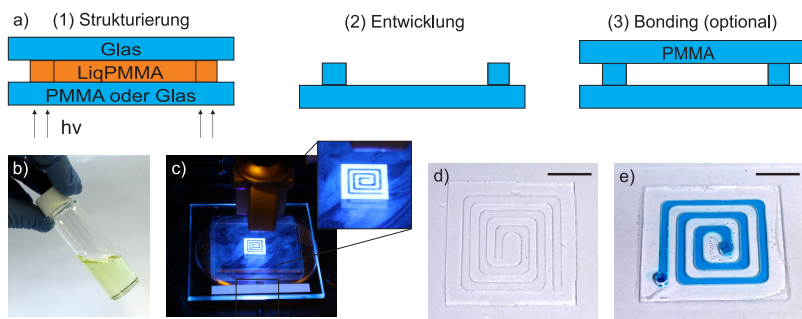
Die Möglichkeit PMMA-Präpolymere mit Licht polymerisieren zu können, macht diese Materialien interessant für lithographische Direktstrukturierungsverfahren. Jedoch enthalten die in der Literatur zur Replikation mikrofluidischer Chips beschriebenen, thermisch polymerisierten PMMA-Präpolymere und kommerziell erhältlichen PMMA-Präpolymere nur einen PMMA-Anteil von maximal 30 m%. Dies ist auf den in Kapitel 2.3 beschriebenen Geleffekt zurückzuführen, der bei der Substanzpolymerisation von MMA bei einem PMMA-Anteil von ungefähr 25 m% einsetzt [186, 187]. Auf diese Weise hergestellte PMMA-Präpolymere weisen zudem meist ein hohes Molekulargewicht auf. Balke *et al.* bestimmten das mittlere Molekulargewicht derartiger PMMA-Präpolymere beim Einsetzen des Geleffektes mit  $M_W \sim 200.000\text{ g/mol}$  [188]. Dies stellt ein Problem bei der lithographischen Direktstrukturierung dar, da der Löslichkeitskontrast zwischen den belichteten und unbelichteten Bereichen nur gering ist.

### 5.1.2 Entwicklung des PMMA-Präpolymers für die lithographische Direktstrukturierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein PMMA-Präpolymer entwickelt, welches lithographisch mit UV-Licht polymerisiert und strukturiert werden kann. Das entwickelte PMMA-Präpolymer wird im Folgenden als Liquid PMMA bezeichnet. Hierzu wurde PMMA-Pulver mit einem definierten Molekulargewicht von  $M_W \sim 15.000 \text{ g/mol}$  bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  in MMA gelöst. In Abbildung 5.1 ist die dynamische Viskosität der PMMA-Präpolymere mit steigendem PMMA-Gehalt bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  dargestellt. Zwischen 0 m% und 24 m% PMMA steigt die Viskosität nur leicht von  $0,62 \pm 0,04 \text{ mPas}$  (3 Messungen) auf  $8,2 \pm 0,53 \text{ mPas}$  (3 Messungen) an. Oberhalb einer Konzentration von 35 m% PMMA steigt die Viskosität der PMMA-Präpolymere stark an. Auf diese Weise konnten bis zu 50 m% PMMA in MMA gelöst werden. Die Viskosität dieser Mischungen lag bei  $4334 \pm 62,55 \text{ mPas}$  (3 Messungen).



**Abbildung 5.1:** Viskosität von Liquid PMMA in Abhängigkeit des PMMA-Gehaltes. PMMA mit einem Molekulargewicht von  $15.000 \text{ g/mol}$  wurde bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  in MMA gelöst. Oberhalb eines PMMA-Anteils von 35 m% steigt die Viskosität von Liquid PMMA stark an (3 Messungen, Temperatur:  $25^\circ\text{C}$ ). Abbildung publiziert in [189].



**Abbildung 5.2:** Prinzip der Direktstrukturierung von Liquid PMMA: a) (1) Belichtung von Liquid PMMA zwischen einem Substrat und einem fluoridierten Glasobjektträger, (2) Entwicklung der Strukturen in einer Lösungsmittelmischung bestehend aus 3:2 v/v Methylisobutylketon und 2-Propanol, (3) Lösungsmittelbonding zum Deckeln der mikrofluidischen Strukturen. b) Liquid PMMA Präpolymer. Die gelbe Färbung des Präpolymers ist auf den Photoinitiator PPO zurückzuführen. c) Belichtung mit der Belichtungseinheit des kommerziellen SL-Druckers Asiga Pico 2. d) Ausgehärtete und entwickelte mikrofluidische Struktur mit einem Kanaldurchmesser von 1 mm und einer Kanalhöhe von 200 µm (Maßstab: 7 mm). e) Gebondete und mit gefärbtem Wasser gefüllte mikrofluidische Struktur aus d) (Maßstab: 7 mm). Abbildungen publiziert in [189].

Das Verhältnis von 50:50 (m/m) MMA zu PMMA erwies sich als die geeignetste Mischung für die schnelle und hochauflösende lithographische Direktstrukturierung. Aufgrund der erhöhten Viskosität der mit 50 m% PMMA gefüllten Präpolymere erfolgte die Polymerisation deutlich schneller als bei niedergefüllten PMMA-Präpolymeren. Die schnellere Polymerisationsgeschwindigkeit kann auf den verfrühten Start des Gel-Effektes bei hochviskosen Präpolymeren zurückgeführt werden [54]. Noch höhere PMMA-Anteile führten zu einer starken Erhöhung der Viskosität der Präpolymere und eingeschlossene Luftblasen konnten nur noch schwer entfernt werden.

Das Prinzip der lithographischen Direktstrukturierung ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Liquid PMMA wurde mit 1 m% (bezogen auf die reaktive MMA-Komponente) des Photoinitiators PPO versehen. 0,1 m% des Inhibitors (bezogen auf die reaktive MMA-Komponente) Hydrochinon wurde zur Erhö-



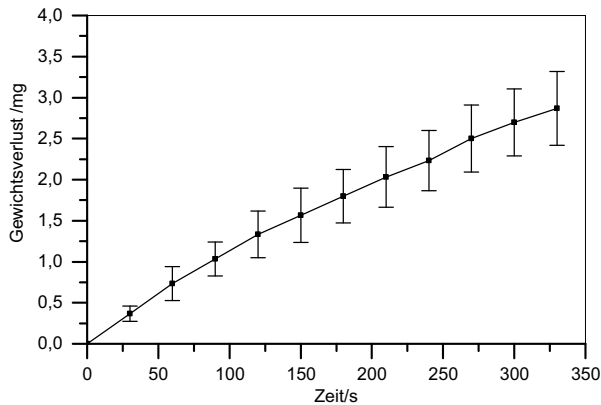
hung der lateralen Auflösung und zur Reduktion der Dunkelpolymerisation (siehe Kapitel 2.3) hinzugegeben. Analog zu den in Kapitel 4.7.2 beschriebenen Liquid Glass Nanokompositen erwies sich die Dunkelpolymerisation insbesondere bei langen Stitchingprozessen als problematisch, da aufgrund der weiterlaufenden Polymerisation zuerst belichtete Strukturen schwerer zu entwickeln waren, als zuletzt belichtete Strukturen.

Liquid PMMA wurde auf bereits ausgehärteten, thermisch vorpolymerisierten PMMA-Präpolymeren sowie auf kommerziellen PMMA- und Glassubstraten strukturiert. Die Glassubstrate wurden gemäß dem Protokoll in Kapitel 8.2.1 mit dem Silan MACS funktionalisiert, um eine bessere Anhaftung am Substrat zu gewährleisten. Um das Verdampfen von MMA und die Inhibition der Polymerisation durch Sauerstoff zu verhindern, wurde der Aufbau während der Belichtung mit einem fluorierten Objektträger aus Glas geschlossen. Die Objektträger wurden gemäß dem Protokoll in Kapitel 8.2.1 mit dem Silan 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylchlorsilan funktionalisiert. Bei Verwendung einer offenen Belichtungskammer mit einer freien Oberfläche von 64 mm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 25 °C dampften aus den Liquid PMMA Präpolymeren pro Minute 0,4-0,8 mg MMA ab (siehe Abbildung 5.3). Der Aufbau wurde deshalb innerhalb von 5 min geschlossen, um die Ausbildung einer festen PMMA-Schicht auf der Oberfläche zu verhindern. Die Dicke der Strukturen wurde mit Präzisionslehrenbändern eingestellt. Als Belichtungseinheit kam in dieser Arbeit der kommerzielle SL-Drucker Asiga Pico 2 (siehe Abbildung 5.2 c) und die in Kapitel 3 beschriebenen Lithographieanlage zum Einsatz. Nach erfolgter Belichtung wurde der fluorierte Glasobjektträger entfernt.

Die polymerisierten Strukturen wurden in einem Lösungsmittelbad bestehend aus 3:2 v/v Methylisobutylketon (MIBK) und 2-Propanol für 3 min im Ultraschallbad entwickelt. Anschließend wurden die Strukturen mit 2-Propanol gespült und mit Druckluft getrocknet. MIBK wies eine hohe Löslichkeit gegenüber Liquid PMMA auf, führte jedoch ebenfalls zu einem Angriff der polymerisierten Strukturen. 2-Propanol wies dagegen eine ge-

ringe Löslichkeit gegenüber den polymerisierten Liquid PMMA Strukturen auf und wurde zur Reduktion der Entwicklungsgeschwindigkeit und Erhöhung des Entwicklungskontrastes beigegeben. Ähnliche Entwicklersysteme wurden in der Literatur zur Entwicklung mittels Elektronenstrahlolithographie strukturierter PMMA-Positivlacke beschrieben [190].

Zum Deckeln der offenen mikrofluidischen Strukturen wurde eine Lösungsmittelbondingmethode von Klank *et. al* adaptiert [178]. Die ausgehärtete Liquid PMMA Struktur wurde hierfür in 2-Propanol getaucht und 10 min lang auf eine ausgehärtete PMMA-Platte gedrückt, welche aus dem kommerziell erhältlichen PMMA-Präpolymer Plexit 55 Röhm hergestellt wurde. Verbleibendes Lösungsmittel im Kanal wurde mit Hilfe von Druckluft entfernt. Anschließend wurde der Chip ohne Druck für 15 min bei 70 °C in den Ofen gelegt, wobei das restliche Lösungsmittel verdampfte. Der Bond zeigte eine hohe Stabilität über mehrere Tage.



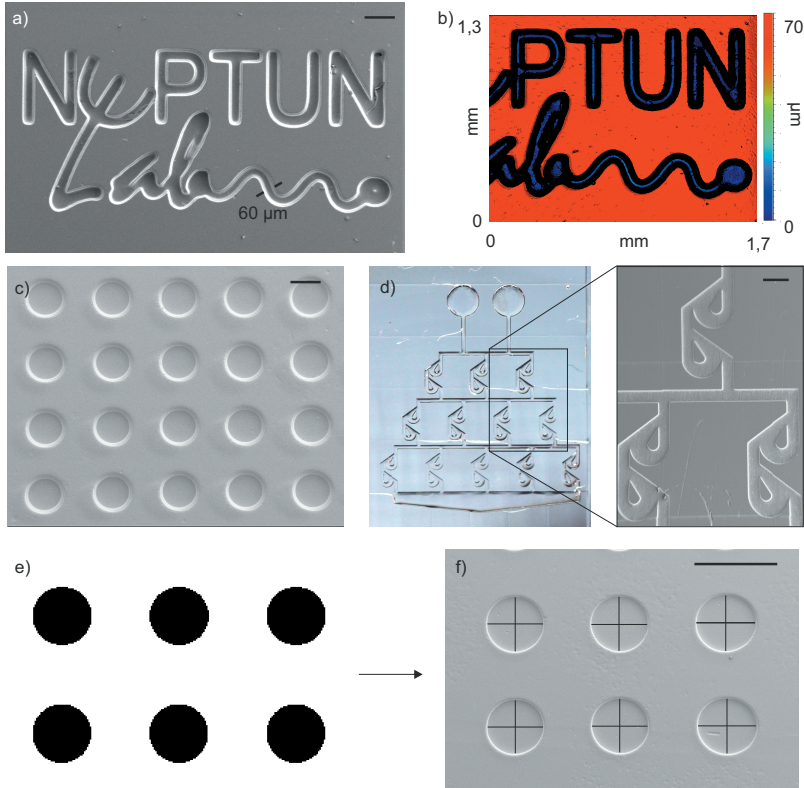
**Abbildung 5.3:** Verdampfen von MMA aus Liquid PMMA in einer nicht geschlossenen Polymerisationskammer. Bei einer freien Oberfläche zu Luft von 64 mm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 25 °C verdampften pro Minute ca. 0,4-0,8 mg MMA aus den Liquid PMMA Präpolymeren (3 Messungen). Abbildung publiziert in [189].

Abbildung 5.2 d und e zeigen beispielhaft eine mikrofluidische Spirale mit einem Kanaldurchmesser von 1 mm und einer Höhe von 200  $\mu\text{m}$ , welche mit dem Asiga Pico 2 strukturiert wurde (Belichtungszeit: 100 s, Belichtungsintensität: 8,8  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ). Die Struktur wurde kapillar mit gefärbtem Wasser gefüllt. Es ist zu erkennen, dass die verwendete Lösungsmittelbondingmethode erfolgreich zum Deckeln der mikrofluidischen Struktur verwendet werden konnte und es zu keiner Leckage kam.

Mit Hilfe der maskenlosen Lithographieanlage konnten deutlich höhere Auflösungen von wenigen 10  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Abbildung 5.4 a zeigt die REM-Aufnahme des Logos der Arbeitsgruppe NeptunLab. Die Strukturen hatten eine Breite zwischen 60-100  $\mu\text{m}$  und eine Höhe von 70  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 5.4 c sind zudem Mikrokavitäten mit einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  und einer Höhe von 50  $\mu\text{m}$  dargestellt. Die bis zu 70  $\mu\text{m}$  hohen Strukturen wurden an der maskenlosen Lithographieanlage mit einer Wellenlänge von 365 nm für 26 s belichtet (Belichtungsintensität: 2,1  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ).

Durch Stitching konnten Auflösungen von 200  $\mu\text{m}$  auch bei Liquid PMMA auf einer Fläche von mehreren Zentimetern erreicht werden. Bei dem verwendeten 5-fach Objektiv wurden der optische Aufbau deshalb nach erfolgter Belichtung um 2,57 mm in x-Richtung und um 1,92 mm in y-Richtung verfahren. Abbildung 5.4 d zeigt einen mikrofluidischen Teslamischer mit einer Kanalbreite von 200  $\mu\text{m}$  und einer Kanalhöhe von 70  $\mu\text{m}$ . Der Teslamischer wurde aus 42 einzelnen Bildern zusammengesetzt und hatte eine Gesamtfläche von 17,5 mm  $\times$  13,4 mm. Das Inset zeigt die REM-Aufnahme der Mischerstruktur. Es ist zu erkennen, dass bei richtiger Wahl der Stitching Parameter nahezu keine Stitchingnähte mehr zu erkennen sind.

Die Dichte von Liquid PMMA und der polymerisierten Liquid PMMA Proben wurde mit einem Pyknometer charakterisiert. Die Dichte von Liquid PMMA betrug  $1,051 \pm 0,006 \text{ g/ml}$ . Ausgehärtetes Liquid PMMA wies eine Dichte von  $1,166 \pm 0,005 \text{ g/ml}$  auf. Der Volumenschrumpf während der Polymerisation betrug damit ungefähr 9,9 %. Dieser Volumenschrumpf entspricht einem linearen Schrumpf von ungefähr 2,1 %. Die Dichte der poly-



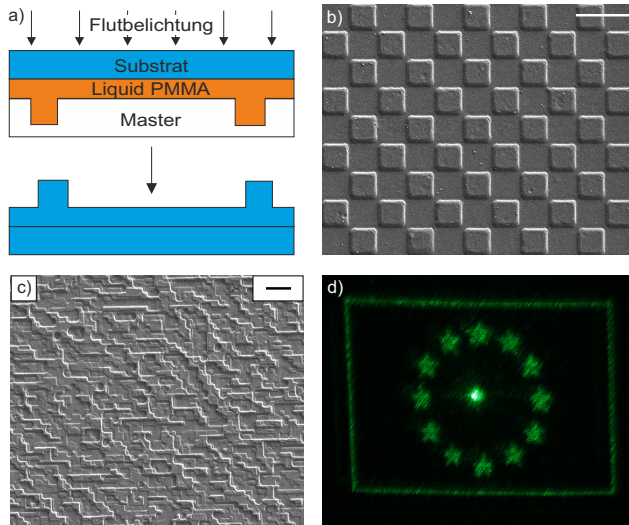
**Abbildung 5.4:** Direktstrukturierung von Liquid PMMA mittels Lithographie: a) REM-Aufnahme des Logos des NeptunLab mit einer Kanalbreite zwischen 60-100 µm und einer Höhe von 70 µm (Maßstab: 400 µm). b) Weißlichtinterferometermessung des Schriftzuges aus a). c) REM-Aufnahme lithographisch strukturierter Liquid PMMA Mikrokavitäten mit einem Durchmesser von 100 µm und einer Höhe von 50 µm (Maßstab: 100 µm). d) Mikrofluidischer Teslamischer mit einer Kanalbreite von 200 µm und Höhe von 70 µm. Der Mischer wurde aus 42 einzelnen Bildern zusammengesetzt (Maßstab: 400 µm). e) Bitmap-Grafik zur Herstellung der Mikrokavitäten in f) mit Hilfe der maskenlosen Lithographieanlage. Das Bild resultiert in projizierten Mikrokavitäten mit einer Größe von 200 µm. f) REM-Aufnahme der resultierenden Mikrokavitäten mit einem Durchmesser von  $200,5 \pm 5,8 \mu\text{m}$  (12 Messungen). Dies entspricht einer Abweichung von ungefähr 2,5 % von der Originalgröße der Bitmap-Grafik. Die Messungen erfolgten an den eingezeichneten schwarzen Linien. Abbildungen publiziert in [189].

merisierten Liquid PMMA Proben stimmte damit gut mit den in der Literatur beschriebenen Referenzwerten zwischen 1,17-1,20 g/ml überein [191]. Um die Genauigkeit der Direktstrukturierung von Liquid PMMA zu charakterisieren, wurde exemplarisch der projizierte Durchmesser von 200 µm einer vorgegebenen Bitmap-Grafik mit dem Durchmesser der resultierenden Liquid PMMA Kavitäten verglichen (siehe Abbildung 5.4 e/f). Die Mikrokavitäten wiesen einen Durchmesser von  $200,5 \pm 5,8 \mu\text{m}$  (12 Messungen) und eine Abweichung von ungefähr 2,5 % von der Größe der projizierten Bitmap-Grafik auf.

Liquid PMMA konnte zudem mittels softlithographischem Replikationsguss strukturiert werden. Um eine möglichst hohe mechanische Stabilität zu erhalten, wurde das Liquid PMMA Präpolymer zwischen einem Substrat (z.B. einer kommerziellen PMMA-Platte) und einer Masterstruktur (hier: PDMS-Master) eingebracht. Liquid PMMA wurde anschließend mit sichtbarem Licht bei einer Wellenlänge von 415 nm für 180 s ausgehärtet. Abbildung 5.5 a zeigt den prinzipiellen Aufbau der Replikation von Liquid PMMA. In Abbildung 5.5 b ist ein repliziertes Mikroschachbrettmuster mit einer minimalen Strukturgröße von 6 µm dargestellt. Abbildung 5.5 zeigt ein exemplarisches DOE mit einer minimalen Strukturgröße von ungefähr 2 µm. Das dazugehörige Diffraktionsmuster bei Belichtung der Struktur mit einem Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 532 nm ist in Abbildung 5.5 d zu sehen.

In Tabelle 5.1 sind die Prozesszeiten für die einzelnen Fertigungsschritte zusammengefasst. Mit Hilfe der entwickelten Liquid PMMA Methode konnte eine mikrofluidische Struktur in wenigen Minuten strukturiert und ein funktionsfähiger mikrofluidischer Chip in weniger als einer Stunde hergestellt werden.

Die thermische Stabilität der ausgehärteten Liquid PMMA Proben wurde mit Hilfe von TGA-Messungen nachgewiesen und mit kommerziellem PMMA verglichen (siehe Abbildung 5.6). Zwischen 140 und 240 °C ist bei den polymerisierten Liquid PMMA Proben ein Massenverlust von unge-



**Abbildung 5.5:** Replikation von Liquid PMMA mittels softlithographischem Replikationsguss: a) Liquid PMMA wird zwischen einem Substrat und einer Masterstruktur aus PDMS gebracht und für 180 s bei einer Wellenlänge von 415 nm mittels Flutbelichtung ausgehärtet. b) Ein exemplarisches Mikroschachbrett (Maßstab: 12 µm) und c) ein DOE repliziert in ausgehärtetem Liquid PMMA (Maßstab: 20 µm). d) Das Diffraktionsmuster bei Belichtung der Struktur in c) mit einem Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 532 nm. Abbildungen publiziert in [189].

fähr 7 m% zu erkennen. Dieser Massenverlust kann auf das Verdampfen von restlichem Monomer zurückgeführt werden. Das Verdampfen von restlichem Monomer findet bei der Substanzpolymerisation von MMA immer statt, da der Reaktionsumsatz nicht vollständig ist [188]. Die Zersetzung begann sowohl bei polymerisiertem Liquid PMMA als auch bei kommerziellem PMMA bei einer Temperatur von ungefähr 270 °C. Der Massenverlust bei polymerisiertem Liquid PMMA findet deutlich schneller statt als bei der kommerziellen PMMA-Probe. Der Massenverlust von 90 % ist bei polymerisiertem Liquid PMMA bei einer Temperatur von 354 °C erreicht.

**Tabelle 5.1:** Prozessschritte zur Herstellung mikrofluidischer Chips mit Liquid PMMA. Tabelle publiziert in [189]

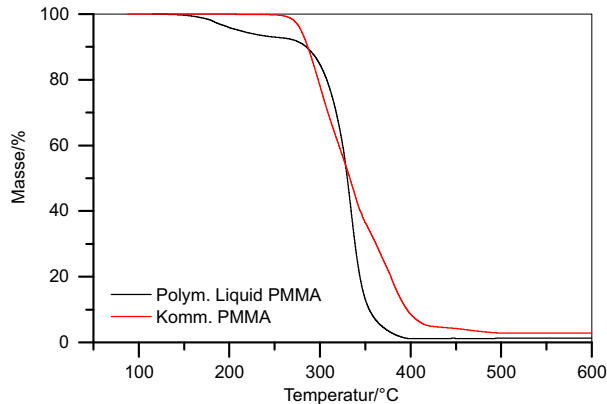
Prozessschritt		Zeit/min
Belichtung	a) SL-Drucker	1,7
	b) Lithographie	0,4 pro Bild
	c) Replikation	3
Entwicklung	3:2 v/v MIBK/2-Propanol	3
Bonding	Inkubation in 2-Propanol	5
	Trocknen	0,5
	Pressen	10
	Tempern bei 70 °C	15

Die kommerzielle PMMA-Probe erreicht diesen Massenverlust erst bei einer Temperatur von 396 °C. Diese schnellere thermische Zersetzung kann durch das bereits niedrige Molekulargewicht der eingebrachten PMMA-Pulver erklärt werden.

Die optischen Eigenschaften von ausgehärtetem Liquid PMMA wurden mit denen von kommerziellem PMMA verglichen. Abbildung 5.7 a zeigt das UV/VIS-Spektrum von kommerziellem PMMA und ausgehärtetem Liquid PMMA im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm. Ausgehärtetes Liquid PMMA zeigt im Wellenlängenbereich zwischen 500-1000 nm die für PMMA typische optische Transmission größer 87 %. Die leichte Gelbfärbung der flüssigen Liquid PMMA Präpolymere (siehe Abbildung 5.4 b), welche durch den Photoinitiator PPO hervorgerufen wurde, ist im polymerisierten Zustand nahezu nicht mehr zu erkennen (siehe Abbildung 5.7 b). Die Autofluoreszenz der polymerisierten Liquid PMMA Proben und kommerziellem PMMA wurde mit einem inversen Fluoreszenzmikroskop charakterisiert. Abbildung 5.8 zeigt die Fluoreszenzintensität von ausgehärteten

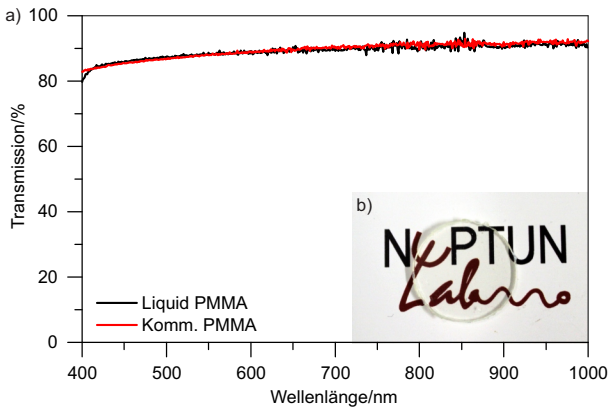
tem Liquid PMMA und kommerziellem PMMA auf den Fluoreszenzkanälen Cy3, Cy5, FITC und DAPI. Polymerisiertes Liquid PMMA zeigte auf allen vier Fluoreszenzkanälen, im Rahmen des Messfehlers, dieselbe niedrige Autofluoreszenz wie kommerzielles PMMA.

Zudem wurden die Oberflächeneigenschaften von polymerisiertem Liquid PMMA mit kommerziellem PMMA verglichen. Der Kontaktwinkel von Wasser auf ausgehärtetem Liquid PMMA betrug  $68 \pm 1^\circ$  (3 Messungen). Dieser Wert stimmt mit den Referenzwerten in der Literatur zwischen  $65^\circ$  und  $71^\circ$  überein [192]. Die Rauheit der direktstrukturierten Liquid PMMA Proben wurde mit Hilfe von Weißlichtinterferometriemessungen charakterisiert. Der Mittenrauwert der Kanalstruktur in Abbildung 5.4 b betrug außerhalb des Kanals  $R_a \sim 18 \text{ nm}$  und auf dem Boden im Kanal  $R_a \sim 26 \text{ nm}$ .



**Abbildung 5.6:** TGA-Messung von polymerisiertem Liquid PMMA und kommerziellem PMMA. Im Temperaturbereich zwischen 140 und 240 °C ist bei den polymerisierten Liquid PMMA Proben ein Massenverlust von ungefähr 7 m% zu erkennen, welcher auf das Verdampfen von nicht polymerisiertem MMA zurückgeführt werden kann. Die Zersetzung des Polymers beginnt sowohl bei kommerziellem PMMA als auch bei polymerisiertem Liquid PMMA ab einer Temperatur von ungefähr 270 °C. Aufgrund des niedrigen Molekulargewichts der verwendeten PMMA-Pulver findet die Zersetzung bei polymerisiertem Liquid PMMA schneller statt als bei der kommerziellen PMMA-Probe. Die Heizrate während der TGA-Messung betrug 3 K/min. Abbildung publiziert in [189].





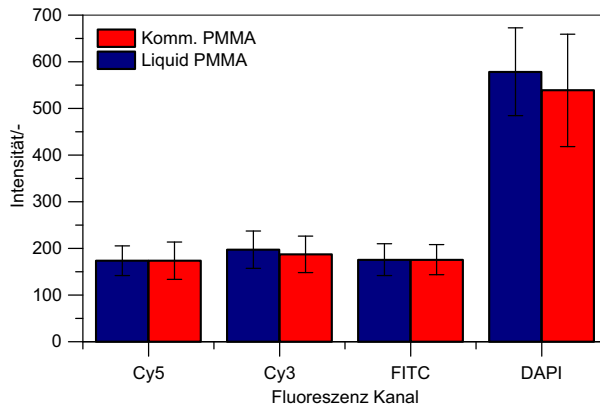
**Abbildung 5.7:** a) UV/VIS-Transmissionsspektrum von polymerisiertem Liquid PMMA und kommerziellem PMMA. Ausgehärtetes Liquid PMMA zeigte die für PMMA typische hohe Transmission größer 87 % im Wellenlängenbereich zwischen 500-1000 nm (Probendicke: 1 mm). b) Liquid PMMA Probe mit einer Dicke von 1 mm. Die Gelbfärbung durch den Photoinitiator PPO ist nach der Polymerisation nicht mehr erkennbar. Abbildung publiziert in [189].

Die Rauheit der direktstrukturierten Liquid PMMA Strukturen lag damit deutlich unterhalb der Rauheit, welche in der Literatur für Laserabtragsverfahren oder Mikrofräsprozesse zur Herstellung mikrofluidischer Chips beschrieben wurden (siehe Kapitel 5.1.1).

## 5.2 Stereolithographie von hochfluorierten PFPE-Methacrylaten

### 5.2.1 Stand der Technik Herstellung mikrofluidischer Chips aus fluorierten Polymeren

Fluorpolymere sind vor allem für die Herstellung chemisch resistenter mikrofluidischer Chips von großem Interesse. In der Literatur finden sich einige Verfahren zur Herstellung mikrofluidischer Chips aus fluorierten Ma-



**Abbildung 5.8:** Autofluoreszenz von polymerisiertem Liquid PMMA verglichen mit kommerziellem PMMA auf den Fluoreszenzkanälen: Cy5, Cy3, FITC und DAPI (Belichtungszeit: 130 ms). Ausgehärtetes Liquid PMMA zeigte im Rahmen des Messfehlers die gleiche niedrige Autofluoreszenz wie kommerzielles PMMA. Abbildung publiziert in [189].

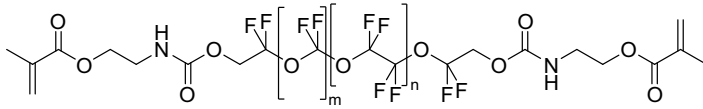
terialien. Thermoplastische Fluorpolymere wie das kommerziell erhältliche Viton der Firma Dupont oder Dyneon der Firma 3M können mittels Heißprägen strukturiert werden. Die offenen Kanalstrukturen wurden anschließend mit einer thermischen Bondingmethode geschlossen [193, 194]. Alternativ wurden diese Materialien selektiv an Stellen des Chips gebondet, welche eine hohe chemische Resistenz erforderten [195]. Chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) wurde zur Beschichtung mikrofluidischer Strukturen mit einem Fluorpolymerfilm eingesetzt um die chemische Resistenz zu erhöhen und die Oberflächenenergie zu senken [196]. Hybride PDMS/PFPE wie SIFEL wurden ebenfalls zur Herstellung mikrofluidischer Chips mittels Replikation von Wachsformen oder Rotationsbeschichtung strukturiert [197, 198].

Hochfluorierte PFPE-Acrylate oder Methacrylate stellen eine interessante Materialklasse zur Herstellung chemisch resistenter mikrofluidischer Chips dar. Polymerisierte PFPE-Methacrylate verfügen darüber hinaus über eine hohe optische Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich, eine

hohe Elastizität und einen ähnlich Brechungsindex wie Wasser. PFPE-Methacrylate wurden erstmals von Priola *et al.* eingeführt und von von Rolland *et al.* unter dem Namen „Liquid Teflon“ zur replikativen Herstellung mikrofluidischer Chips verwendet [199, 200]. Zudem wurden mikrofluidische Strukturen aus PFPE-Acrylaten bereits mittels Lithographie auf Glasobjektträgern direktstrukturiert [201]. Aufgrund der hohen chemischen Resistenz sind Fluorpolymere jedoch meist nur schwer mittels Bondingverfahren zu deckeln [197]. Bislang gibt es nur wenige Arbeiten zur additiven Fertigung von PFPE-Acrylaten. Vor Kurzem wurden eine Materialformulierung vorgestellt, welche in einem SL-Verfahren zum Druck eines Säulenarrays verwendet wurde. Jedoch wurden hiermit nur einfache Strukturen bestehend aus 8 Schichten mit einer Schichtdicke von 50 µm und einer Gesamthöhe von 400 µm gedruckt [202]. Ein Problem dieser Materialformulierung zur Herstellung transparenter mikrofluidischer Chips liegt zudem in der starken Verfärbung der gedruckten Polymere. Diese orangene Verfärbung ist auf die verwendeten Absorber zurückzuführen, welche Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren und zur Reduktion der Polymerisationstiefe benötigt werden (siehe Kapitel 2.5).

### **5.2.2 Entwicklung der PFPE-Methacrylatformulierung für die Stereolithographie**

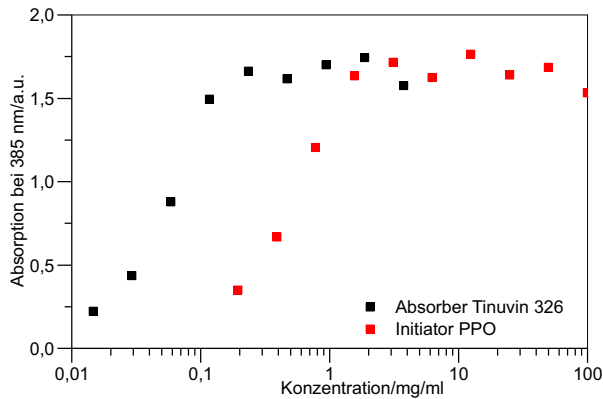
In dieser Arbeit wurde eine Materialformulierung eines hochfluorierten PFPE-Methacrylates hergestellt, welches in kommerziell erhältlichen SL-Druckern verarbeitet werden kann und die Herstellung transparenter mikrofluidischer Chips ermöglicht. Als SL-Drucker wurde hier der Asiga Pico 2 verwendet. Hierzu wurde das kommerziell erhältliche, langkettige und hochfluorierte PFPE-Dimethacrylat Fluorolink MD700 (siehe Abbildung 5.9) mit dem Photoinitiator PPO versetzt. Für das Drucken geschlossener mikrofluidischer Kanäle musste das Eindringen des Lichtes in



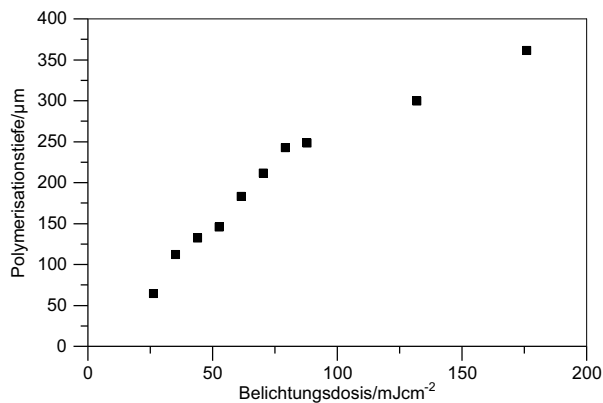
**Abbildung 5.9:** Molekülstruktur des langkettigen und hochfluorierten Fluorolink MD700 PFPE-Dimethacrylat.

z-Richtung mit Hilfe eines Absorbers kontrolliert werden. Der Absorber sollte deshalb eine möglichst hohe Absorption bei der Prozesswellenlänge von 385 nm aufweisen. Um die optische Transparenz des resultierenden Polymers dabei jedoch möglichst wenig zu beeinträchtigen, musste er zudem eine möglichst niedrige Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 400-1000 nm aufweisen. Aus diesem Grund wurde der UV-Absorber Tinuvin 326 verwendet, welcher Licht im Wellenlängenbereich zwischen 300-400 nm stark absorbiert (siehe Abbildung A.1 im Anhang).

Ein Problem bei der Polymerisation von fluorierten PFPE-Acrylaten stellt die geringe Löslichkeit der Zusatzstoffe wie Initiatoren und Absorbern im fluorierten Monomer dar. Sowohl der Initiator PPO als auch der Absorber Tinuvin 326 wurden deshalb in Chloroform vorgelöst. In Abbildung 5.10 ist die Absorption bei der Prozesswellenlänge von 385 nm bei zunehmender Konzentration von Tinuvin 326 und PPO in Aceton dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bereits ab einer Konzentration von ungefähr 0,5 mg/ml Tinuvin 326 eine Absorption von ungefähr 1,7 erreicht wird. Dies entspricht einer Transmission von ungefähr 2 %. Eine äquivalent hohe Absorption wurde bei PPO ab einer Konzentration von ungefähr 12 mg/ml erreicht. Durch die Verwendung dieser Initiator- und Absorbermengen konnte eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit und Kontrolle über die Polymerisationstiefe erreicht werden. Abbildung 5.11 zeigt die Polymerisationstiefe bei der Prozesswellenlänge von 385 nm in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis. Die minimale Polymerisationstiefe von 60  $\mu\text{m}$  wurde bei einer Belichtungs-dosis von 26,4  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  erreicht. Die Mischungen konnten Schicht für Schicht



**Abbildung 5.10:** Absorption des Absorbers Tinuvin 326 und des Initiators PPO bei einer Wellenlänge von 385 nm und steigender Konzentration in Aceton. Bei einer Konzentration von ungefähr 0,5 mg/ml erreicht Tinuvin 326 eine Absorption von 1,7. Dies entspricht einer Transmission von ungefähr 2 %. PPO erreicht diese Absorption bei einer Konzentration von etwa 12 mg/ml.

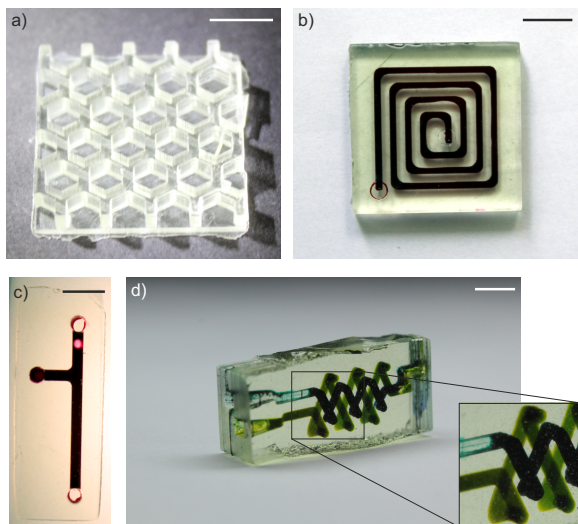


**Abbildung 5.11:** Polymerisationstiefe in Abhängigkeit der Belichtungsdosis der MD700-Formulierung bei einer Wellenlänge von 385 nm und einer Belichtungsintensität von  $8,8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Die minimale Polymerisationstiefe von  $60 \mu\text{m}$  wurde bei einer Belichtungsdosis von  $26,4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  erreicht.

mit dem Asiga Pico 2 gedruckt werden. Um eine Delamination der Schichten während des Druckens zu Verhindern wurde eine z-Kompensation von 220  $\mu\text{m}$  gewählt (siehe Kapitel 8.4.1). Dies entspricht einer Belichtungszeit von 8 s für eine Schichtdicke mit einer Höhe von 50  $\mu\text{m}$ . Nach erfolgtem Druck wurden die nicht polymerisierten Bestandteile in einem Lösungsmittelbad aus Aceton entfernt. Aceton wurde aufgrund seiner hohen Löslichkeit gegenüber dem MD700-Monomer gewählt [201]. Geschlossene Kanalstrukturen wurden bei einer Temperatur von 35 °C im Ultraschallbad entwickelt. Durch die erhöhte Temperatur konnte das nicht polymerisierte Monomer leichter aus den Kavitäten ausgewaschen werden. Die Zeitdauer für die Entwicklung variierte in Abhängigkeit der Komplexität der Kanäle zwischen 5 und 30 min. Nach erfolgtem Druck wurden die Bauteile für 20 min bei einer Wellenlänge von 415 nm nachgehärtet.

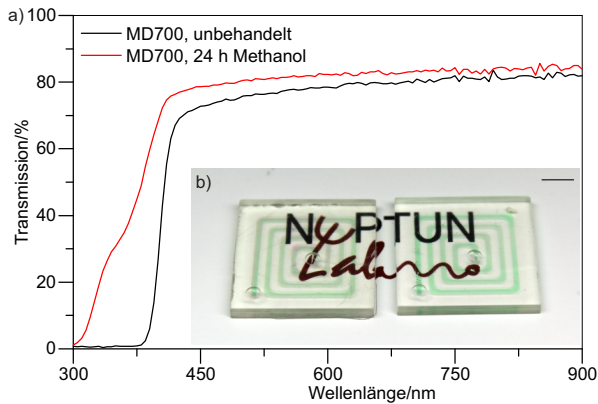
Abbildung 5.12 zeigt exemplarische gedruckte Bauteile, wie eine Honigwabenstruktur, eine mikrofluidische Spirale, eine mikrofluidische T-Kreuzung und eine dreidimensionale Mischerstruktur. Die mikrofluidischen Kanäle hatten eine Kanalbreite und -höhe von 1 mm. Nicht polymerisiertes Material konnte nach erfolgtem Druck vollständig aus den mikrofluidischen Kanälen ausgewaschen werden. Die Kanäle wurden kapillar mit gefärbtem Wasser gefüllt. Es ist zu erkennen, dass es zu keiner Leckage der gedruckten Chips kam.

In dieser Arbeit wurden die optische Transmission und die chemische Resistenz der gedruckten PFPE-Bauteile untersucht. In Abbildung 5.13 a ist das UV/VIS-Transmissionsspektrum einer gedruckten PFPE-Probe mit einer Dicke von 3 mm dargestellt. Die gedruckten PFPE-Methacrylate zeigten eine hohe optische Transmission größer 75 % im Wellenlängenbereich zwischen 500-1000 nm. Erst ab einer Wellenlänge von 420 nm sank die Transmission deutlich ab. Durch Einlegen der Proben für 24 h in Methanol und anschließendes Abdampfen des Alkohols konnte die Transmission insbesondere im Wellenlängenbereich zwischen 300-400 nm erhöht werden.



**Abbildung 5.12:** Exemplarische stereolithographisch gedruckte Bauteile aus hochfluorierten PFPE-Methacrylaten: a) Eine Honigwabenstruktur (Maßstab: 7 mm). b) Eine mikrofluidische Spirale (Maßstab: 1 cm). c) Eine mikrofluidische T-Kreuzung (Maßstab: 0,25 cm). d) Zwei dreidimensionale mikrofluidische Mäanderstrukturen (Maßstab: 5 mm). Die mikrofluidischen Kanäle hatten eine Kanalhöhe und -breite von 1 mm und wurden zu Demonstrationszwecken mit gefärbtem Wasser befüllt. Abbildung a und c publiziert in [203].

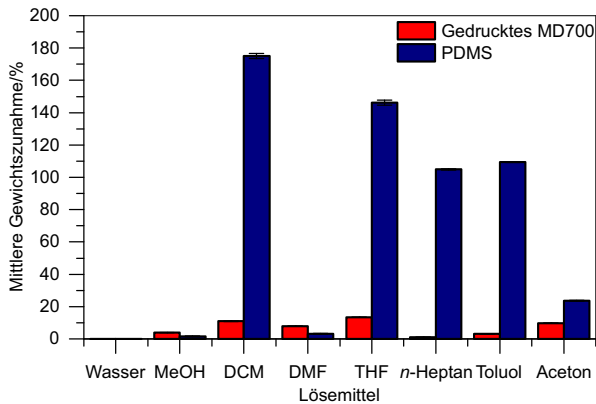
Die Erhöhung der Transmission kann auf das Auswaschen restlicher Syntheseverunreinigungen des Monomers MD700 zurückgeführt werden. In Abbildung 5.13 b sind zwei gedruckte mikrofluidische Spiralen aus MD700 dargestellt. Die rechte Spirale wurde nachträglich für 24 h in Methanol eingelegt. Im Vergleich zur unbehandelten Probe ist eine Reduktion des gelben Farbtons erkennbar.



**Abbildung 5.13:** a) UV/VIS-Transmissionsspektrum von gedruckten MD700 PFPE-Methacrylaten mit einer Dicke von 3 mm. Die Proben zeigten eine hohe optische Transmission größer 75 % im Wellenlängenbereich zwischen 500-1000 nm. Erst ab einer Wellenlänge von 420 nm sank die Transmission unterhalb von 70 %. Durch Einlegen in Methanol konnte die Transmission im Wellenlängenbereich 300-400 nm erhöht werden. b) Unbehandelte (links) und für 24 h in Methanol eingelegte (rechts) mikrofluidische Spirale mit einer Dicke von 3 mm.

Die gedruckten Bauteile zeigten zudem eine hohe chemische Resistenz. Hierzu wurden gedruckte Probenkörper in den folgenden Lösungsmitteln inkubiert: Wasser, MeOH, DCM, DMF, THF, *n*-Heptan, Toluol und Aceton. Abbildung 5.14 zeigt die prozentuale Massenänderung der gedruckten PFPEs bei Quellung der Proben für 24 h in den unterschiedlichen Lösungsmitteln. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.14 die mittlere Massenquellung des in der Mikrofluidik etablierten PDMS (Elastosil 601) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die gedruckten Proben in den meisten Lösungsmitteln eine geringere Massenquellung aufwiesen. Die gedruckten MD700-Proben zeigten die höchsten maximalen Gewichtszunahmen von ungefähr 10 % in DCM und 13 % in THF. PDMS zeigte in den selben Lösungsmitteln eine signifikant höhere maximale mittlere Gewichtszunahme von 146 % in THF und 175 % in DCM.





**Abbildung 5.14:** Mittlere Gewichtszunahme der gedruckten PFPE-Methacrylate im Vergleich mit dem in der Mikrofluidik verbreiteten PDMS bei Einlegen der Proben für 24 h in verschiedenen Lösungsmitteln. Die gedruckten PFPE-Methacrylate zeigten eine maximale mittlere Gewichtszunahme von 13 % in THF. Die mittlere Gewichtszunahme war jedoch signifikant geringer als bei PDMS, welches in THF eine mittlere Gewichtszunahme von 146 % aufwies (3 Messungen).

## **6 Diskussion und Ausblick auf weitere Arbeiten**

Im folgenden Kapitel werden kritische Aspekte der entwickelten Materialsysteme analysiert und ein Ausblick auf mögliche nachfolgende Arbeiten gegeben.

### **6.1 Entwicklung des Liquid Glass Prozesses**

In dieser Arbeit wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von transparentem Quarzglas mittels additiver und replikativer Fertigung entwickelt. Hierzu wurden amorphe  $\text{SiO}_2$ -Nanokomposite entwickelt, welche radikalisch mittels Licht oder thermisch polymerisiert werden können. In einem thermischen Entbinderungsschritt wird danach die organische Bindermatrix der Nanokomposite vollständig entfernt. Die Nanopartikel werden anschließend zu transparentem Quarzglas gesintert.

Die flüssigen Liquid Glass Nanokomposite wurden in dieser Arbeit mittels  $\mu\text{SL}$  mit einer lateralen Auflösung von bis zu  $80\mu\text{m}$  gedruckt. Dies stellt das erste additive Fertigungsverfahren zur dreidimensionalen Mikrostrukturierung von transparentem Quarzglas dar. Die additive Fertigung von Quarzglas ermöglicht eine Vielzahl neuartiger Anwendungen von Komponenten für die Optik und Photonik bis hinzu hochintegrierten und chemisch resistenten mikrofluidischen Synthesereaktoren.

Bei der additiven Fertigung mittels SL entstehen sichtbare Schichten, welche zu einer Reduktion der optischen Transparenz der gesinterten Gläser führen. Dies stellt insbesondere bei der Herstellung von optischen Komponenten ein Problem dar. Die Graustufenlithographie ermöglicht die Herstellung von Mikrokomponenten mit variablem Höhenprofil entlang der Belichtungsachse durch die Variation der Belichtungs-dosis. In dieser Arbeit konnten mikrooptische Linsen mit einer Durchmesser von 220  $\mu\text{m}$  mit Hilfe der Graustufenlithographie ohne die für die SL typischen Stufen hergestellt werden. Für die additive Fertigung von Mikrostrukturen und insbesondere freistehender Mikrostrukturen aus Quarzglas würde sich zudem der direkte Druck der Liquid Glass Nanokomposite mittels 2-Photonenlithographie anbieten. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass stark quervernetzende Liquid Glass Nanokomposite hergestellt werden können, welche eine hohe Transmission im Bereich der gängigen Prozesswellenlängen der 2-Photonenlithographie zwischen 700-800 nm aufweisen (siehe Kapitel 4.7.2). Für eine effiziente 2-Photonenpolymerisation sollten in nachfolgenden Arbeiten geeignete Photoinitiatoren gefunden werden, welche über eine ausreichend hohe 2-Photonenabsorptionsfähigkeit verfügen. Unterschiedliche Photoinitiatoren mit einem hohen 2-Photonenwirkungsquerschnitt wurden bereits in der Literatur beschrieben [204]. Die dreidimensionale Strukturierbarkeit von Liquid Glass mittels 2-Photonenlithographie wird derzeit in einem Kooperationsprojekt mit der Firma Nanoscribe (Deutschland) untersucht. Die Herstellung makroskopischer Bauteile mit einer deutlich verringerten Schichtdicke und einer gleichzeitig hohen Druckgeschwindigkeit könnte zudem mit dem 2014 vorgestellten CLIP-Verfahren erzielt werden (siehe Kapitel 2.5), welches von der Firma Carbon 3D (USA) kommerziell angeboten wird. Hiermit konnten Bauteile mit einer Schichtdicke von 400 nm erzielt werden [205]. Die Prozessbedingung der Inhibierung der Photopolymerisation durch Sauerstoff ist bei den Liquid Glass Nanokompositen gegeben. Die Liquid Glass Nanokomposite sollten deshalb mittels CLIP druckbar sein. Durch die Verringerung der Schichtdicken kann bei den gedruckten makro-

skopischen Glasbauteilen eine Erhöhung der Transparenz erwartet werden. Hochvernetzende Liquid Glass Nanokomposite wurden in dieser Arbeit zudem zur schnellen lithographischen Direktstrukturierung von mikrooptischen und mikrofluidischen Komponenten eingesetzt. Hiermit konnten bereits Strukturen mit einer Auflösung von bis zu 50 µm hergestellt werden. Ein limitierender Faktor stellte hierbei die Dunkelpolymerisation der flüssigen Nanokomposite dar (siehe Kapitel 2.5). Die nachträgliche Polymerisation der Nanokomposite führte bei einer weiteren Verringerung der Strukturgröße zu nicht mehr vollständig auswaschbaren Strukturen. Die Nanokomposite mussten zudem aufgrund der Inhibition durch Sauerstoff lithographisch zwischen zwei Objektträgern aus Glas strukturiert werden. Hierbei war die minimale Schichtdicke auf etwa 4 µm beschränkt. In weiteren Arbeiten sollte ein Schwerpunkt auf der Entwicklung eines hochmolekularen Festphasenphotoresistes liegen, welcher in einem Lösungsmittel gelöst und beispielsweise mittels Rotations- oder Tauchbeschichtung auf geeignete Substrate aufgebracht werden kann. Das Lösungsmittel sollte in einem nachfolgenden Prozessschritt entfernt werden. Durch die Rotationsbeschichtung können homogene Schichten bis in den Submikrometerbereich hergestellt werden [206]. Durch die Verwendung eines hochmolekularen Festphasenphotoresistes können diffusionsbedingte Fehler wie die Dunkelpolymerisation reduziert werden. Besteht der Festphasenphotoresist zu einem hohen Anteil aus hochvernetzenden Monomeren kann zudem die Inhibition der Polymerisationsreaktion durch den Luftsauerstoff reduziert werden [55]. Alternativ könnten sich auch ionisch polymerisierende epoxidische Monomere als vorteilhaft erweisen, da die ionische Polymerisation nicht durch Sauerstoff inhibiert wird.

In dieser Arbeit wurde des Weiteren die softlithographische Replikation der Liquid Glass Nanokomposite als Rapid Prototypingmethode zur Herstellung von Quarzglas Komponenten entwickelt. Die Liquid Glass Nanokomposite wurden hierbei gegen eine Masterstruktur aus PDMS abgeformt. Aufgrund der Sauerstoffdurchlässigkeit von PDMS mussten die Masterstrukturen je-

doch bei der Replikation von Mikrostrukturen vorab mit dem Polymer Paraylen C beschichtet werden. Als alternative Materialien wurden in dieser Arbeit das Zweikomponentenpolymer Clearflex 50 und heißgeprägte PP-Folien verwendet. Aufgrund der Haftung der Liquid Glass Nanokomposite an den Clearflex 50 Formen wurde dieses Material jedoch nur zur Replikation von makroskopischen Komponenten verwendet. Die heißgeprägten PP-Folien konnten zur Replikation von Strukturen kleiner 1 mm verwendet werden, jedoch ist der Fertigungsaufwand zur Herstellung der Masterstruktur höher als bei der Herstellung einer Form aus PDMS. Rolland *et al.* beschrieben Masterstrukturen aus hochfluorierten PFPE-Polymeren für die softlithographische Replikation [207]. Von diesen Materialien konnten acrylatische Polymere mit submikrometer hoher Auflösung repliziert werden. Diese hochfluorierten PFPE-Polymere könnten sich in zukünftigen Arbeiten als alternative Masterstrukturen für die softlithographische Strukturierung von Liquid Glass erweisen.

Des Weiteren wurden in dieser Arbeit thermoplastische Nanokomposite entwickelt, welche mittels Thermoformen und Heißprägen in Platte-zu-Platte und Rolle-zu-Rolle Konfiguration strukturiert werden konnten. Durch die Verwendung einer Rolle-zu-Rolle Heißpräganlage konnten plane Substrate mit einer Geschwindigkeit von bis zu 5 m/min mit einer Auflösung im Submikrometerbereich strukturiert werden. Dies stellt den ersten Hochdurchsatzreplikationsprozess zur Strukturierung von Quarzglas dar. Die Strukturierung ist hierbei auf plane Substrate beschränkt. Zur Herstellung von Mikrostrukturen im Hochdurchsatzverfahren eignen sich zudem Pulverspritzgussverfahren. Der Pulverspritzguss basiert auf der Dispergierung von Partikeln in einer thermoplastischen Matrix und stellt ein massenfertigungstaugliches Verfahren zur Herstellung von Metall- oder Keramikstrukturen dar [52]. Hiermit können sowohl makroskopische als auch mikroskopische Bauteile mit hohem Durchsatz hergestellt werden [208]. In zukünftigen Arbeiten sollte deshalb die Strukturierbarkeit der thermoplastischen Liquid Glass Nanokomposite mittels Pulverspritzguss untersucht werden.

Der Pulverfüllgrad ist vor allem bei der Herstellung von monolithischen Bauteilen und Folien von großer Bedeutung. In dieser Arbeit konnte durch Verwendung der Zandosil Nanopulver mit einem Partikeldurchmesser von 94 nm ein maximaler Pulverfüllgrad von 60 vol% erreicht werden. In zukünftigen Arbeiten sollte untersucht werden, ob durch Verwendung einer bi- oder trimodalen Pulververteilung eine weitere Erhöhung des Füllgrades erreicht werden kann. Hierbei füllen die Nanopulver die Poren der größeren Mikropulver auf [125]. Multimodale Pulveransätze bieten sich vor allem bei den polymerisierten thermoplastischen Liquid Glass Nanokomposite an, da die Mikropulver nach einiger Zeit sedimentieren.

## 6.2 Thermische Entbinderung und Sintern der Gläser

Die thermische Entbinderung und das Sintern der Liquid Glass Nanokomposite stellen zusammen die zeitintensivsten Prozessschritte in der Herstellung von Quarzglas mittels der entwickelten Liquid Glass Nanokomposite dar. Die thermische Entbinderung dauerte in dieser Arbeit etwa 34 h und das Sintern etwa 13 h. Die benötigte minimale Zeitdauer der thermischen Entbinderung hängt jedoch von der Dicke der Proben ab [209]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben unabhängig von ihrer Dicke mit einem einheitlichen Entbinderungsprogramm entbindert. Mit Hilfe dieses Programmes konnten selbst Proben mit einer Dicke größer 1 cm ohne Defekte entbindert werden. Dies stellt im Labormaßstab, wo eine Vielzahl unterschiedlicher Probendicken entbindert werden müssen, eine geeignete und gängige Methode dar. Dünne Schichten, wie die 4,5 µm dicken diffraktiven optischen Elemente in Abbildung 4.37 oder das Mikroburgtor in Abbildung 4.36, konnten dagegen auch mit einer Heizrate von 3 K/min und einer Haltephase von 1,5 h bei einer Temperatur von 600 °C in etwa 5 h entbindert werden. Durch das Anpassen des Entbinderungsprogrammes an eine spezielle Bauteilgeometrie lässt

sich die Prozesszeit somit weiter reduzieren. Das Sintern der Pulver hängt dagegen vor allem von der Heizrate, der Sintertemperatur und dem Aufbau des verwendeten Ofens ab. In der Literatur finden sich Arbeiten, bei denen kolloidale Gele in einem Zonentiegelofen bei einer Temperatur von 1500 °C mit Geschwindigkeiten von bis zu 10 mm/min gesintert werden konnten [210]. Eine Skalierbarkeit des entwickelten Prozesses auf einen industriellen Maßstab kann somit angenommen werden, sollte aber in zukünftigen Arbeiten bestätigt werden.

### 6.3 Herstellung von Mehrkomponentengläsern

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben der Herstellung von hochreinen Quarzgläsern auch erste Prozesse zur Herstellung von transparenten Mehrkomponentengläsern entwickelt (siehe Kapitel 4.5). Hierbei wurden Metallalkoholate mit Hilfe von Sol-Gel-Ansätzen und Metallsalze mit Hilfe alkoholischer Lösungen in den porösen Braunling eingebracht. Die eingebrachten Metallsalze führten zu einer ionischen oder kolloidalen Färbung der Gläser. Die Integration von  $B_2O_3$  führte zu einer Senkung der Sintertemperatur und die Integration von  $Al_2O_3$  zu einer Erhöhung des Brechungsindex. Durch die Möglichkeit die finalen Glaseigenschaften über die Integration von Sol-Gel-Ansätzen zu verändern, steht eine große Materialbandbreite zur Herstellung von Mehrkomponentengläsern mit anpassbaren Materialeigenschaften zur Verfügung [41]. Diese Sol-Gel-Ansätze könnten in zukünftigen Arbeiten in die bereits strukturierten nanoporösen Liquid Glass Braunlinge integriert werden und anschließend zu einem Mehrkomponentenglas gesintert werden. Hiermit können die Vorteile der einfachen Anpassung der Materialeigenschaften durch Sol-Gel-Ansätze mit der einfachen Strukturierbarkeit der Liquid Glass Nanokomposite verbunden werden. Mit der entwickelten Methoden können mittels Sol-Gel-Chemie weiterer Komponenten

(Netzwerkandler oder Netzwerkbildner) mit einem Anteil an der Gesamtmasse von ungefähr 3-5 m% in die Gläser integriert werden. Höhere Anteile der zusätzlichen Komponenten konnten in dieser Arbeit durch mehrfache Tränkung des Braunlings und anschließende thermische Entbinderung erzielt werden. Diese mehrfache Tränkung, Polykondensation und thermische Wärmebehandlung machte die Herstellung der Mehrkomponentengläsern jedoch zeitaufwändig und fehleranfällig. Zur Herstellung von Mehrkomponentengläsern mit hohen Konzentrationen der weiteren Komponente könnte als Alternative die direkte nasschemische Synthese von Mehrkomponentennanopulvern mit Hilfe eines Sol-Gel-Prozesses erfolgen. In der Literatur finden sich verschiedene Verfahren zur Synthese von Nanopartikeln z.B. Titansilikatglasnanopartikeln [148]. Das erfolgreiche Sintern und Verdichten von nasschemisch hergestellten  $\text{SiO}_2$ - oder Titansilikatglasnanopartikeln mit Hilfe kolloidaler Gele wurde in der Literatur bereits beschrieben [38, 211]. Diese Partikel sollten folglicherweise auch mit dem entwickelten Liquid Glass Verfahren dispergiert und zu einem transparenten Mehrkomponentenglas gesintert werden können. Auf diese Weise könnten auch Gläser mit einem höheren Anteil an Netzwerkandlern, wie z.B. Biogläser, mit dem Liquid Glass Ansatz strukturiert werden [212].

## 6.4 Lithographische Strukturierung von PMMA

In dieser Arbeit wurde ein PMMA-Präpolymer entwickelt, welches mit UV-Licht lithographisch strukturiert werden konnte. Hiermit konnten mikrofluidische Strukturen mit Auflösungen von bis zu 60  $\mu\text{m}$  hergestellt werden. Das entwickelte Verfahren erlaubt erstmals die Herstellung von mikrofluidischen Prototypen im Labor mittels photostrukturierender Verfahren in einem massenfertigungstauglichen thermoplastischen Material. Ein limitierender Faktor des entwickelten Materials liegt in der flüchtigen MMA-Komponente, welche aus den PMMA-Präpolymeren abdampft. Hierbei bildet sich nach



etwa 5 min eine PMMA-Schicht an der Oberfläche des Präpolymers. Die entwickelten PMMA-Präpolymere mussten deshalb in dieser Arbeit in einem geschlossenen System zwischen zwei Glasobjektträgern lithographisch strukturiert werden. Der Einsatz dieser Materialien in kommerziellen SL-Anlagen mit offener Baukammer stellt deshalb ein Problem dar. Helmer *et al.* beschrieben kürzlich ein Verfahren wobei eine Flüssigkeit in PDMS-Präpolymere geschrieben wird [159]. Nach erfolgter Polymerisation des Polymers wird die Flüssigkeit ausgespült und hinterlässt die inverse Kavität. In zukünftigen Arbeiten könnten dreidimensionale mikrofluidische Kanäle durch die Kombination der Liquid PMMA Präpolymere und diesem Verfahren hergestellt werden.

## 6.5 Additive Fertigung von PFPE-Methacrylaten

In dieser Arbeit wurden chemisch resistente mikrofluidische Chips aus hochfluorierten PFPE-Methacrylaten mittels SL gedruckt. Der minimale Kanalquerschnitt der gedruckten mikrofluidischen Strukturen war hierbei 1 mm. Das Auswaschen der Kanäle stellte aufgrund der Viskosität der kommerziell erhältlichen MD700 Methacrylate ein Problem dar. Der stereolithographische Druck kurzkettiger Diacrylate wurde bereits zum Druck von Mikrokanälen mit Kanaldurchmessern von 20  $\mu\text{m}$  eingesetzt [8]. Eine weitere Verringerung des Kanaldurchmessers könnte in zukünftigen Arbeiten durch Beimischen von kurzkettigen fluorierten Monomeren erzielt werden. Die Viskosität könnte zudem durch Beimischen geeigneter Lösungsmittel verringert werden.

Alternativ könnten die PFPE-Polymere in nachfolgenden Arbeiten mit Hilfe eines Sacrificial Template Replikationsverfahrens strukturiert werden. Aufgrund der chemischen Resistenz der polymeren PFPE könnte die Entfernung des Templates beispielsweise in einem Lösungsmittel erfolgen.

## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Materialsysteme für die additive Fertigung und das Rapid Prototyping.

### **Additive und replikative Herstellung von Quarzglas**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Fertigungsverfahren zur Herstellung von frei definierbaren Strukturen in hochreinem und transparentem Quarzglas entwickelt. Hierfür wurden flüssige  $\text{SiO}_2$ -Nanokomposite entwickelt, welche als Liquid Glass bezeichnet werden. Diese Liquid Glass Nanokomposite können thermisch oder photochemisch polymerisiert werden. Nach erfolgter Polymerisation entsteht eine feste polymere Kompositstruktur. Während der anschließenden thermischen Entbinderung wird die Bindermatrix der polymeren Nanokomposite vollständig entfernt. In einem finalen Sinterprozess werden die  $\text{SiO}_2$ -Nanopulver bei einer Temperatur von  $1300^\circ\text{C}$  zu transparentem Quarzglas verdichtet. Durch die geeignete Kombination der Nanopulver und der Bindermatrix konnten hohe Pulverfüllgrade von bis zu 60 vol% erreicht werden. Die hohe Reinheit der gesinterten Gläser wurde mit Hilfe von XPS-Messungen gezeigt. XRD-Messungen zeigten, dass es während des Sinterprozesses zu keiner Devitrifikation der Gläser kam. Mit Hilfe von UV/VIS- und FT-IR-Spektroskopiemessungen wurde die für Quarzglas typische optische Transmission der gesinterten Gläser im UV-, VIS- und IR-Wellenlängenbereich nachgewiesen. Die gesinterten Gläser zeigten zudem die für Quarzglas typische Härte, Biegefestigkeit und dieselbe thermische und chemische Stabilität.

Der Vorteil der Liquid Glass Nanokomposite im Vergleich zur herkömmlichen Strukturierung von Quarzglas liegt darin, dass diese bei Raumtemperatur verarbeitet und damit klassische Methoden der Polymertechnik genutzt werden können. Die flüssigen Liquid Glass Nanokomposite wurden mittels softlithographischem Replikationsguss mit einer Auflösung von bis zu 50 µm strukturiert. Zudem wurden Liquid Glass Nanokomposite entwickelt, welche mittels kommerziell erhältlichen SL-Druckern gedruckt werden konnten. Die Entwicklung eines stark vernetzenden und brechungsindexangepassten Liquid Glass Nanokomposits ermöglichte den Druck mittels µSL und die Direktstrukturierung mittels Lithographie mit Auflösungen von bis zu 80 µm bzw. 50 µm. Die Strukturierung mittels Graustufenlithographie wurde zur Herstellung stufenloser mikrooptischer Linsen genutzt. Mit diesem Prozess ist es erstmals möglich, nahezu beliebige Makro- und Mikrostrukturen aus Quarzglas mittels additiver Fertigung herzustellen.

Es konnte zudem gezeigt werden, dass die ausgehärteten polymeren Nanokomposite wie Polymere subtraktiv bearbeitet werden können. So konnten makroskopische Glasstrukturen wie z.B. optische Linsen mittels Schnitzen, Drehen, Fräsen, Bohren, Schneiden und Laserablation hergestellt werden. Des Weiteren wurden polymere thermoplastische Nanokomposite entwickelt, welche mittels Heißprägen und Thermoformen strukturiert werden können. Das Heißprägen der thermoplastischen Nanokomposite erfolgte bei Temperaturen zwischen 70-110 °C. Hierdurch kann auf die Verwendung hochtemperaturstabiler Formeinsätze verzichtet werden, welche für gewöhnlich für die replikative Strukturierung von Quarzglas benötigt werden. Die Kombination von Thermoformen und Heißprägen kann zur Herstellung hierarchischer Strukturen genutzt werden. In dieser Arbeit wurde zudem erstmals die Mikrostrukturierung von Quarzglas mittels R2R-Replikation der thermoplastischen Liquid Glass Nanokomposite gezeigt. Hierbei wurden Strukturen mit einer Auflösung im Submikrometerbereich mit einer Geschwindigkeit von bis zu 5 m/min strukturiert. Mit der entwi-

ckelten Liquid Glass Technik können Quarzgläser mit einer Rauheit von  $R_q \sim 2\text{--}3\text{ nm}$  hergestellt werden.

Zur Herstellung 2,5-dimensionaler mikrofluidischer Chips wurde eine Bondingmethode auf Basis der partiellen Polymerisation der Liquid Glass Nanokomposite entwickelt, um die hochaufgelösten gedruckten oder replikativ hergestellten 2,5-dimensionalen Mikrostrukturen zu deckeln. Zur Herstellung nahezu beliebiger dreidimensionaler Mikrostrukturen in Quarzglas wurde eine neue Methode, die sogenannte „Sacrificial Template Replication“ (STR) entwickelt. Hierbei wird eine polymere Struktur in die Liquid Glass Nanokomposite eingebettet. Während der anschließenden thermischen Entbinderung und dem Sinterprozess entsteht an der Stelle der polymeren Struktur die entsprechende inverse Kanalstruktur. Bei den polymeren Strukturen handelte es sich in dieser Arbeit um lithographisch direktstrukturierte 2,5-dimensionale oder mittels 2-Photonenlithographie gedruckte dreidimensionale Mikrostrukturen. Durch die Kombination der 2-Photonenlithographie und der STR wurden dreidimensionale mikrofluidische Kanäle mit einer Auflösung von bis zu  $7\text{ }\mu\text{m}$  und einem Aspektverhältnis von 0,1 bis 10 in Quarzglas hergestellt. Ein exemplarisch hergestellter Kanal hatte eine Kanalhöhe von  $70\text{ }\mu\text{m}$  und eine Breite von  $7\text{ }\mu\text{m}$ . Die STR ermöglicht erstmals die dreidimensionale und hochintegrierte Herstellung mikrofluidischer Chips aus Glas.

Durch die Modifikation der Gläser mit alkoholischen Metallsalzlösungen konnten des Weiteren farbige Gläser hergestellt werden.  $\text{AuCl}_3$  führt hierbei zu einer kolloidalen Rotfärbung.  $\text{VCl}_3$  und  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  führen zu einer ionischen Blau- bzw. Grünfärbung. Die Einbringung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte zur Erhöhung des Brechungsindex der Gläser genutzt werden. Das Einbringen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  in die Glasmatrix führte zu einer Senkung der Sintertemperatur von  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Um die Integration der Komponenten in die Glasmatrix zu ermöglichen, wurden Sol-Gel-Ansätze entwickelt, um eine kontrollierte Hydrolyse und Polykondensation der Metallalkoholate in das

Glasnetzwerk zu ermöglichen. Mit der entwickelten Liquid Glass Technik steht erstmals eine Technik zur Verfügung, welche die herausragenden Eigenschaften von Quarzglas mit der makro- und mikroskopischen Strukturierbarkeit von Polymeren verbindet. Die entwickelte Technik ermöglicht die Nutzung eines der ältesten Materialien der Menschheit in modernen Fabrikationstechniken wie der additiven Fertigung oder der Hochdurchsatzmikrostrukturierung mittels R2R-Replikation. In dieser Arbeit wurde die breite Anwendbarkeit der entwickelten Liquid Glass Technik durch die Herstellung einer Vielzahl unterschiedlichster mikrotechnischer Bauteile, wie z.B. mikrofluidischer Chips, mikrooptischer diffraktiver und abbildender Optiken unter Beweis gestellt.

### **Lithographische Direktstrukturierung von PMMA**

In dieser Arbeit wurden PMMA-Präpolymere auf ihre Eignung zur lithographischen Direktstrukturierung und flexiblen Herstellung mikrofluidischer Chips untersucht. Es wurde ein neues PMMA-Präpolymer (Liquid PMMA) entwickelt, welches einen hohen PMMA-Anteil von bis zu 50 m% mit definierter Molekulargewichtsverteilung enthält. Im Gegensatz zu kommerziell erhältlichen PMMA-Präpolymeren kann Liquid PMMA innerhalb von Sekunden polymerisiert werden. In Kombination mit der entwickelten  $\mu$ SL-Anlage konnten die Liquid PMMA Präpolymere mit einer Auflösung von bis zu 60  $\mu$ m lithographisch strukturiert werden. Die polymerisierten Liquid PMMA Proben zeigten hierbei eine hohe optische Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und die für PMMA typisch niedrige Autofluoreszenz und Benetzbarkeit mit Wasser. Liquid PMMA ermöglicht die Nutzung desselben thermoplastischen Materials in der Prototypenentwicklung, welches später in der Massenfertigung verwendet werden kann. Hiermit ist die Skalierbarkeit der im Labor gewonnenen Ergebnisse bis hin zu einem industriellen Produkt gegeben.

**Additive Fertigung von hochfluorierten PFPE-Methacrylaten**

Es wurde ein Materialsystem auf Basis hochfluorierter PFPE-Methacrylate entwickelt, welches additiv in kommerziell erhältlichen SL-Druckern gedruckt werden kann. Hochfluorierte Materialien werden seit einigen Jahren aufgrund ihrer hohen chemischen Resistenz in der Mikrofluidik verwendet. Aufgrund der chemischen Resistenz dieser Materialien stellt das Bonding zur Deckelung der mikrofluidischen Strukturen ein Problem dar. Dieses Problem konnte durch die additive Fertigung der Chips umgangen werden. Die gedruckten PFPE-Methacrylate zeigten eine hohe optische Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und eine hohe chemische Resistenz.

**Entwicklung einer Mikrostereolithographieanlage**

In dieser Arbeit wurde eine Lithographieanlage auf Basis eines Mikrospiegelarrays zu einer  $\mu$ SL-Anlage weiterentwickelt. Bei der  $\mu$ SL in Fledermausbauweise wird das Bauteil schichtweise auf einer Bauplattform polymerisiert und aus einem Bad gezogen. Um die  $\mu$ SL zu ermöglichen, musste die Anlage um eine Hebebühne zum Herausziehen der Bauplattform und um ein Bad mit einer zur Fokusebene der Projektionsoptik planparallel ausgerichteten Arbeitsebene erweitert werden. Die Planparallelität der Arbeitsebene zur Fokusebene der Projektionsoptik wurde mit Hilfe einer Dreipunktlagerung erreicht. Die Bauplattform wurde an einem Linearmotor angebracht, und konnte über eine Einpunktnivellierung der Ausrichtung der Arbeitsebene des Bades zur Fokusebene der Projektionsoptik angepasst werden. Die entwickelte  $\mu$ SL-Anlage erlaubt in Abhängigkeit der verwendeten Optik die Projektion von Pixeln mit einer Kantenlänge von 690 nm bis 2,5  $\mu$ m. Durch die Projektion einzelner Bilder nebeneinander können diese Auflösungen auf einer Fläche von 200 mm  $\times$  150 mm erreicht werden. Der Linearmotor ermöglicht eine minimale Schichthöhe von 200 nm.

Das entwickelte System ermöglicht somit die additive Fertigung mittels  $\mu$ SL mit Auflösungen im Bereich weniger Mikrometer auf einer zentimetergroßen Fläche. Die Anlage wurde in dieser Arbeit zur Strukturierung der entwickelten Liquid Glass Nanokomposite und Liquid PMMA Präpolymere eingesetzt.

## 8 Material und Methoden

### 8.1 Material

#### **Initiatoren, Inhibitoren und Absorber**

Sudan Orange G, DMPAP, PPO, TPO, AIBN, und Hydrochinon wurden von Sigma Aldrich (Deutschland) bezogen. Tinuvin 384-2 und Tinuvin 326 wurden freundlicher Weise von der Firma BASF (Deutschland) zur Verfügung gestellt.

#### **Monomere und Polymere**

HEMA und BALS wurde von Alfa Aesar (Deutschland) bezogen. TMPTA ( $M_n \sim 428 \text{ g/mol}$ ), TEGDA, TEOS, TMB, TIPT und PMMA-Pulver mit einer mittleren molekularen Masse von  $M_w \sim 15.000$  wurden von Sigma Aldrich (Deutschland) bezogen. Technisches MMA wurde von VWR (Deutschland) bezogen. Plexit 55 Röhm wurde von Carl Roth (Deutschland) bezogen. Elastosil RT 601 und Elastosil M4601 wurde von Wacker (Deutschland) bezogen. Clearflex 50 wurde von Kaupo (Deutschland) bezogen. Fluorolink MD700 wurde von Acota (Großbritannien) bezogen.

#### **SiO<sub>2</sub>-Pulver**

Aerosil OX50 wurde freundlicherweise von der Firma Evonik (Deutschland) zur Verfügung gestellt. Zandosil wurde von der Firma Heraeus (Deutschland) bezogen.



### **Lösungsmittel**

2-Propanol wurde von Carl Roth (Deutschland) bezogen. MIBK, Ethanol, Methanol, THF, DCM, DMF, Diiodomethan, Chloroform, Cyclohexan, *n*-Hexan, *n*-Heptan, Toluol, Aceton, wässrige Natronlauge (1 M), Ammoniaklösung (25 % in Wasser) und 37 % Salzsäure wurden von Merck (Deutschland) bezogen. MIBK, Propylenglycolmonomethyletheracetat (PEGMA) und POE wurden von Sigma Aldrich (Deutschland) bezogen.

### **Sonstiges**

Gold(III)chlorid, 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluorooctylchlorsilan und MACS wurden von Sigma Aldrich (Deutschland) bezogen. Chrom(III)nitrat und Vanadium(III)chlorid wurden von Alfa Aesar (Deutschland) bezogen. Kommerzielle Objektträger aus Quarzglas wurden von Plano (Deutschland) bezogen.

## **8.2 Methoden**

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung von Glas, die Herstellung der Nanokomposite, der Sol-Gel-Ansätze, der PMMA-Präpolymere und der PFPE-Formulierung dargestellt.

### **8.2.1 Oberflächenfunktionalisierung**

Um eine bessere Haftung sowohl der Liquid PMMA Präpolymere als auch der Liquid Glass Nanokomposite auf kommerziellen Objektträgern aus Glas und Quarzglas zu gewährleisten, wurden diese vorab mit dem Silan MACS funktionalisiert. Eine Antihafschicht aus 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluorooctylchlorsilan wurde auf Objektträger aus Glas und Quarzglas zur Reduktion der

Haftung der polymerisierten Liquid PMMA und Liquid Glass Proben aufgebracht.

Die Glasobjektträger wurden hierzu für mindestens 45 min in saures Methanol (1:1 v/v Methanol und konzentrierte Salzsäure) gelegt. Anschließend wurden sie mit Methanol und 2-Propanol gespült und mit Argon getrocknet. Die Funktionalisierung erfolgte in einer Lösung aus 100 mM MACS bzw. 100 mM *1H,1H,2H,2H*-Perfluorooctylchlorosilan in Toluol für 90 min. Abschließend wurden die Objektträger mit 2-Propanol und Wasser gespült und mit Argon getrocknet.

## 8.2.2 Herstellung der Nanokomposite

Die Komponenten der Bindermatrix wurden vor der Dispergierung vermischt. Anschließend wurden die Nanopulver Aerosil OX50 bzw. Zandosil mit Hilfe eines Laborrührers (RZR 2102, Heidolph Instruments, Deutschland) in Kombination mit einem Dissolverrührer (R 1303, IKA, Deutschland) in die Matrix dispergiert. Die Nanopulver wurden in kleinen Mengen hinzugegeben und nach jeder Beigabe für 30 s homogenisiert. Nach der vollständigen Dispergierung der Nanopulver wurde der Initiator und im Falle der  $\mu$ SL und lithographischen Direktstrukturierung der Inhibitor und Absorber hinzugegeben (siehe Kapitel 4.7). Anschließend erfolgte eine weitere Homogenisierung für 30 min. Die Luftblasen wurden bei den niederviskosen Nanokompositen mit einer dynamischen Viskosität kleiner als 0,5 Pas (siehe Kapitel 4) im Ultraschallbad (Branson 2200, Branson Ultraschall, Deutschland) entfernt. Bei den höherviskosen Nanokompositen wurden die Luftblasen in einem Exsikkator mit Hilfe einer Vakuumpumpe oder mit Hilfe einer Zentrifuge (Mini Star, VWR, Deutschland) entfernt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Liquid Glass Nanokomposite sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Initiator-, Absorber- und Inhibitormenge wurde auf die reaktive Monomerkomponenten bezogen. Die Volumenangabe der Bin-

derkomponenten ist auf das Gesamtvolumen des Binders bezogen. Die Volumenangabe des Pulvers ist auf das Gesamtvolumen des Nanocomposites bezogen.

### 8.2.3 Sol-Gel-Herstellung

Zur Herstellung der Mehrkomponentengläser wurden in einer betreuten studentischen Arbeit, Sol-Gel-Ansätze entwickelt, um die Metallalkoholate in die Braunlinge einbringen zu können [139]. Hierbei musste die Hydrolyse rate der verwendeten Metallalkoholate reduziert werden, um ein zu schnelles Ausfallen der Metallalkoholate als entsprechende Oxide zu verhindern. TEOS wurde unter kontinuierlichem Rühren in Ethanol gelöst, da dieses Molekül eine nur sehr geringe Löslichkeit in Wasser besitzt [39]. Anschließend erfolgte die erste Wasserzugabe im Verhältnis 0,9:1 ( $\text{H}_2\text{O}$ :TEOS). Nach einer Minute wurde unter kontinuierlichem Rühren (270 rpm) Salzsäure (37 % in Wasser) zugegeben. Anschließend wurde die Mischung bei einer Temperatur von 50 °C für 15 min im Ölbad bei 270 rpm gerührt. Nach erfolgter Vorhydrolyse von TEOS wurde die Mischung in einem Wasserbad auf 25 °C abgekühlt. Anschließend wurden das zweite Metallalkoholat BALS, TIPT oder TMB hinzugegeben.

TIPT wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. BALS wurde 20 min und TMB 30 min im Ölbad bei einer Temperatur von 50 °C für 15 min gerührt (270 rpm). Anschließend erfolgte die zweite Wasserzugabe und ein weiterer Rührschritt (270 rpm) von 5 min bei Raumtemperatur. Die Zusammensetzungen der verwendeten Sole sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Die Tränkung der Braunlinge erfolgte mit 100 µl des jeweiligen Sols. Anschließend wurden die Proben mit Ethanol gespült und in ein Schnappdeckelglas gelegt. Die Polykondensation erfolgte durch das Bedampfen der getränkten Braunlinge mit Ammoniak in einem Exsikkator. Hierzu wurden 500 µl Ammoniak in einem Schnappdeckelglas unterhalb der Probe

**Tabelle 8.1:** Zusammensetzung der Liquid Glass Nanocomposite

Nr.	Pulver/vol%	HEMA/vol%	POE/vol%	Quervernetzer/vol%	Initiator/m%	Inhibitor/m%	Absorber/m%
LiqGlass 1	Aerosil OX50/40	68	25	TEGDA/7	DMPAP/0,5	-	-
LiqGlass 2	Aerosil OX50/40	93	-	TEGDA/7	DMPAP/0,5	-	-
LiqGlass 3	Zandasil/58	68	25	TEGDA/7	DMPAP/0,5	-	-
LiqGlass 4	Zandasil/58	65	35	-	PPO/0,1	-	-
LiqGlass 5	Aerosil OX50/40	75	25	-	DMPAP/0,5	-	-
LiqGlass 6	Zandasil/58	65	35	-	DMPAP/0,5	-	-
LiqGlass 7	Zandasil/58	100	-	-	DMPAP/0,5	-	-
LiqGlass 8	Zandasil/58	65	35	-	AIBN/0,25	-	-
LiqGlass 9	Aerosil OX50/37,5	60	30	TEGDA/10	TPO/0,2	Hc <sup>a</sup> /0,1	Sud. G <sup>b</sup> /0,05
LiqGlass 10	Aerosil OX50/35	65	-	TMPTA/35	PPO/0,5	Hc <sup>a</sup> /0,5	Tin. 384-2 <sup>c</sup> /0,45
LiqGlass 11	Aerosil OX50/40	93	-	TEGDA/7	DMPAP/0,5	-	Sud. G <sup>b</sup> /1

<sup>a</sup>Hydrochinon<sup>b</sup>Sudan Orange G<sup>c</sup>Tinuvin 384-2

platziert. Um ein Austrocknen der Proben zu verhindern, wurde die Probe zudem mit Ethanol bedampft. Hierzu wurden 5 ml Ethanol in einem weiteren Schnappdeckelglas unterhalb der Probe platziert. Nach erfolgter Polykondensation wurde die Proben gemäß dem Entbinderprotokoll EP01 ein weiteres Mal entbindet.

Für die Berechnung der Massenzunahme der zusätzlichen Oxide bei der Herstellung von Mehrkomponentengläsern wurde die Massendifferenz des Braunlings vor der Tränkung und nach der weiteren Entbinderung berechnet. In dieser Differenz ist sowohl der Massenzuwachs durch das zusätzliche  $\text{SiO}_2$  als auch der zweiten Oxidkomponente enthalten. Die Differenz der zweiten Komponente wurde hieraus entsprechend dem molaren Verhältnis von TEOS zum zweiten Precursor (BALS, TMB, TIPT) berechnet.

## 8.2.4 Herstellung PMMA-Präpolymere und Substrate

Das Protokoll zur Herstellung der thermisch vorpolymerisierten PMMA-Präpolymere wurde von Qu *et al.* adaptiert [183]. Technisches MMA wurde hierbei mit 0,3 mg/ml des thermischen Initiators AIBN versehen. Anschließend wurde die Mischung für 20 min bei 93 °C in einem Rundkolben im Ölbad polymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Tauchen des Kolbens in ein Eisbad gestoppt. Zur vollständigen Aushärtung der thermisch vorpolymerisierten Präpolymere und des kommerziellen PMMA-Präpolymers Plexit 55 Röhm wurden diese mit 1 m% des Photoinitiators PPO versehen und bei einer Wellenlänge von 415 nm für 3 min ausgehärtet.

Bei der Herstellung von Liquid PMMA wurde das PMMA-Pulver mit einer mittleren molaren Masse von  $M_W \sim 15.000 \text{ g/mol}$  unter kontinuierlichem Rühren bei einer Temperatur von 80 °C in MMA gelöst. Liquid PMMA wurde anschließend mit 1 m% (bezogen auf die reaktive MMA Komponente) des Photoinitiators PPO versehen. Für die lithographische Direktstrukturierung wurde zudem 1 m% (bezogen auf die reaktive MMA-Komponente)

des Inhibitors Hydrochinon beigegeben. Eingeschlossene Luftblasen in den PMMA-Präpolymeren wurden mit Hilfe eines Ultraschallbades entfernt.

**Tabelle 8.2:** Zusammensetzung der verwendeten Sol-Gel-Ansätze

Bezeichnung	Stoff	Äquivalente
<b>Sol A</b>	TEOS	1
	TMB	1
	Ethanol	2
	HCl (0,1 M)	0,006
	Wasser 1	0,9
	Wasser 2	0,8
<b>Sol B</b>	TEOS	1
	BALS	2
	Ethanol	4
	HCl (0,1 M)	0,006
	Wasser 1	0,9
	Wasser 2	5,78
<b>Sol C</b>	TEOS	1
	TIPT	1
	Ethanol	2
	HCl (0,1 M)	0,006
	Wasser 1	0,9
	Wasser 2	0,8

### 8.2.5 Herstellung des PFPE-Formulierung

Die Dichte des Monomers Fluorolink MD700 wurde mit Hilfe eines Pyknometers zu  $1,63 \text{ g/ml}$  ermittelt (siehe Kapitel 8.3.3). Fluorolink MD700 wurde eingewogen und das Volumen der Flüssigkeit berechnet. Die Endkonzentration des Absorbers Tinuvin 326 und des Photoinitiators PPO in MD700 betrugen für den SL-Druckansatz  $0,5 \text{ mg/ml}$  bzw.  $12,5 \text{ mg/ml}$ . Da Absorber und Photoinitiator nur schlecht in Fluorolink MD700 löslich sind, wurden beide Komponenten in Chloroform vorgelöst. Dazu wurde die benötigte Menge PPO in der 1,75-fachen Menge (w/v) Chloroform gelöst. Aus einer Stammlösung Tinuvin 326 mit  $163,9 \text{ mg/ml}$  in Chloroform wurde die benötigte Menge entnommen und zur PPO-Lösung gegeben. Anschließend wurde das Gemisch aus Absorber und Photoinitiator zu Fluorolink MD700 gegeben. Eingeschlossene Luftblasen wurden im Ultraschallbad (5-10 min) entfernt.

### 8.2.6 Thermische Verfahren

Die thermische Entbinderung der polymeren Nanokomposite wurde in einem Veraschungs-ofen durchgeführt (AAF, Carbolite/Gero, Deutschland). Die thermische Entbinderung erfolgte, wenn nicht anders angegeben, mit Protokoll EP01. Die thermoplastischen LiqGlass 5/6/8 Nanokomposite wurden mit EP02 entbindert (siehe TGA-Messung im Anhang Abbildung A.4). Das Sintern unter atmosphärischen Bedingungen erfolgte in einem Hochtemperaturofen (RHF17/3, Carbolite/Gero, Deutschland). Die gefüllten Mehrkomponentengläser, welche unter atmosphärischen Bedingungen gesintert wurden, wurden in einem Dentalofen gesintert (Austromat 664, Dekema, Deutschland). Dieser kann mit schnellen Heizraten von maximal  $60 \text{ K/min}$  bis zu einer maximalen Sintertemperatur von  $1530 \text{ °C}$  aufgeheizt werden. Das Sintern unter Vakuum wurde in einem Röhrenofen (STF

16/450, Carbolite/Gero, Deutschland) mit angeschlossener Drehschieberpumpe (Trivac S16B, Leybold, Deutschland) durchgeführt. Die Temperatur während des Sinterprozesses an den Proben wurde mit Hilfe eines zusätzlichen Thermoelementes gemessen und geregelt. Das Sintern und Entbindern der Proben erfolgte auf porösen Sinterunterlagen aus Aluminiumoxid (Keralpor 99, Kerafol, Deutschland). Die verwendeten Entbinderungs- und Sinterprotokolle sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

### **8.2.7 Polymerisation**

Für die Flutbelichtung der Liquid Glass Nanokomposite und der PMMA-Präpolymere wurde eine Quecksilberhöchstdrucklampe (Superlite 400, Lumatec, Deutschland) verwendet. Die Materialien wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einer Wellenlänge von 300-400 nm mit einer Belichtungsintensität von  $12 \text{ mW/cm}^2$  oder mit einer Wellenlänge von 415 nm mit einer Belichtungsintensität von  $20 \text{ mW/cm}^2$  polymerisiert. Die entsprechenden Belichtungszeiten sind in den Kapiteln 4 und 5 an den entsprechenden Stellen angegeben.

## **8.3 Charakterisierungsverfahren**

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsverfahren dargestellt.



**Tabelle 8.3:** Verwendete Entbinderungs- (EP) und Sinterprotokolle (SP)

Bezeichnung	Atmosphäre	Temperatur/°C	Haltezeit/min	Heizrate/K/min
EP01: 600 °C	Luft	90	-	1
		150	240	0,3
		320	240	0,3
		600	120	0,5
		25	-	10
EP02: 600 °C	Luft	90	-	1
		150	240	0,3
		240	240	0,3
		600	120	0,5
		25	-	10
SP01: 1300 °C	Vakuum	800	90	3
		1300	120	3
		25	-	3
SP02: 1300 °C	Vakuum + N <sub>2</sub>	800	90	3
		1300	90	3
		25	-	3
SP03: 1100 °C	Vakuum	800	90	3
		1100	180	3
		25	-	3
SP04: 1400 °C	Luft	1250	60	10
		1400	4	40
		25	-	60
SP05: 1300 °C	Luft	800	90	3
		1300	90	3
		25	-	3
SP06: 1450 °C	Luft	1200	60	10
		1450	1	40
		25	-	60
SP07: 1500 °C	Luft	1200	60	10
		1500	4	40
		25	-	60

### 8.3.1 Oberflächencharakterisierung

#### **Rasterkraftmikroskopie**

Die Rauheit der Proben wurde mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (Dimension Icon, Bruker, USA) charakterisiert. Die Analyse der Messdaten erfolgte mit Hilfe der Software Nanoscope Analysis (Bruker, USA).

#### **Weißlichtinterferometrie**

Weißlichtinterferometriemessungen wurden zur Charakterisierung des Schrumpfes während des Sinterns der Liquid Glass Proben und zur Messung der Rauheit der polymerisierten Liquid PMMA Proben verwendet. Hierbei kam ein Weißlichtinterferometer vom Typ Contour GT-K (Bruker, Deutschland) zum Einsatz.

#### **Kontaktwinkel und Oberflächenenergie**

Die Oberflächenenergie und statischen Kontaktwinkel wurden mit einem Kontaktwinkelmessgerät (OCA20, Data Physics, Deutschland) gemessen. Der statische Kontaktwinkel wurde mit Hilfe der *sessile drop* Methode bestimmt. Hierzu wurde ein Tropfen mit einem Volumen von 5 µl bei einer Temperatur von 23 °C auf die Probe gegeben. Die Kontaktwinkel wurden mit Hilfe der Software SCA20 (Data Physics, Deutschland) mit einem Tangentenfitting gemessen. Die Oberflächenenergien wurden mit Hilfe der Owens, Wendt, Rabel und Kaelble Methode (OWRK) berechnet [213]. Hierbei wurde Diiodmethan als unpolare und Wasser als polare Testflüssigkeit verwendet. Die Berechnung und Auswertung der Oberflächenenergie erfolgte ebenfalls mit der SCA20 Software.

### 8.3.2 Viskositätsmessung

Die dynamische Viskosität der Liquid Glass Nanokomposite wurde mit Hilfe eines Rheometers (Bohlin Gemini HRNano, Malvern Instruments, Deutschland) in Kegel/Platte-Konfiguration gemessen. Der verwendete Kegel (CP4/40 mm) hatte einen Durchmesser von 40 mm und einen Winkel von 4°. Der Messspalt während der Messung betrug 150 µm. Die dynamische Viskosität wurde unter Vorgabe der Schergeschwindigkeit bei einer Temperatur von 25 °C und einem Probenvolumen von 1,5 ml gemessen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der zugehörigen Gerätesoftware Bohlin (Malvern Instruments, Deutschland).

Die Viskosität der Liquid PMMA Präpolymere wurde mit Hilfe eines Viskosimeters (Brookfield DV-II+ Pro, Brookfield Inc., USA) gemessen. Die geschlossene Messkammer erlaubte die Messung der PMMA-Präpolymere trotz der flüchtigen MMA-Komponente. Die Messung wurde in Kegel/Platte-Konfiguration mit einer S51-Spindel durchgeführt. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 25 °C und einem Probenvolumen von 1 ml.

### 8.3.3 Messung der Dichte

Die Dichte der gesinterten Liquid Glass und polymerisierten Liquid PMMA Proben wurde mit Hilfe eines Pyknometers (Blaubrand, Brand, Deutschland) in Kombination mit einer Mikrowaage (26-1S, Sartorius, Deutschland) gemessen. Hierbei wurde die Verdrängung des Wasservolumens im Pyknometer durch die Probe zur Berechnung der Probendichte genutzt. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 23 °C durchgeführt. Die Dichte der Proben wurde mit Hilfe folgender Gleichung berechnet:

$$\rho_p = \frac{(m_1 - m_p)}{(m_3 - m_p) - (m_2 - m_1)} \rho_w \quad (8.1)$$

$\rho_p$	Dichte Probenkörper	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
$\rho_w$	Dichte Wasser	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
$m_p$	Masse leeres Pyknometer	$[\text{g}]$
$m_1$	Masse Pyknometer mit Probe	$[\text{g}]$
$m_2$	Masse Pyknometer mit Wasser	$[\text{g}]$
$m_3$	Masse Pyknometer mit Feststoff und Wasser	$[\text{g}]$

Die Bestimmung der Dichte von flüssigem Liquid PMMA erfolgte ebenfalls mit diesem Pyknometer bei einer konstanten Temperatur von 23 °C.

Die Dichte der Präpolymere wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$\rho_{fl} = \frac{(m_1 - m_p)}{(m_2 - m_p)} \rho_w \quad (8.2)$$

$\rho_{fl}$	Dichte Präpolymer	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
$\rho_w$	Dichte Wasser	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
$m_p$	Masse leeres Pyknometer	$[\text{g}]$
$m_1$	Masse Pyknometer mit Präpolymer	$[\text{g}]$
$m_2$	Masse Pyknometer mit Wasser	$[\text{g}]$

### 8.3.4 Thermische Analysemethoden

#### Thermogravimetrische Analyse

Das Verdampfen von Lösungsmittel, restlichem Monomer und die Zersetzung der polymeren Liquid Glass Nanokomposite und der PMMA-Polymere wurde mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse (STA449F3, Netzsch,

Deutschland) untersucht. Hierbei wurde die Masse der Probe in Abhängigkeit der Probertemperatur gemessen. Die polymeren Nanokomposite und PMMA-Polymere wurden mit einer Heizrate von  $3 \text{ K/min}$  von  $25$  auf  $600^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Versuche wurden unter Luft (Flussrate:  $30 \text{ ml/min}$ ) durchgeführt.

### **Dilatometrie**

Zur Charakterisierung der Verdichtung der Glaspulver während des Sinterns wurde ein Dilatometer vom Typ DIL402C (Netzsch, Deutschland) verwendet. Hierbei wurde der lineare Schrumpf der Proben bei steigender Temperatur gemessen. Die Grünlinge mit einem Durchmesser von  $7 \text{ mm}$  und einer Höhe von  $10 \text{ mm}$  wurden hierfür von  $25$  bis  $1400^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $3 \text{ K/min}$  unter atmosphärischen Bedingungen erhitzt.

Die thermische Ausdehnung der gesinterten Gläser wurde mit einem Dilatometer vom Typ DIL402E (Netzsch, Deutschland) gemessen. Hierbei wurden die Proben mit einer Heizrate von  $1 \text{ K/min}$  unter atmosphärischen Bedingungen von  $25$  auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Probenkörper hatten einen Durchmesser von  $5 \text{ mm}$  und eine Höhe von  $7 \text{ mm}$ . Eine Korrekturmessung erfolgte bei beiden Dilatometern mit einem standardisierten Saphirzylinder (NBSSRM 732, DIN 51045, Netzsch, Deutschland).

## **8.3.5 Charakterisierung der Gläser**

### **Röntgendiffraktometrie**

XRD-Messungen können zur Aufklärung der Kristallstruktur von Materialien genutzt werden. Die konstruktive Interferenz gemäß der Bragg-Gleichung wird hierbei zur Aufklärung der Gitterstruktur verwendet. In dieser Arbeit wurden XRD-Messungen (D500, Siemens/Bruker, Deutschland) durchgeführt um zu zeigen, dass es während des Sinterprozesses der Glasnanopulver zu keiner Devitrifikation kam und das resultierende Glas

amorph war. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung kam eine monochromatische Cu-K $\alpha$ -Quelle (0,154 nm, 40 kV, 40 mA) zum Einsatz. Die Diffraktionsmuster wurden bei Raumtemperatur mit einer Schrittweite von 0,04° und einer Haltezeit von 2,4 s pro Schritt aufgezeichnet. Als Probenkörper wurden unter Vakuum gesinterte Liquid Glass Proben mit einer Dicke von 1 mm vermessen. Die Spektren wurden auf den Maximalwert normalisiert.

### **Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Die Zusammensetzung der gesinterten Gläser wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (PHI 5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI Inc., Japan) untersucht. Die XPS-Messung basiert auf dem Photoeffekt. Hierbei werden aus einem Festkörper bei Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung Photoelektronen ausgelöst. Aus der kinetischen Energie der Photoelektronen lässt sich die Bindungsenergie bestimmen. Diese ist charakteristisch für das Atomorbital des ausgelösten Elektrons. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung kam eine monochromatische Al-K $\alpha$ -Quelle zum Einsatz (1.486,7 eV). Der Ladungsträgerausgleich auf der Oberfläche der isolierenden Proben erfolgte durch Beschuss mit Elektronen (1,1 eV) und Argon-Ionen (6 eV) (sogenannte *dual beam technique*). Der Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem Analysator betrug 45°. Die Oberflächenscans wurden mit einer Röntgenquellenleistung von 33 W und einer Durchlassenergie des Analysators von 187,85 eV aufgezeichnet. Die Aufzeichnung der Feinabtastung der Elementarlinien erfolgte mit einer Durchlassenergie von 23,5 eV. Die verwendeten Proben hatten eine Dicke von 1 mm.

### **Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Die Zusammensetzung der gesinterten Aluminiumsilikat- und Titansilikatgläser wurde an einem REM (FEI Quanta 650 FEG, Thermo Fisher Scientific, Deutschland) mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht (Noran System 7, Thermo Fisher Scientific, Deutschland). Hierbei werden die Atome im Material durch einen Elektronenstrahl (Energie

15 keV) angeregt. Hierbei wird ein Elektron aus einer inneren Elektronenschale herausgeschlagen. Dieses Loch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das Atom. Die gesinterten Gläser hatten eine Höhe von 1 mm. Um elektrische Aufladungen der Probenoberfläche zu vermeiden, wurden die Proben vor der Analyse mit Kohlenstoff bedampft. Die Kohlenstoffkomponente wurde aus den aufgezeichneten Spektren nachträglich herausgerechnet.

### **8.3.6 Optische Charakterisierung**

#### **UV/VIS-Spektroskopie**

Die optische Transmission der Proben wurde mit einem UV/VIS-Spektrometer (Evolution 201, Thermo Scientific, Deutschland) gemessen. Um den Einfluss von Oberflächenrauheiten auf die optischen Eigenschaften so gering wie möglich zu halten, wurden die Proben gegen gereinigte und fluorierte Objektträger aus Glas polymerisiert (siehe Kapitel 8.2.1). Alle Proben wurden vor der Messung mit 2-Propanol gereinigt. Bei der Charakterisierung der gesinterten Glasproben wurde als Referenzprobe Quarzglas mit einer Dicke von 1 mm (Plano, Deutschland) verwendet. Bei der Charakterisierung der polymerisierten Liquid PMMA Proben wurde als Referenz kommerzielles PMMA mit einer Dicke von 1 mm verwendet. Die Transmission der Liquid Glass Nanokomposite und die Absorption der Initiatoren und Absorber wurde mit Hilfe von Quarzglasküvetten mit einer optischen Weglänge von 10 mm vermessen (QS, Hellma Analytics, Deutschland). Bei der Messung der Absorption der Initiatoren und Absorber wurde eine Korrekturmessung gegen Aceton durchgeführt. Bei der Messung der Transmission der Liquid Glass Nanokomposite, der gesinterten Gläser und polymerisierten PMMA-Proben erfolgte die Korrekturmessung gegen Luft.

### **FTIR-Spektroskopie**

Die optische Transmission der gesinterten Gläser im infraroten Wellenlängenbereich wurde mit einem FTIR-Spektrometer (Frontier/FT-MIR, Perkin Elmer, Deutschland) gemessen. Vor allen Messungen wurde eine Korrekturmessung gegen Luft durchgeführt.

Die Charakterisierung der Mehrkomponentengläser erfolgte ebenfalls mit diesem Gerät in der ATR-Konfiguration (Frontier/UATR, Perkin Elmer, Deutschland). Die Korrekturmessung erfolgte auch hierbei gegen Luft. Alle Proben hatten eine Dicke von 1 mm und wurden vor der Messung mit 2-Propanol gereinigt.

### **Autofluoreszenz**

Die Autofluoreszenz der gesinterten Glasproben und polymerisierten Liquid PMMA Proben wurde mit einem inversen Fluoreszenzmikroskop (DMI8, Leica, Deutschland) gemessen. Die Messungen erfolgten mit den folgenden Filterwürfeln: Y3 (Anregung: 545/25 nm, Emission: 605/70 nm), Y5 (Anregung: 620/60 nm, Emission: 700/75 nm), FITC (Anregung: 480/40 nm, Emission: 527/30 nm), DAPI (Anregung: 350/50 nm, Emission: 460/50 nm). Alle Proben hatten eine Dicke von 1 mm und einen Durchmesser von 1 cm. Als Referenzproben wurde kommerzielles Quarzglas (Plano, Deutschland) und kommerzielles PMMA verwendet. Die Belichtungszeit betrug bei der Charakterisierung der PMMA- und Glasproben 130 ms.

### **Abbe-Refraktometer**

Der Brechungsindex der gesinterten Gläser wurde mit einem Abbe-Refraktometer (Atago, DR-M2/1550, Deutschland) gemessen. Die Messung erfolgte bei einer Wellenlänge von 589 nm und einer Temperatur von 20 °C. Die Proben hatten einen Durchmesser von 1 cm und eine Höhe von 1 mm.



### 8.3.7 Mechanische Charakterisierung

#### **Vickershärte**

Die Vickershärte der gesinterten Gläser wurde mit einem Mikrohärtemessgerät (Fischerscope HV100, Helmut Fischer GmbH, Deutschland) gemessen. Die angelegte Kraft betrug 100 mN bei einer Beladungszeit von 20 s. Bei der Vickershärteprüfung wurde eine gleichseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von  $136^\circ$  unter einer festgelegten Prüfkraft in die Probe gedrückt. Aus dem Mittelwert der Diagonalen des Prüfeindrucks wurde die Vickershärte berechnet. Die Auswertung der Daten und die Berechnung der Vickershärte erfolgte mit der Software Win-HCU (Helmut Fischer GmbH, Deutschland).

#### **Biaxiale Biegefestigkeit**

Die biaxiale Biegefestigkeit wurde mit einer Universalprüfmaschine (10T, UTS Testsysteme, Deutschland) gemessen. Hierbei wurde die Probe auf drei Auflagekugeln gelegt, welche in einem Kreis mit einem Durchmesser von 10 mm und einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander angeordnet waren. Die Proben wurden mittig mit einem Prüfstempel mit einem Durchmesser von 1,2 mm bis zum Bruch belastet. Die Auswertung der Messungen erfolgte nach EN ISO 6872 mit Hilfe der Gerätesoftware Phoenix (UTS Testsysteme, Deutschland). Als Probenkörper wurden unter Vakuum gesinterte LiqGlass 1 und LiqGlass 3 Proben mit einer Höhe von 1 mm und einem Durchmesser von 16 mm verwendet. Als Referenz diente kommerzielles Quarzglas mit einer Dicke von 1 mm (Plano, Deutschland).

## 8.4 Fertigungsverfahren

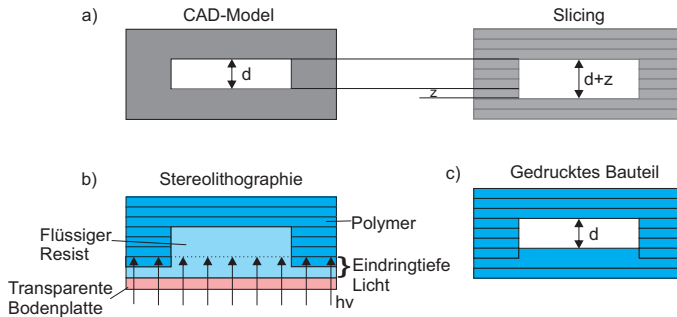
Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe additiver, replikativer und subtraktiver Fertigungsverfahren eingesetzt, welche im Folgenden dargestellt sind.

### 8.4.1 Additive Fertigungsverfahren

#### Stereolithographie

Für den stereolithographischen Druck der Liquid Glass Nanokomposite und der hochfluorierten PFPE-Methacrylate kam ein kommerziell erhältlicher SL-Drucker in Fledermausbauweise zum Einsatz (Asiga Pico 2, Asiga, Australien). Der Asiga Pico 2 basiert auf einem DMD und ist mit einer LED mit einer Peakwellenlänge von 385 nm ausgestattet. Die Belichtungsintensität wurde in dieser Arbeit konstant auf  $8,8 \text{ mW/cm}^2$  eingestellt. In der dazugehörigen Software Asiga Composer (Vers. 1.1, Asiga, Australien) wurden die Druckparameter für die unterschiedlichen Materialien mit Hilfe einer Initialisierungsdatei hinterlegt.

Die Polymerisationstiefe in Abhängigkeit der Belichtungsdosis wurde mit Hilfe einer Punktzeitmessung bestimmt. Hierbei wurden ungefähr 3 ml des zu druckenden Materials auf einen Glasobjektträger aufgebracht. Um ein unkontrolliertes Fließen der Photoresiste zu verhindern wurde ein Rahmen aus PDMS auf die Glasobjektträger gelegt. Anschließend wurde mit dem Asiga Pico 2 ein Kreismuster mit einem Durchmesser von 5 mm durch den Objektträger in das photosensitive Material belichtet. Hierbei wurde die Belichtungsdauer bei konstanter Belichtungsintensität pro Messpunkt von 1 s auf 20 s erhöht. Die Höhe der polymerisierten Strukturen wurde anschließend mit einem Messtaster (MT 60 M, Heidenhain, Deutschland) gemessen.



**Abbildung 8.1:** Die z-Kompensation des kommerziellen SL-Druckers Asiga Pico 2. Um eine Delamination der Schichten zu verhindern ist bei vielen Materialien eine Mehrbelichtung erforderlich. Diese Mehrbelichtung wird von der Software Asiga Composer während des Slicing berücksichtigt. a) Die gezeigte Kanalstruktur wird während des Slicing um die Mehrbelichtung  $z$  höher ausgelegt als im ursprünglichen CAD-Entwurf. b) Dieser Bereich wird durch das Eindringen des Lichtes in das Volumen polymerisiert. c) Der finale gedruckte Kanal hat die Kanalhöhe, welche im ursprünglichen CAD-Design vorgesehen war. Abbildung in veränderter Form publiziert in [214].

Um eine Delamination der Schichten während des Druckprozesses zu verhindern wurde ein fester Offset festgelegt. Dieser entspricht der Mehrbelichtung bei einer gewissen Schichtdicke um eine feste Distanz  $z$ . Während des Slicing wird dieser Offset bei überhängenden Strukturen von der Asiga Composer Software berücksichtigt (sogenannte z-Kompensation). Das Prinzip der z-Kompensation ist beispielhaft in Abbildung 8.1 dargestellt. Die Kanalstruktur wird während des Slicingprozesses um den festen Offsetwert  $z$  höher ausgelegt. Während des stereolithographischen Drucks wird dieser Bereich durch das Eindringen des Lichts und die Polymerisation des flüssigen Photoresistes im Inneren des Kanals polymerisiert. Die finale Kanalstruktur hat die Kanalhöhe, welche im ursprünglichen CAD-Design vorgesehen war.

## 2-Photonenlithographie

Die 3D-Objekte wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Nanoscribe (Deutschland) mit einer kommerziellen 2-Photonenlithographieranlage (Photonic Professional FT, Nanoscribe, Deutschland) hergestellt. Es kam der Photoresist IP-S und IP-Meso zum Einsatz. Hierbei wurde ein Tropfen des Photoresistes auf einen plasmaaktivierten Glasobjektträger aufgebracht. Die Schreibgeschwindigkeit betrug  $100 \text{ mm/s}$  und der Slicing Abstand  $1 \text{ }\mu\text{m}$  (IP-S Rezept in der Software Describe, Nanoscribe, Deutschland) bzw.  $5 \text{ }\mu\text{m}$  (IP-Meso Rezept in der Software Descibe, Nanoscribe, Deutschland). Nach dem Druck erfolgte die Entwicklung der Strukturen in einem Lösungsmittelbad aus PEGMA. Die Entwicklung erfolgte in einem ersten Bad für 10 min und in einem zweiten Bad für 30 s.

### 8.4.2 Replikative Verfahren

Für die softlithographische Replikation von Liquid Glass und Liquid PMMA wurden Replikationsmaster aus PDMS hergestellt. Hierzu wurde der Zweikomponentensilikonkautschuk (Komponente A und B) der Marke Elastosil 601 verwendet. Die beiden Komponenten wurden gemäß Herstellerangabe in einem Massenverhältnis von 9:1 vermischt. Luftblasen wurden mit Hilfe eines Exsikkators und einer Vakuumpumpe entfernt. Das PDMS-Präpolymer wurde anschließend über die Masterstruktur gegossen und bei einer Temperatur von  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  für 2 h ausgehärtet. Anschließend konnte das ausgehärtete PDMS-Replikat von der Masterstruktur abgelöst werden. Die Reinigung der PDMS-Replikate erfolgte mit 2-Propanol.

Alternativ wurde der Polyurethankautschuk Clearflex 50 verwendet. Clearflex 50 wurde gemäß Herstellerangaben in einem Massenverhältnis von 1:2 (A:B-Komponente) vermischt. Luftblasen wurden ebenfalls mit Hilfe eines Exsikkators und einer Vakuumpumpe entfernt. Nach dem Abgießen über

die Masterstruktur wurde das Material für 6 h bei Raumtemperatur ausgehärtet. Anschließend wurden die Proben für 12 h bei einer Temperatur von 60 °C getempert.

Das Heißprägen und Thermoformen der thermoplastischen Liquid Glass Nanokomposite erfolgte mit einer Nanoimprintlithographieanlage vom Typ HE50 (EVG, Deutschland). Die R2R-Replikation der thermoplastischen Liquid Glass Nanokomposite erfolgte an einem Laborkalander (Comerio, Italien). Für das Heißprägen wurden Formeinsätze aus Silizium und Nickel verwendet. Das Thermoformen erfolgte mit einem Formeinsatz aus Nickel und einem elastischen PDMS-Stempel aus Elastosil M4601.

### 8.4.3 Subtraktive Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche subtraktive Verfahren zur Bearbeitung der polymeren Liquid Glass Nanokomposite verwendet. Das Fräsen der polymeren Liquid Glass Nanokomposite erfolgte an einer CNC-Fräse (Kosy 2, Max Computer, Deutschland).

Das Drehen der polymeren Liquid Glass Nanokomposite erfolgte an einer Drehmaschine vom Typ C30 (Weiler, Deutschland) mit einer Drehgeschwindigkeit zwischen 2000 und 2500 U/min. Zur Herstellung glatter Glasoberflächen wurde ein Diamantwerkzeug mit einem Radius von 0,482 mm und einer Höhe von 7,588 mm (Contour, Deutschland) verwendet.

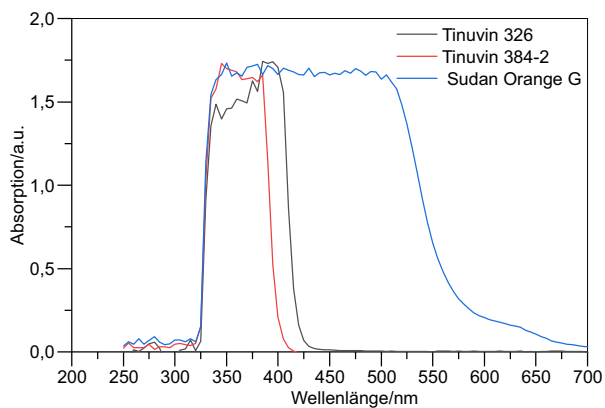
Der Laserabtrag auf den polymeren Liquid Glass Nanokompositen erfolgte mit einem Ultrakurzpuls Faserlaser (Tangerine, Amplitude Systems, Frankreich). Die polymeren Nanokomposite wurden hierbei mit den folgenden Parametern strukturiert: Wellenlänge: 1030 nm, Laserleistung: 7 W, Schreibgeschwindigkeit: 200 mm/s.

## **A Anhang**

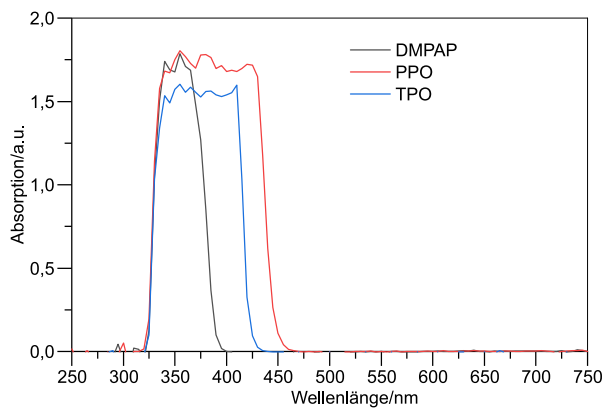
### **A.1 Charakterisierung der Photoinitiatoren und Absorber**

In Abbildung A.1 sind die Absorptionsspektren von 1,88 mg/ml der verwendeten Absorber Sudan Orange G, Tinuvin 326 und Tinuvin 384-2 in Aceton dargestellt. Sudan Orange G zeigte eine Absorption größer 1,5 im Wellenlängenbereich zwischen 335-515 nm. Tinuvin 326 zeigte diese Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 360-420 nm und Tinuvin 384-2 zwischen 335-385 nm.

In Abbildung A.2 sind die Absorptionsspektren von 12,5 mg/ml der verwendeten Initiatoren DMPAP, PPO und TPO dargestellt. DMPAP zeigte eine Absorption größer 1,7 im Wellenlängenbereich zwischen 340-360 nm. PPO zeigte eine Absorption größer 1,7 im Wellenlängenbereich zwischen 350-395 nm. TPO wies im Wellenlängenbereich zwischen 340-410 nm eine Absorption von größer 1,5 auf.



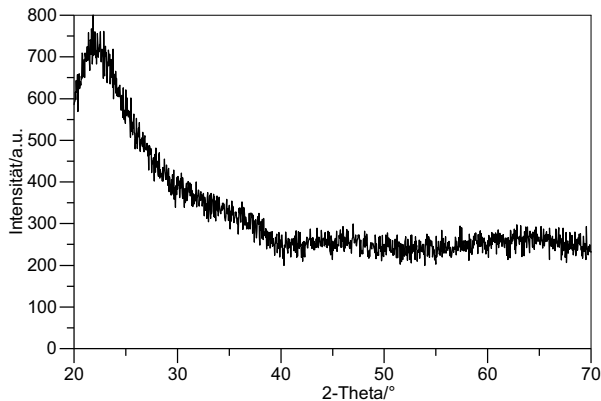
**Abbildung A.1:** Absorptionsspektren von 1,88 mg/ml der verwendeten Absorber Tinuvin 384-2, Tinuvin 326 und Sudan Orange G in Aceton.



**Abbildung A.2:** Absorptionsspektren von 12,5 mg/ml der verwendeten Photoinitiatoren DMPAP, PPO und TPO in Aceton.

## A.2 Charakterisierung von Liquid Glass

In Abbildung A.3 ist die Röntgendiffraktometriemessung einer gedruckten und gesinterten LiqGlass 9 Probe gezeigt. Trotz des verwendeten phosphin-basierten Photoinitiators TPO konnten die Gläser ohne auftretende Kristallisation bei einer Temperatur von 1300 °C zu voller Dichte gesintert werden. In Abbildung A.4 ist die thermogravimetrische Analyse polymerisierter LiqGlass 3, LiqGlass 6 und LiqGlass 8 Proben dargestellt. Bei den thermoplastischen LiqGlass 6 und LiqGlass 8 Proben zersetzte sich der polymere Binder bereits in einem Temperaturbereich zwischen 220 °C und 260 °C. Bei der thermischen Entbinderung der LiqGlass 6 und LiqGlass 8 Grünlinge wurde deshalb eine Haltephase von 4 h bei einer Temperatur von 240 °C eingestellt (EP02).



**Abbildung A.3:** Röntgendiffraktometriemessung einer stereolithographisch gedruckten und gesinterten LiqGlass 9 Probe. Abbildung publiziert in [127].



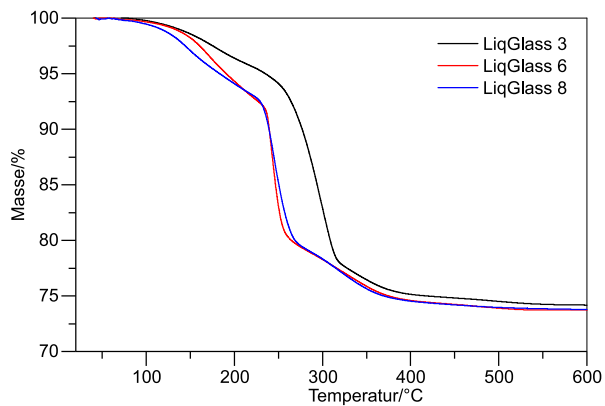


Abbildung A.4: Thermogravimetrische Analyse von polymerisierten Liquid Glass Proben.

## B Veröffentlichungen

### Journalpublikationen:

- Frederik Kotz, Klaus Plewa, Werner Bauer, Norbert Schneider, Nico Keller, Tobias M. Nargang, Dorothea Helmer, Kai Sachsenheimer, Michael Schäfer, Matthias Worgull, Christian Greiner, Christiane Richter, Bastian E. Rapp  
*Liquid Glass: A Facile Soft Replication Method For Structuring Glass*, Advanced Materials, **2016**, 28, 4646-4650.  
**Editorial Feature:** Oliver Graydon, *Optical fabrication: Liquid Glass*, Nature Photonics, **2016**, 10, 440
- Frederik Kotz, Karl Arnold, Werner Bauer, Dieter Schild, Nico Keller, Kai Sachsenheimer, Tobias M. Nargang, Christiane Richter, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Three-Dimensional Printing of Transparent Fused Silica Glass*, Nature, **2017**, 544, 337-339.
- Frederik Kotz, Karl Arnold, Stefan Wagner, Nico Keller, Tobias M. Nargang, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Liquid PMMA: a high-resolution polymethylmethacrylate negative photoresist as enabling material for direct printing of microfluidic chips*, Advanced Engineering Materials, **2018**, 20, 1700699 (1-5),  
**Titelseite (Backcover).**

- Frederik Kotz, Patrick Risch, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Highly fluorinated methacrylates for 3D printing of microfluidic devices*, Micromachines, **2018**, 9, 115 (1-11).
- Frederik Kotz, Norbert Schneider, Andreas Striegel, Andre Wolfschläger, Nico Keller, Matthias Worgull, Werner Bauer, Dieter Schild, Marcel Milich, Christian Greiner, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Glassomer: Processing fused silica glass like a polymer*, Advanced Materials, **2018**, 22, 1707100 (1-5), **Titelseite (Frontcover)**.
- Elisabeth Wilhelm, Kaustubh Deshpande, Frederik Kotz, Dieter Schild, Nico Keller, Stefan Heissler, Kai Sachsenheimer, Kerstin Länge, Christiane Neumann, Bastian E. Rapp  
*Polysiloxane layers created by sol-gel and photochemistry: Ideal surfaces for rapid, low-cost and high-strength bonding of epoxy components to polydimethylsiloxane*, Lab Chip, **2015**, 15, 1772-1782.
- Nico Keller, Tobias M. Nargang, Matthias Runck, Frederik Kotz, Andreas Striegel, Kai Sachsenheimer, Denis Klemm, Kerstin Länge, Matthias Worgull, Christiane Richter, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Tacky Cyclo Olefin Copolymer: A biocompatible bonding technique for the fabrication of microfluidic channels in COC*, Lab Chip, **2016**, 16, 1772-1782.
- Christiane Richter, Frederik Kotz, Stefan Giselbrecht, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Numerics made easy: solving the Navier-Stokes equation for arbitrary channel cross-sections using Microsoft Excel*, Biomedical Microdevices, **2016**, 18, 52 (1-8).

- Christiane Richter, Kai Sachsenheimer, Nico Keller, Tobias M. Nargang, Dorothea Helmer, Frederik Kotz, Bastian E. Rapp  
*An individual addressable and latchable actuator array for microfluidic systems*, Microfluidics and Nanofluidics, **2016**, 20, 130 (1-11).
- Christiane Richter, Frederik Kotz, Nico Keller, Tobias M. Nargang, Kai Sachsenheimer, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*An analytical solution to Neumann-type mixed boundary poiseuille microfluidic flow in rectangular channel cross-sections (slip/no-slip) including a numerical technique to derive it*, Journal of Biomedical Science and Engineering, **2017**, 10, 205-218.
- Dorothea Helmer, Achim Voigt, Stefan Wagner, Nico Keller, Kai Sachsenheimer, Frederik Kotz, Tobias M. Nargang, Bastian E. Rapp  
*Suspended Liquid Subtractive Lithography: One-step generation of 3D channel geometries in viscous curable polymer matrices*, Scientific Reports, **2017**, 7, 7387 (1-6).
- Dorothea Helmer, Nico Keller, Frederik Kotz, Friederike Stolz, Christian Greiner, Tobias M. Nargang, Kai Sachsenheimer, Bastian E. Rapp  
*Transparent, abrasion-insensitive superhydrophobic coatings for real world applications*, Scientific Reports, **2017**, 7, 15078 (1-6).

### Eingereichte Journalpublikationen

- Frederik Kotz, Patrick Risch, Karl Arnold, Alexander Quick, Michael Thiel, Andrei Hrynevich, Paul D. Dalton, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Sacrificial Template Replication: Fabrication of arbitrary truly three-dimensional hollow suspended microstructures in transparent fused silica glass*, eingereicht.

### Konferenzbeiträge - Vorträge:

- Frederik Kotz, Klaus Plewa, Werner Bauer, Thomas Hanemann, Ansgar Waldbaur, Elisabeth Wilhelm, Christiane Neumann, Bastian E. Rapp  
*Rapid prototyping of glass microfluidic chips*, Vortrag, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, **2015**.
- Frederik Kotz, Nico Keller, Tobias M. Nargang, Kai Sachsenheimer, Marian Dirschka, Dorothea Helmer, Christiane Neumann, Bastian E. Rapp  
*Computer aided microfluidics (CAMF): from 3D model to physical structures in less than a day*, Vortrag, Euroanalysis, Bordeaux, Frankreich, **2015**.
- Tobias M. Nargang, Frederik Kotz, Nico Keller, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Rapid structuring of proteins on filter paper using lithography*, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, **2017**.
- Frederik Kotz  
*Additive manufacturing of transparent fused silica glass*, Vortrag, Formnext Konferenz, Frankfurt, Deutschland, **2017**.
- Frederik Kotz, Patrick Risch, Bastian E. Rapp  
*Rapid Prototyping mikrofluidischer Chips in Polymethylmethacrylat mittels maskenloser Lithographie: Liquid PMMA*, Vortrag, Mikrosystemtechnik Kongress, München, Deutschland, **2017**.
- Frederik Kotz, Karl Arnold, Bastian E. Rapp  
*Three-dimensional printing of transparent fused silica microfluidic chips*, Vortrag, 21th International Conference on Miniaturized Systems in Chemistry and Life Science ( $\mu$ TAS), Savannah Georgia, USA, **2017**.

- Tobias M. Nargang, Frederik Kotz, Bastian E. Rapp  
*Structuring unbreakable hydrophobic barriers in paper*, Vortrag, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, **2018**.
- Dorothea Helmer, Achim Voigt, Stefan Wagner, Nico Keller, Kai Sachsenheimer, Frederik Kotz, Tobias M. Nargang, Bastian E. Rapp  
*Suspended Liquid Subtractive Lithography - Printing three dimensional channels directly into uncured PDMS*, Vortrag, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, **2018**.
- Frederik Kotz, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*Additive manufacturing of microfluidic glass chips*, Vortrag, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, **2018**.

#### **Konferenzbeiträge - Poster:**

- Frederik Kotz, Christiane Richter, Bastian E. Rapp  
*A new rapid prototyping method for the fabrication of microfluidic chips in glass*, Poster, Gordon Research Conference, Mount Snow, USA, **2015**.
- Frederik Kotz, Klaus Plewa, Christiane Richter, Bastian E. Rapp  
*Rapid prototyping of microfluidic chips in glass chips using softlithography compatible manufacturing process*, Poster, 19th International Conference on Miniaturized Systems in Chemistry and Life Science ( $\mu$ TAS) Gyeongju, Korea, **2015**.
- Frederik Kotz, Daniel Wörner, Nico Keller, Christiane Richter, Bastian E. Rapp  
*Liquid PMMA: rapid prototyping of microfluidic structures in polymethylmethacrylate (PMMA) via direct lithography*, Poster, 19th International Conference on Miniaturized Systems in Chemistry and Life Science ( $\mu$ TAS), Gyeongju, Korea, **2015**.

- Tobias M. Nargang, E. Wilhelm, Frederik Kotz, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*UV-light based structuring of unbreakable hydrophobic barriers on commonly used papers*, Poster, 19th International Conference on Miniaturized Systems in Chemistry and Life Science ( $\mu$ TAS) Gyeongju, Korea, **2015**.
- Frederik Kotz, Karl Arnold, Bastian E. Rapp  
*Rapid manufacturing of microfluidic chips in glass*, poster, 20th International Conference on Miniaturized Systems in Chemistry and Life Science ( $\mu$ TAS) Dublin, Irland, **2016**.
- Frederik Kotz, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*3D printing of microfluidic devices in highly fluorinated perfluoropolyethers (PFPE)*, Poster, 21th International Conference on Miniaturized Systems in Chemistry and Life Science ( $\mu$ TAS), Savannah Georgia, USA, **2017**.

#### **Eingeladene Vorträge:**

- Frederik Kotz  
*Herstellung komplexer Formen aus Glas im 3D Druck*, Vortrag, Tübinger Innovationstage, Tübingen, Deutschland, **2017**.
- Frederik Kotz  
*Next generation 3D printing - The emergence of enabling materials*, Vortrag, Pro3 Workshop, Essen, Deutschland, **2018**.

#### **Patente:**

- Frederik Kotz, Bastian E. Rapp  
*Transparentes Quarzglas für die additive Fertigung*, Patentanmeldung, 102016012003.7, Anmeldetag: 06/10/2016.

- Sam Kavusi, Frederik Kotz  
*Sensor integration and its applications in a lateral flow immunoassay*, JP6134388B2, **2017**.
- Sam Kavusi, Frederik Kotz  
*Lateral flow immunoassay sensor integration and analysis application*, CN104870999B, **2016**.
- Sam Kavusi, Frederik Kotz  
*Sensor integration in lateral flow immunoassays and its applications*, Patentanmeldung, EP2912457A1, **2015**.
- Sam Kavusi, Frederik Kotz  
*Sensor integration in lateral flow immunoassays and its applications*, Patentanmeldung, US20140113384A1, **2014**.

#### **Sonstiges:**

- Frederik Kotz, Dorothea Helmer, Bastian E. Rapp  
*True3DGlass: A revolution in glass processing*, Ausstellung, Hannover Messe, Hannover, Deutschland, **2017**.
- Frederik Kotz  
*Fabrication and analysis of multicomponent glasses using silica nanocomposites*, Vortrag und Teilnahme am „DFG Workshop for Early Career Investigators“, Memmelsdorf, Deutschland, **2017**.

#### **Preise:**

- Best student paper award - SPIE Photonics West, 9320 Microfluidics, BioMEMS and Medical Microsystems, San Francisco, USA, **2015**
- Travel Grant CBMS,  $\mu$ TAS 2016, Dublin, Irland, **2016**





## C    **Betreute studentische Arbeiten**

- Daniel Wörner  
*Direktstrukturierung von Polymethylmethacrylat für Anwendungen in der Mikrofluidik,*  
Bachelorarbeit an der Hochschule Rhein Main, Studiengang Technische Physik, Juni 2015
- Filip Michalsky  
DAAD-Sommerpraktikum, 2015
- David Amanfu  
Sommerpraktikum, 2015
- Stefan Wagner,  
*Neue Materialien zur lithographischen Herstellung mikrofluidischer Chips,*  
Praktikum an der Hochschule Kaiserslautern, November 2015
- Stefan Wagner,  
*Direktlithographische Strukturierung von Polymethylmethacrylat-Präpolymeren,*  
Bachelorarbeit an der Hochschule Kaiserslautern, Mai 2016
- Karl Arnold  
*Lithographic production of microfluidic glass parts using an acrylate based nanocomposite,*  
Praktikum an der Hochschule Rhein-Waal, November 2016

- Patrick Risch  
*Modifizierung der Materialeigenschaften von gesinterten Gläsern,*  
Masterarbeit am Karlsruher Institut für Technologie, April 2017
- Karl Arnold  
*Microstructuring of a photocurable silica nanocomposite,*  
Bachelorarbeit an der Hochschule Rhein-Waal, August 2016

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Zweidimensionale Darstellung der Struktur von Quarz und Quarzglas . . . . .	8
2.2	Prinzip der maskenlosen Belichtung mit einem Mikrospiegelarray	17
2.3	Prinzipien der Stereolithographie . . . . .	18
2.4	Prinzip der 2-Photonenlithographie . . . . .	22
3.1	Maskenlose Lithographieanlage zu Beginn der Arbeit . . . . .	25
3.2	Optimierung der Lithographieanlage und Aufbau Mikrostereolithographie . . . . .	26
3.3	Aufbau und Kalibrierung der Hebebühne . . . . .	28
4.1	Herstellung von Quarzglas mit Liquid Glass Nanokompositen .	37
4.2	Herstellung und Viskosität der Liquid Glass Nanokomposite . .	40
4.3	Thermische Entbinderung von Liquid Glass . . . . .	42
4.4	Transmission der Liquid Glass Nanokomposite bei steigendem POE-Gehalt . . . . .	44
4.5	Dilatometermessung von Liquid Glass . . . . .	45
4.6	Heizprogramm für die thermische Entbinderung und das Sintern	46
4.7	Schrumpfung während des Sinterns . . . . .	47
4.8	Viskosität der Liquid Glass Nanokomposite in Abhängigkeit des Pulvergröße mit zunehmendem Füllgrad . . . . .	49
4.9	Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit bei steigendem Zandosilanteil . . . . .	50
4.10	Erhöhung des Füllgrades durch Verwendung größerer Nanopulver	51

4.11 XPS-Analyse der Zusammensetzung von gesintertem LiqGlass 9 und kommerziell erhältlichem Quarzglas. . . . .	52
4.12 XRD-Spektrum der gesinterten LiqGlass 1 und LiqGlass 3 Proben	54
4.13 Vergleich der UV/VIS-Transmissionsspektren gesinterner Li- quid Glass Proben, kommerziellem Kalknatron- und Quarzglas . . . . .	55
4.14 Vergleich der IR-Transmissionsspektren von gesintertem LiqGlass 1, LiqGlass 3 und kommerziellem Quarzglas . . . . .	56
4.15 Vergleich der Fluoreszenzintensität von gesintertem Liquid Glass und kommerziellem Quarzglas . . . . .	57
4.16 Thermische Ausdehnung von gesintertem Liquid Glass . . . . .	58
4.17 Herstellung von Mehrkomponentengläsern . . . . .	60
4.18 Herstellung von farbigen Mehrkomponentengläsern . . . . .	62
4.19 Strukturformeln der eingebrachten Metallalkoholate . . . . .	63
4.20 Charakterisierung der gesinterten Borosilikatgläser . . . . .	65
4.21 Charakterisierung der gesinterten Aluminiumsilikatgläser . . . . .	67
4.22 Charakterisierung der gesinterten Titansilikatgläser . . . . .	69
4.23 Softlithographie von Liquid Glass Nanokompositen . . . . .	72
4.24 Mikrostrukturierung von Liquid Glass mittels Softlithographie . . . . .	74
4.25 Alternative Materialien als Replikationsmaster für den Replika- tionsguss von Liquid Glass . . . . .	75
4.26 Platte-zu-Platte Replikation thermoplastischer Liquid Glass Na- nokomposite . . . . .	76
4.27 Thermoformen von thermoplastischen Liquid Glass Folien . . . . .	78
4.28 Rolle-zu-Rolle Heißprägen thermoplastischer Liquid Glass Grün- linge . . . . .	79
4.29 Subtraktive Bearbeitung von LiqGlass 8 mittels manuellem Schnitzen . . . . .	81
4.30 Subtraktive Bearbeitung der polymeren Liquid Glass Nanokom- posite . . . . .	82
4.31 Stereolithographische Herstellung von Quarzglas . . . . .	84

4.32	Polymerisationstiefe in Abhängigkeit der Belichtungsdosis von LiqGlass 9 . . . . .	87
4.33	Stereolithographisch gedruckte und gesinterte Liquid Glass Proben . . . . .	87
4.34	Polymerisationstiefe in Abhängigkeit der Belichtungsdosis von LiqGlass 10 . . . . .	90
4.35	Optimierung der Liquid Glass Nanokomposite für die Mikrostereolithographie . . . . .	91
4.36	Mikrostereolithographie von LiqGlass 10 . . . . .	92
4.37	Lithographische Direktstrukturierung von LiqGlass 10 auf kommerziellen Quarzglassubstraten . . . . .	94
4.38	Lithographische Direktstrukturierung von LiqGlass 10 auf polymerisierten Liquid Glass Grünlingen. . . . .	96
4.39	Graustufenlithographie von Liquid Glass Nanokompositen . . .	97
4.40	Rauheit der gesinterten Liquid Glass Proben . . . . .	99
4.41	Prozessbedingte Rauheit der stereolithographisch gedruckten Liquid Glass Bauteile . . . . .	100
4.42	SL-Druck mikrofluidischer Glaschips . . . . .	102
4.43	Bonding der Liquid Glass Grünlinge zur Herstellung mikrofluidischer Chips . . . . .	103
4.44	Exemplarische Bauteile hergestellt durch Bonding der Grünlinge	104
4.45	Prinzip der Herstellung mikrofluidischer Chips durch Sacrificial Template Replikation (STR) . . . . .	105
4.46	Herstellung geschlossener Kavitäten durch Kombination von Lithographie und STR . . . . .	107
4.47	Herstellung geschlossener Kavitäten durch Kombination von 2-Photonenlithographie und STR . . . . .	109
4.48	Kanalquerschnitte hergestellt durch die Kombination von STR und 2-Photonenlithographie . . . . .	110

5.1	Viskosität von Liquid PMMA in Abhängigkeit des PMMA-Gehaltes . . . . .	116
5.2	Prinzip lithographische Direktstrukturierung von Liquid PMMA	117
5.3	Verdampfen von MMA aus Liquid PMMA in einer nicht geschlossenen Polymerisationskammer. . . . .	119
5.4	Direktstrukturierung von Liquid PMMA mittels Lithographie . .	121
5.5	Replikation von Liquid PMMA mittels softlithographischem Replikationsguss . . . . .	123
5.6	TGA-Messung von polymerisiertem Liquid PMMA und kommerziellem PMMA . . . . .	125
5.7	UV/VIS-Transmissionsspektrum von polymerisiertem Liquid PMMA und kommerziellem PMMA . . . . .	126
5.8	Charakterisierung der Autofluoreszenz von polymerisiertem Liquid PMMA . . . . .	127
5.9	Molekülstruktur des langkettigen und hochfluorierten Fluorolink MD700 PFPE-Dimethacrylat . . . . .	129
5.10	Absorption des Absorbers Tinuvin 326 und des Initiators PPO bei steigender Konzentration in Aceton . . . . .	130
5.11	Polymerisationstiefe in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis der MD700-Formulierung . . . . .	130
5.12	Exemplarische stereolithographisch gedruckte Bauteile aus hochfluorierten PFPE-Methacrylaten . . . . .	132
5.13	UV/VIS-Transmissionsspektrum von gedruckten MD700 PFPE-Methacrylaten . . . . .	133
5.14	Mittlere Gewichtszunahme der gedruckten PFPE-Methacrylate im Vergleich zu PDMS . . . . .	134
8.1	Die z-Kompensation des kommerziellen SL-Druckers Asiga Pico 2 . . . . .	168
A.1	Absorptionsspektren der verwendeten Absorber . . . . .	172

A.2	Absorptionsspektren der verwendeten Photoinitiatoren . . . . .	172
A.3	Röntgendiffraktometriemessung einer stereolithographisch ge- druckten und gesinterten LiqGlass 9 Probe . . . . .	173
A.4	Thermogravimetrische Analyse von polymerisierten Liquid Glass Proben . . . . .	174





## Tabellenverzeichnis

4.1	Vergleich charakteristischer Eigenschaften der pyrogenen SiO <sub>2</sub> -Nanopulver Aerosil OX50 und Zandosil . . . . .	48
4.2	Zusammenfassung der Eigenschaften von unter Vakuum gesintertem Liquid Glass im Vergleich zu kommerziellem Quarzglas. . . . .	59
5.1	Prozessschritte zur Herstellung mikrofluidischer Chips mit Liquid PMMA . . . . .	124
8.1	Zusammensetzung der Liquid Glass Nanokomposite . . . . .	153
8.2	Zusammensetzung der verwendeten Sol-Gel-Ansätze . . . . .	155
8.3	Verwendete Entbinderungs- und Sinterprotokolle . . . . .	158



# Literaturverzeichnis

- [1] Derby, B. Printing and prototyping of tissues and scaffolds, *Science*, **2012**, 338, 921–926.
- [2] Giannatsis, J., and Dedoussis, V. Additive fabrication technologies applied to medicine and health care: a review, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **2009**, 40, 116–127.
- [3] Schaedler, T. A., Jacobsen, A. J., Torrents, A., Sorensen, A. E., Lian, J., Greer, J. R., Valdevit, L., and Carter, W. B. Ultralight metallic microlattices, *Science*, **2011**, 334, 962–965.
- [4] Sun, K., Wei, T.-S., Ahn, B. Y., Seo, J. Y., Dillon, S. J., and Lewis, J. A. 3D printing of interdigitated Li-Ion microbattery architectures, *Advanced Materials*, **2013**, 25, 4539–4543.
- [5] Müller, A., and Karevska, S. EYs Global 3D Printing Report, **2016**.
- [6] Travitzky, N., Bonet, A., Dermeik, B., Fey, T., Filbert-Demut, I., Schlier, L., Schlördt, T., and Greil, P. Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials, *Advanced Engineering Materials*, **2014**, 16, 729–754.
- [7] Herzog, D., Seyda, V., Wycisk, E., and Emmelmann, C. Additive manufacturing of metals, *Acta Materialia*, **2016**, 117, 371–392.

- [8] Gong, H., Bickham, B. P., Woolley, A. T., and Nordin, G. P. Custom 3D printer and resin for  $18\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$  microfluidic flow channels, *Lab on a Chip*, **2017**, *17*, 2899–2909.
- [9] Whitesides, G. M. The origins and the future of microfluidics, *Nature*, **2006**, *442*, 368–373.
- [10] Karnik, R., Gu, F., Basto, P., Cannizzaro, C., Dean, L., Kyei-Manu, W., Langer, R., and Farokhzad, O. C. Microfluidic platform for controlled synthesis of polymeric nanoparticles, *Nano letters*, **2008**, *8*, 2906–2912.
- [11] Stott, S. L. *et al.* Isolation of circulating tumor cells using a microvortex-generating herringbone-chip, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2010**, *107*, 18392–18397.
- [12] Brouzes, E., Medkova, M., Savenelli, N., Marran, D., Twardowski, M., Hutchison, J. B., Rothberg, J. M., Link, D. R., Perrimon, N., and Samuels, M. L. Droplet microfluidic technology for single-cell high-throughput screening, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2009**, *106*, 14195–14200.
- [13] Manz, A., Harrison, D. J., Verpoorte, E. M., Fetting, J. C., Paulus, A., Lüdi, H., and Widmer, H. M. Planar chips technology for miniaturization and integration of separation techniques into monitoring systems: capillary electrophoresis on a chip, *Journal of Chromatography A*, **1992**, *593*, 253–258.
- [14] Duffy, D. C., McDonald, J. C., Schueller, O. J., and Whitesides, G. M. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane), *Analytical chemistry*, **1998**, *70*, 4974–4984.

- 
- [15] Waldbaur, A., Rapp, H., Lange, K., and Rapp, B. E. Let there be chip-towards rapid prototyping of microfluidic devices: one-step manufacturing processes, *Anal. Methods*, **2011**, 3, 2681–2716.
- [16] Unger, M. A., Chou, H.-P., Thorsen, T., Scherer, A., and Quake, S. R. Monolithic Microfabricated Valves and Pumps by Multilayer Soft Lithography, *Science*, **2000**, 288, 113–116.
- [17] Au, A. K., Bhattacharjee, N., Horowitz, L. F., Chang, T. C., and Folch, A. 3D-printed microfluidic automation, *Lab on a Chip*, **2015**, 15, 1934–1941.
- [18] Waheed, S., Cabot, J. M., Macdonald, N. P., Lewis, T., Guijt, R. M., Paull, B., and Breadmore, M. C. 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers, *Lab on a Chip*, **2016**, 16, 1993–2013.
- [19] Bhattacharjee, N., Urrios, A., Kang, S., and Folch, A. The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics, *Lab on a Chip*, **2016**, 16, 1720–1742.
- [20] Shallan, A. I., Smejkal, P., Corban, M., Guijt, R. M., and Breadmore, M. C. Cost-Effective Three-Dimensional Printing of Visibly Transparent Microchips within Minutes, *Analytical Chemistry*, **2014**, 86, 3124–3130.
- [21] Urrios, A., Parra-Cabrera, C., Bhattacharjee, N., Gonzalez-Suarez, A. M., Rigat-Brugarolas, L. G., Nallapatti, U., Samitier, J., DeForest, C. A., Posas, F., Garcia-Cordero, J. L., and Folch, A. 3D-printing of transparent bio-microfluidic devices in PEG-DA, *Lab on a Chip*, **2016**, 16, 2287–2294.
- [22] Becker, H. Mind the gap!, *Lab Chip*, **2010**, 10, 271–273.

- [23] Klein, J., Stern, M., Franchin, G., Kayser, M., Inamura, C., Dave, S., Weaver, J. C., Houk, P., Colombo, P., and Yang, M. Additive Manufacturing of Optically Transparent Glass, *3D Printing and Additive Manufacturing*, **2015**, 2, 92–105.
- [24] Luo, J., Pan, H., and Kinzel, E. C. Additive Manufacturing of Glass, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, **2014**, 136, 061024.
- [25] Luo, J., Gilbert, L. J., Bristow, D. A., Landers, R. G., Goldstein, J. T., Urbas, A. M., and Kinzel, E. C. Additive manufacturing of glass for optical applications, SPIE LASE, **2016**; pp 97380Y, 1–9.
- [26] Klocke, F., McClung, A., and Ader, C. Direct laser sintering of borosilicate glass, Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings, Austin, TX, Aug, **2004**; pp 3–5.
- [27] Fateri, M., and Gebhardt, A. Selective Laser Melting of Soda-Lime Glass Powder, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2015**, 12, 53–61.
- [28] Marchelli, G., Prabhakar, R., Storti, D., and Ganter, M. The guide to glass 3D printing: developments, methods, diagnostics and results, *Rapid Prototyping Journal*, **2011**, 17, 187–194.
- [29] Klein, S., Simske, S., Adams, G., Parraman, C., Walters, P., Huson, D., and Hoskins, S. *3D printing of transparent glass*; **2012**; Technical Report, HPL-2012-198.
- [30] Espalin, D., Arcaute, K., Rodriguez, D., Medina, F., Posner, M., and Wicker, R. Fused deposition modeling of patient-specific polymethylmethacrylate implants, *Rapid Prototyping Journal*, **2010**, 16, 164–173.

- 
- [31] Velu, R., and Singamneni, S. Evaluation of the influences of process parameters while selective laser sintering PMMA powders, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, **2015**, 229, 603–613.
- [32] Rasmussen, S. C. *How Glass Changed the World*; Springer, **2012**; pp 11–19.
- [33] Schaeffer, H. A., and Langfeld, R. *Werkstoff Glas: Alter Werkstoff mit großer Zukunft*; Springer-Verlag, **2013**.
- [34] Ediger, M. D., Angell, C., and Nagel, S. R. Supercooled liquids and glasses, *The journal of physical chemistry*, **1996**, 100, 13200–13212.
- [35] Scholze, H. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*; Springer-Verlag, **2013**.
- [36] Shelby, J. *Introduction to glass science and technology*, *Royal Society of Chemistry*, 2nd ed.; The Royal Society of Chemistry, **2005**.
- [37] Angell, C. A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, *Science*, **1995**, 267, 1924–1935.
- [38] Clasen, R. *Herstellung sehr reiner Kieselgläser durch Sintern submikroskopischer Glasteilchen*; Rhein-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1989**.
- [39] Aegerter, M. A., and Mennig, M. *Sol-gel technologies for glass producers and users*; Springer Science & Business Media, **2013**.
- [40] Dislich, H. New routes to multicomponent oxide glasses, *Angewandte Chemie International Edition*, **1971**, 10, 363–370.
- [41] Kajihara, K. Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **2013**, 1, 121–133.



- [42] Rabinovich, E. Preparation of glass by sintering, *Journal of Materials Science*, **1985**, 20, 4259–4297.
- [43] Nogues, J.-L. R., and Howell, R. L. Fabrication of pure silica micro-optics by sol-gel process, *Proceedings SPIE Miniature and Micro-Optics: Fabrication and System Applications II*, **1993**; pp 214–224.
- [44] Brinker, C. J., and Scherer, G. W. *Sol-gel science*; Academic Press, **1990**.
- [45] Rabinovich, E. M., Johnson, D. W., MacChesney, J., and Vogel, E. Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels: I, Preparation for Sintering and Properties of Sintered Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, **1983**, 66, 683–688.
- [46] Scherer, G. W., and Luong, J. C. Glasses from colloids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1984**, 63, 163–172.
- [47] Mori, T., Toki, M., Ikejiri, M., Takei, M., Aoki, M., Uchiyama, S., and Kanbe, S. Silica glass tubes by new sol-gel method, *Journal of non-crystalline solids*, **1988**, 100, 523–525.
- [48] Wozniak, M., Graule, T., de Hazan, Y., Kata, D., and Lis, J. Highly loaded UV curable nanosilica dispersions for rapid prototyping applications, *Journal of the European Ceramic Society*, **2009**, 29, 2259–2265.
- [49] De Hazan, Y., Wozniak, M., Heinecke, J., Müller, G., and Graule, T. New microshaping concepts for ceramic/polymer nanocomposite and nanoceramic fibers, *Journal of the American Ceramic Society*, **2010**, 93, 2456–2459.
- [50] Salmang, H., Scholze, H., and Telle, R. *Keramik*; Springer, **2007**.

- [51] Clasen, R. Preparation of glasses by sintering of nanosized particles, **2002**,
- [52] German, R. M., and Bose, A. *Injection molding of metals and ceramics*; Metal Powder Industries Federation: Princeton, USA, **1997**.
- [53] Tiede, B. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*; John Wiley & Sons, **2014**.
- [54] Dvornić, P. R., and Jaćović, M. S. The viscosity effect on autoacceleration of the rate of free radical polymerization, *Polymer Engineering & Science*, **1981**, 21, 792–796.
- [55] Ligon, S. C., Husar, B., Wutzel, H., Holman, R., and Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization, *Chemical Reviews*, **2014**, 114, 557–589.
- [56] Becker, H. Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [57] Decker, C. Photoinitiated crosslinking polymerisation, *Progress in Polymer Science*, **1996**, 21, 593–650.
- [58] Davis, F. J., and Mitchell, G. R. *Stereolithography*; Springer, **2011**; pp 113–139.
- [59] Senefelder, A. *The Invention of Lithography*; The Fuchs & Lang Manufacturing Co., **1911**.
- [60] Menz, W., Mohr, J., and Paul, O. *Microsystem technology*; John Wiley & Sons, **2008**.
- [61] Ginger, D. S., Zhang, H., and Mirkin, C. A. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43, 30–45.

- [62] Hornbeck, L. J., Nelson, W. E., and Carlo, J. T. Deformable mirror electrostatic printer. **1986**; US Patent 4,571,603.
- [63] Hornbeck, L. J. Spatial light modulator and method. **1987**; US Patent 4,662,746.
- [64] Chan, K. F., Feng, Z., Yang, R., Ishikawa, A., and Mei, W. High-resolution maskless lithography, *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, **2003**, 2, 331–339.
- [65] Lu, Y., Mapili, G., Suhali, G., Chen, S., and Roy, K. A digital micro-mirror device-based system for the microfabrication of complex, spatially patterned tissue engineering scaffolds, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **2006**, 77, 396–405.
- [66] Waldbaur, A., Waterkotte, B., Schmitz, K., and Rapp, B. E. Maskless Projection Lithography for the Fast and Flexible Generation of Grayscale Protein Patterns, *Small*, **2012**, 8, 1570–1578.
- [67] Rammohan, A., Dwivedi, P. K., Martinez-Duarte, R., Katepalli, H., Madou, M. J., and Sharma, A. One-step maskless grayscale lithography for the fabrication of 3-dimensional structures in SU-8, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2011**, 153, 125–134.
- [68] Hull, C. W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. **1986**; US Patent 4,575,330.
- [69] Melchels, F. P., Feijen, J., and Grijpma, D. W. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials*, **2010**, 31, 6121–6130.
- [70] Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M., and Mülhaupt, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chemical Reviews*, **2017**, 117, 10212–10290.

- [71] Felzmann, R., Gruber, S., Mitteramskogler, G., Tesavibul, P., Boccaccini, A. R., Liska, R., and Stampfl, J. Lithography-Based Additive Manufacturing of Cellular Ceramic Structures, *Advanced Engineering Materials*, **2012**, 14, 1052–1058.
- [72] Tesavibul, P., Felzmann, R., Gruber, S., Liska, R., Thompson, I., Boccaccini, A. R., and Stampfl, J. Processing of 45S5 Bioglass by lithography-based additive manufacturing, *Materials Letters*, **2012**, 74, 81–84.
- [73] Zhou, C., Chen, Y., Yang, Z., and Khoshnevis, B. Development of Multi-Material Mask-Image-Projection-Based Stereolithography for the Fabrication of Digital Materials, Annual Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, **2011**; pp 65–80.
- [74] Huang, Y.-M., and Jiang, C.-P. On-line force monitoring of platform ascending rapid prototyping system, *Journal of Materials Processing Technology*, **2005**, 159, 257–264.
- [75] Tumbleston, J. R., Shirvanyants, D., Ermoshkin, N., Januszewicz, R., Johnson, A. R., Kelly, D., Chen, K., Pinschmidt, R., Rolland, J. P., and Ermoshkin, A. Continuous liquid interface production of 3D objects, *Science*, **2015**, 347, 1349–1352.
- [76] Sun, C., Fang, N., Wu, D., and Zhang, X. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2005**, 121, 113–120.
- [77] Ikuta, K., and Hirowatari, K. Real three dimensional micro fabrication using stereo lithography and metal molding, Micro Electro Mechanical Systems, 1993, MEMS'93, Proceedings An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems. IEEE., **1993**; pp 42–47.

- [78] Takagi, T., and Nakajima, N. Photoforming applied to fine machining, Micro Electro Mechanical Systems, 1993, MEMS'93, Proceedings An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems. IEEE., **1993**; pp 173–178.
- [79] Sun, H.-B., Takada, K., Kim, M.-S., Lee, K.-S., and Kawata, S. Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication, *Applied Physics Letters*, **2003**, 83, 1104–1106.
- [80] Sun, C., and Zhang, X. Experimental and numerical investigations on microstereolithography of ceramics, *Journal of Applied Physics*, **2002**, 92, 4796–4802.
- [81] Maruo, S., Nakamura, O., and Kawata, S. Three-dimensional micro-fabrication with two-photon-absorbed photopolymerization, *Optics letters*, **1997**, 22, 132–134.
- [82] Gansel, J. K., Thiel, M., Rill, M. S., Decker, M., Bade, K., Saile, V., von Freymann, G., Linden, S., and Wegener, M. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer, *Science*, **2009**, 325, 1513–1515.
- [83] Kawata, S., Hong-Bo, S., Tanaka, T., and Takada, K. Finer features for functional microdevices, *Nature*, **2001**, 412, 697–698.
- [84] Zhou, X., Hou, Y., and Lin, J. A review on the processing accuracy of two-photon polymerization, *AIP Advances*, **2015**, 5, 030701, 1–22.
- [85] Waldbaur, A. Entwicklung eines maskenlosen Fotolithographiesystems zum Einsatz im Rapid Prototyping in der Mikrofluidik und zur gezielten Oberflächenfunktionalisierung. Dissertation, Karlsruhe Institute of Technology, **2013**.

- [86] Waldbaur, A., Carneiro, B., Hettich, P., Wilhelm, E., and Rapp, B. Computer-aided microfluidics (CAMF): from digital 3D-CAD models to physical structures within a day, *Microfluidics and Nanofluidics*, **2013**, 15, 625–635.
- [87] Bertsch, A., Jiguet, S., Bernhard, P., and Renaud, P. Microstereolithography: a review, MRS Online Proceedings Library Archive, **2002**.
- [88] Elvira, K. S., i Solvas, X. C., and Wootton, R. C. The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis, *Nature chemistry*, **2013**, 5, 905–915.
- [89] Dolnk, V., Liu, S., and Jovanovich, S. Capillary electrophoresis on microchip, *Electrophoresis*, **2000**, 21, 41–54.
- [90] Borrelli, N. F., Morse, D. L., Bellman, R. H., and Morgan, W. L. Photolytic technique for producing microlenses in photosensitive glass, *Applied optics*, **1985**, 24, 2520–2525.
- [91] Hülsenberg, D., Harnisch, A., and Bismarck, A. *Microstructuring of glasses*, 1st ed.; Materials Science; Springer: Berlin, Heidelberg, Germany, **2005**; Vol. 87.
- [92] Ray, T., Zhu, H., and Meldrum, D. R. Deep reactive ion etching of fused silica using a single-coated soft mask layer for bio-analytical applications, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2010**, 20, 0970021–0970029.
- [93] Zhong, Z., and Han, Z. Turning of glass with abrasive waterjet, *Materials and Manufacturing Processes*, **2002**, 17, 339–349.
- [94] Thoe, T., Aspinwall, D., and Wise, M. Review on ultrasonic machining, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **1998**, 38, 239–255.

- [95] Choi, J., Jeon, B., and Kim, B. Chemical-assisted ultrasonic machining of glass, *Journal of Materials Processing Technology*, **2007**, *191*, 153–156.
- [96] Jang, H.-S., Cho, M.-W., and Park, D.-S. Microfluidic channel machining on fused silica glass using powder blasting, *Sensors*, **2008**, *8*, 700–710.
- [97] Belloy, E., Sayah, A., and Gijs, M. Powder blasting for three-dimensional microstructuring of glass, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2000**, *86*, 231–237.
- [98] Belloy, E., Pawlowski, A.-G., Sayah, A., and Gijs, M. A. Microfabrication of high-aspect ratio and complex monolithic structures in glass, *Microelectromechanical Systems, Journal of*, **2002**, *11*, 521–527.
- [99] Slikkerveer, P., Bouten, P., and De Haas, F. High quality mechanical etching of brittle materials by powder blasting, *Sensors and actuators A: Physical*, **2000**, *85*, 296–303.
- [100] Wensink, H., Berenschot, J. W., Jansen, H. V., and Elwenspoek, M. C. High resolution powder blast micromachining, Micro Electro Mechanical Systems, 2000. MEMS 2000. The Thirteenth Annual International Conference on, **2000**; pp 769–774.
- [101] Wensink, H., Jansen, H. V., Berenschot, J., and Elwenspoek, M. C. Mask materials for powder blasting, *Journal of micromechanics and microengineering*, **2000**, *10*, 175–180.
- [102] Herman, P. R., Beckley, K. R., Jackson, B. C., Kurosawa, K., Moore, D., Yamanishi, T., and Yang, J. Processing applications with the 157-nm fluorine excimer laser, *Photonics West'97*, **1997**; pp 86–95.

- 
- [103] Gattass, R. R., and Mazur, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials, *Nature photonics*, **2008**, 2, 219–225.
- [104] Hnatovsky, C., Taylor, R., Simova, E., Rajeev, P., Rayner, D., Bhardwaj, V., and Corkum, P. Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **2006**, 84, 47–61.
- [105] Marcinkevicius, A., Juodkazis, S., Watanabe, M., Miwa, M., Matsuo, S., Misawa, H., and Nishii, J. Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica, *Optics Letters*, **2001**, 26, 277–279.
- [106] Lin, J., Yu, S., Ma, Y., Fang, W., He, F., Qiao, L., Tong, L., Cheng, Y., and Xu, Z. On-chip three-dimensional high-Q microcavities fabricated by femtosecond laser direct writing, *Optics express*, **2012**, 20, 10212–10217.
- [107] Wang, J., Niino, H., and Yabe, A. One-step microfabrication of fused silica by laser ablation of an organic solution, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **1999**, 68, 111–113.
- [108] Vass, C., Hopp, B., Smausz, T., and Ignácz, F. Experiments and numerical calculations for the interpretation of the backside wet etching of fused silica, *Thin Solid Films*, **2004**, 453, 121–126.
- [109] Kopitkovas, G., Lippert, T., David, C., Wokaun, A., and Gobrecht, J. Fabrication of micro-optical elements in quartz by laser induced backside wet etching, *Microelectronic Engineering*, **2003**, 67, 438–444.
- [110] He, F., Lin, J., and Cheng, Y. Fabrication of hollow optical waveguides in fused silica by three-dimensional femtosecond laser micromachining, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **2011**, 105, 379–384.



- [111] Staasmeyer, J.-H., Kreilkamp, H., Dambon, O., and Klocke, F. Precision glass molding: cost efficient production of glass-optics with spectral range from 180nm ultraviolet to 13 $\mu$ m thermal infrared, Third European Seminar on Precision Optics Manufacturing, **2016**, pp 100090, W1–W7.
- [112] Takahashi, M., Sugimoto, K., and Maeda, R. Nanoimprint of glass materials with glassy carbon molds fabricated by focused-ion-beam etching, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2005**, *44*, 5600–5605.
- [113] Mekar, H., Okuyama, C., and Ueno, A. Fabrication of glass-like carbon molds to imprint on glass materials by MEMS processing technologies, *Microsystem technologies*, **2013**, *19*, 315–323.
- [114] Klocke, F., Dambon, O., Liu, G., and Dukwen, J. Analysis of wear of fused silica moulding using glassy carbon moulds, *Production Engineering*, **2016**, *10*, 367–374.
- [115] Dukwen, J., Friedrichs, M., Liu, G., Tang, M., Dambon, O., and Klocke, F. Tribological wear analysis and numerical lifetime prediction of glassy carbon tools in fused silica molding, *Wear*, **2016**, *364*, 144–153.
- [116] Marzolin, C., Smith, S. P., Prentiss, M., and Whitesides, G. M. Fabrication of glass microstructures by micro-molding of sol-gel precursors, *Advanced Materials*, **1998**, *10*, 571–574.
- [117] Shepherd, R. F., Panda, P., Bao, Z., Sandhage, K. H., Hatton, T. A., Lewis, J. A., and Doyle, P. S. Stop-Flow Lithography of Colloidal, Glass, and Silicon Microcomponents, *Advanced Materials*, **2008**, *20*, 4734–4739.

- 
- [118] Kotz, F., Plewa, K., Bauer, W., Schneider, N., Keller, N., Nargang, T., Helmer, D., Sachsenheimer, K., Schäfer, M., Worgull, M., Greiner, C., Richter, C., and Rapp, B. E. Liquid Glass: A Facile Soft Replication Method for Structuring Glass, *Advanced Materials*, **2016**, 28, 4646–4650.
- [119] Hanemann, T., and Szabo, D. V. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications, *Materials*, **2010**, 3, 3468–3517.
- [120] Tabellion, J., Jungblut, E., and Clasen, R. Near-shape manufacturing of ceramics and glasses by electrophoretic deposition using nanosized powders, 27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites-A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, **2009**; pp 75–80.
- [121] Raghavan, S. R., Walls, H., and Khan, S. A. Rheology of silica dispersions in organic liquids: new evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding, *Langmuir*, **2000**, 16, 7920–7930.
- [122] Enneti, R. K., Park, S. J., German, R. M., and Atre, S. V. Review: thermal debinding process in particulate materials processing, *Materials and manufacturing processes*, **2012**, 27, 103–118.
- [123] Kotz, F., Plewa, K., Bauer, W., Hanemann, T., Waldbaur, A., Wilhelm, E., Neumann, C., and Rapp, B. E. Rapid prototyping of glass microfluidic chips, *SPIE BiOS*, **2015**; pp 932003, 1–6.
- [124] Wood, D. L., Rabinovich, E. M., Johnson, D. W., MacChesney, J., and Vogel, E. Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels: III, Infrared Spectrophotometric Studies, *Journal of the American Ceramic Society*, **1983**, 66, 693–699.

- [125] Clasen, R., and Oetzel, C. Near net shaping with bimodal powders on shaped membranes via EPD, *Key Engineering Materials*, **2009**, 412, 45–50.
- [126] Kotz, F., Schneider, N., Striegel, A., Wolfschläger, A., Keller, N., Worgull, M., Bauer, W., Schild, D., Milich, M., Greiner, C., Helmer, D., and Rapp, B. E. Glassomer-Processing Fused Silica Glass Like a Polymer, *Advanced Materials*, **2018**, 30, 1707100.
- [127] Kotz, F., Arnold, K., Bauer, W., Schild, D., Keller, N., Sachsenheimer, K., Nargang, T. M., Richter, C., Helmer, D., and Rapp, B. E. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass, *Nature*, **2017**, 544, 337–339.
- [128] Breneman, R. C., and Halloran, J. W. Kinetics of Cristobalite Formation in Sintered Silica, *Journal of the American Ceramic Society*, **2014**, 97, 2272–2278.
- [129] Warren, B. X-ray determination of the structure of glassss, *Journal of the American Ceramic Society*, **1992**, 75, 5–10.
- [130] Yong-Taeg, O., Fujino, S., and Morinaga, K. Fabrication of transparent silica glass by powder sintering, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2002**, 3, 297–301.
- [131] Humbach, O., Fabian, H., Grzesik, U., Haken, U., and Heitmann, W. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica, *Journal of non-crystalline solids*, **1996**, 203, 19–26.
- [132] MacChesney, J. B., Johnson, D. W., Fleming, D., Walz, F., and Kometani, T. Influence of dehydration/sintering conditions on the distribution of impurities in sol-gel derived silica glass, *Materials research bulletin*, **1987**, 22, 1209–1216.

- [133] Bansal, N. P., and Doremus, R. H. *Handbook of glass properties*; Elsevier: Orlando, **2013**.
- [134] Souder, W. H., and Hidnert, P. *Measurements on the thermal expansion of fused silica*; Scientific papers of the Bureau of Standards,; Govt. Print. Off.: Washington, **1926**.
- [135] Clasen, R. Preparation of coloured silica glasses made by sintering of particulate gels, *Glastechnische Berichte*, **1993**, 66, 299–304.
- [136] Schultz, P. C. Optical absorption of the transition elements in vitreous silica, *Journal of the American Ceramic Society*, **1974**, 57, 309–313.
- [137] Kozuka, H., and Sakka, S. Preparation of gold colloid-dispersed silica-coating films by the sol-gel method, *Chemistry of materials*, **1993**, 5, 222–228.
- [138] Hayashi, T., Yamada, T., and Saito, H. Preparation of titania-silica glasses by the gel method, *Journal of materials science*, **1983**, 18, 3137–3142.
- [139] Risch, P. Modifizierung der Materialeigenschaften von gesinterten Gläsern. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, **2017**.
- [140] Yoldas, B. E. Formation of titania-silica glasses by low temperature chemical polymerization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1980**, 38, 81–86.
- [141] Anderson, S., Bohon, R. L., and Kimpton, D. D. Infrared spectra and atomic arrangement in fused boron oxide and soda borate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, **1955**, 38, 370–377.
- [142] Tenney, A., and Wong, J. Vibrational Spectra of Vapor-Deposited Binary Borosilicate Glasses, *The Journal of Chemical Physics*, **1972**, 56, 5516–5523.

- [143] Nogami, M., and Moriya, Y. Glass formation of the SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by the gel process from metal alkoxides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1982**, 48, 359–366.
- [144] Jellyman, P., and Procter, J. Infrared reflection spectra of glasses, *J. Soc. Glass Technol*, **1955**, 39, 173–192.
- [145] Chastain, J., King, R. C., and Moulder, J. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation Eden Prairie, Minnesota, **1992**.
- [146] Léon, A. *Hydrogen technology: mobile and portable applications*; Springer Science & Business Media, **2008**.
- [147] Deng, Z., Breval, E., and Pantano, C. G. Colloidal sol/gel processing of ultra-low expansion TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> glasses, *Journal of non-crystalline solids*, **1988**, 100, 364–370.
- [148] Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W., and Deng, F. Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 1395–1405.
- [149] Xia, Y., and Whitesides, G. M. Soft lithography, *Annual review of materials science*, **1998**, 28, 153–184.
- [150] Arnold, K. Microstructuring of a photocurable silica nanocomposite. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, **2017**.
- [151] Sun, C., and Zhang, X. The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2002**, 101, 364–370.

- [152] Kotz, F., Helmer, D., and Rapp, B. E. Three-dimensional Printing of Transparent Fused Silica Microfluidic Chips, *Proceedings The 21st International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science (μTAS)*, **2017**; pp 33–34.
- [153] Zhang, C., Hatipoglu, G., and Tadigadapa, S. A modified inductively coupled plasma for high-speed, ultra-smooth reactive phase etching of silica glass, *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*, 2015 Transducers-2015 18th International Conference on, **2015**; pp 592–595.
- [154] Nagarah, J. M., and Wagenaar, D. A. Ultradeep fused silica glass etching with an HF-resistant photosensitive resist for optical imaging applications, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2012**, 22, 035011, 1–7.
- [155] Jia, Z.-J., Fang, Q., and Fang, Z.-L. Bonding of glass microfluidic chips at room temperatures, *Analytical chemistry*, **2004**, 76, 5597–5602.
- [156] Kotz, F., Helmer, D., and Rapp, B. Additive manufacturing of microfluidic glass chips, *Microfluidics, BioMEMS and Medical Microsystems XVI*, **2018**; pp 104910, 1–6.
- [157] Au, A. K., Lee, W., and Folch, A. Mail-order microfluidics: evaluation of stereolithography for the production of microfluidic devices, *Lab on a Chip*, **2014**, 14, 1294–1301.
- [158] De Mello, A. Focus: Plastic fantastic?, *Lab on a Chip*, **2002**, 2, 31N–36N.
- [159] Helmer, D., Voigt, A., Wagner, S., Keller, N., Sachsenheimer, K., Kotz, F., Nargang, T. M., and Rapp, B. E. Suspended Liquid Subtractive Lithography: One-step generation of 3D channel geometries in

- viscous curable polymer matrices, *Scientific Reports*, **2017**, 7, 7387, 1–6.
- [160] Parekh, D. P., Ladd, C., Panich, L., Moussa, K., and Dickey, M. D. 3D printing of liquid metals as fugitive inks for fabrication of 3D microfluidic channels, *Lab on a Chip*, **2016**, 16, 1812–1820.
- [161] Saggiomo, V., and Velders, A. H. Simple 3D printed scaffold-removal method for the fabrication of intricate microfluidic devices, *Advanced science*, **2015**, 2, 1500125, 1–5.
- [162] Kotz, F., Risch, P., Arnold, K., Quick, A., Thiel, M., Dalton, P. D., Helmer, D., and Rapp, B. E. Sacrificial Template Replication: Fabrication of arbitrary truly three-dimensional hollow suspended microstructures in transparent fused silica glass, in Veröffentlichung.
- [163] Hashimoto, M., Barany, F., and Soper, S. A. Polymerase chain reaction/ligase detection reaction/hybridization assays using flow-through microfluidic devices for the detection of low-abundant DNA point mutations, *Biosensors and bioelectronics*, **2006**, 21, 1915–1923.
- [164] Abad-Villar, E. M., Kubáň, P., and Hauser, P. C. Determination of biochemical species on electrophoresis chips with an external contactless conductivity detector, *Electrophoresis*, **2005**, 26, 3609–3614.
- [165] Yuan, C.-H., and Shiea, J. Sequential electrospray analysis using sharp-tip channels fabricated on a plastic chip, *Analytical Chemistry*, **2001**, 73, 1080–1083.
- [166] Chen, Y., Zhang, L., and Chen, G. Fabrication, modification, and application of poly (methyl methacrylate) microfluidic chips, *Electrophoresis*, **2008**, 29, 1801–1814.

- 
- [167] Martynova, L., Locascio, L. E., Gaitan, M., Kramer, G. W., Christensen, R. G., and MacCrehan, W. A. Fabrication of plastic microfluidic channels by imprinting methods, *Analytical chemistry*, **1997**, *69*, 4783–4789.
- [168] McCormick, R. M., Nelson, R. J., Alonso-Amigo, M. G., Benveniste, D. J., and Hooper, H. H. Microchannel electrophoretic separations of DNA in injection-molded plastic substrates, *Analytical Chemistry*, **1997**, *69*, 2626–2630.
- [169] Becker, H., and Gärtner, C. Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems, *Analytical and bioanalytical chemistry*, **2008**, *390*, 89–111.
- [170] Xu, J., Locascio, L., Gaitan, M., and Lee, C. S. Room-temperature imprinting method for plastic microchannel fabrication, *Analytical Chemistry*, **2000**, *72*, 1930–1933.
- [171] Sun, X., Peeni, B. A., Yang, W., Becerril, H. A., and Woolley, A. T. Rapid prototyping of poly(methyl methacrylate) microfluidic systems using solvent imprinting and bonding, *Journal of Chromatography A*, **2007**, *1162*, 162–166.
- [172] Brister, P. C., and Weston, K. D. Patterned Solvent Delivery and Etching for the Fabrication of Plastic Microfluidic Devices, *Analytical Chemistry*, **2005**, *77*, 7478–7482.
- [173] Ogilvie, I., Sieben, V., Floquet, C., Zmijan, R., Mowlem, M., and Morgan, H. Reduction of surface roughness for optical quality microfluidic devices in PMMA and COC, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2010**, *20*, 065016, 1–8.



- [174] Guckenberger, D. J., de Groot, T. E., Wan, A. M., Beebe, D. J., and Young, E. W. Micromilling: a method for ultra-rapid prototyping of plastic microfluidic devices, *Lab on a Chip*, **2015**, 15, 2364–2378.
- [175] Chen, P.-C., Pan, C.-W., Lee, W.-C., and Li, K.-M. An experimental study of micromilling parameters to manufacture microchannels on a PMMA substrate, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **2014**, 71, 1623–1630.
- [176] Suriano, R., Kuznetsov, A., Eaton, S. M., Kiyan, R., Cerullo, G., Osellame, R., Chichkov, B. N., Levi, M., and Turri, S. Femtosecond laser ablation of polymeric substrates for the fabrication of microfluidic channels, *Applied Surface Science*, **2011**, 257, 6243–6250.
- [177] Cheng, J.-Y., Wei, C.-W., Hsu, K.-H., and Young, T.-H. Direct-write laser micromachining and universal surface modification of PMMA for device development, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2004**, 99, 186–196.
- [178] Klank, H., Kutter, J. P., and Geschke, O. CO<sub>2</sub>-laser micromachining and back-end processing for rapid production of PMMA-based microfluidic systems, *Lab on a Chip*, **2002**, 2, 242–246.
- [179] Chen, X., Shen, J., and Zhou, M. Rapid fabrication of a four-layer PMMA-based microfluidic chip using CO<sub>2</sub>-laser micromachining and thermal bonding, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2016**, 26, 107001, 1–6.
- [180] Lyutakov, O., Hüttel, I., Prajzler, V., Jeřábek, V., Jančárek, A., Hnatowicz, V., and Švorčík, V. Pattern formation in PMMA film induced by electric field, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2009**, 47, 1131–1135.

- [181] Kalachyova, Y., Lyutakov, O., Slepicka, P., Elashnikov, R., and Svorcik, V. Preparation of periodic surface structures on doped poly (methyl methacrylate) films by irradiation with KrF excimer laser, *Nanoscale research letters*, **2014**, 9, 591, 1–10.
- [182] Chen, Z., Gao, Y., Su, R., Li, C., and Lin, J. Fabrication and characterization of poly(methyl methacrylate) microchannels by in situ polymerization with a novel metal template, *ELECTROPHORESIS*, **2003**, 24, 3246–3252.
- [183] Qu, S., Chen, X., Chen, D., Yang, P., and Chen, G. Poly (methyl methacrylate) CE microchips replicated from poly (dimethylsiloxane) templates for the determination of cations, *Electrophoresis*, **2006**, 27, 4910–4918.
- [184] Chen, J., Lin, Y., and Chen, G. Fabrication of poly (methyl methacrylate) microfluidic chips by redox-initiated polymerization, *Electrophoresis*, **2007**, 28, 2897–2903.
- [185] Chen, Z., Yu, Z., and Chen, G. Low-cost fabrication of poly (methyl methacrylate) microchips using disposable gelatin gel templates, *Talanta*, **2010**, 81, 1325–1330.
- [186] Norrish, R., and Smith, R. Catalyzed polymerization of methyl methacrylate in the liquid phase, *Nature*, **1942**, 150, 336–337.
- [187] O'Shaughnessy, B., and Yu, J. Autoacceleration in free radical polymerization, *Physical review letters*, **1994**, 73, 1723–1726.
- [188] Balke, S., and Hamielec, A. Bulk polymerization of methyl methacrylate, *Journal of applied polymer science*, **1973**, 17, 905–949.
- [189] Kotz, F., Arnold, K., Wagner, S., Bauer, W., Keller, N., Nargang, T. M., Helmer, D., and Rapp, B. E. Liquid PMMA: A high resolution polymethylmethacrylate negative photoresist as enabling

- material for direct printing of microfluidic chips, *Advanced Engineering Materials*, **2018**, 20, 1799699 (1–5).
- [190] Greeneich, J. S. Developer Characteristics of Poly-(Methyl Methacrylate) Electron Resist, *Journal of The Electrochemical Society*, **1975**, 122, 970–976.
- [191] Wypych, G. *Handbook of polymers*; Elsevier, **2016**.
- [192] Briggs, D., Chan, H., Hearn, M., McBriar, D., and Munro, H. The contact angle of poly (methyl methacrylate) cast against glass, *Langmuir*, **1990**, 6, 420–424.
- [193] Begolo, S., Colas, G., Viovy, J.-L., and Malaquin, L. New family of fluorinated polymer chips for droplet and organic solvent microfluidics, *Lab on a Chip*, **2011**, 11, 508–512.
- [194] Sharma, G., Klintberg, L., and Hjort, K. Viton-based fluoroelastomer microfluidics, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2011**, 21, 025016, 1–7.
- [195] Ogilvie, I., Sieben, V., Cortese, B., Mowlem, M., and Morgan, H. Chemically resistant microfluidic valves from Viton® membranes bonded to COC and PMMA, *Lab on a Chip*, **2011**, 11, 2455–2459.
- [196] Riche, C. T., Zhang, C., Gupta, M., and Malmstadt, N. Fluoropolymer surface coatings to control droplets in microfluidic devices, *Lab on a Chip*, **2014**, 14, 1834–1841.
- [197] Maltezos, G., Garcia, E., Hanrahan, G., Gomez, F. A., Vyawhare, S., van Dam, R. M., Chen, Y., and Scherer, A. Design and fabrication of chemically robust three-dimensional microfluidic valves, *Lab on a Chip*, **2007**, 7, 1209–1211.

- 
- [198] Renckens, T. J., Janeliunas, D., van Vliet, H., van Esch, J. H., Mul, G., and Kreutzer, M. T. Micromolding of solvent resistant microfluidic devices, *Lab on a Chip*, **2011**, *11*, 2035–2038.
- [199] Priola, A., Bongiovanni, R., Malucelli, G., Pollicino, A., Tonelli, C., and Simeone, G. UV-curable systems containing perfluoropolyether structures: Synthesis and characterisation, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1997**, *198*, 1893–1907.
- [200] Rolland, J. P., Van Dam, R. M., Schorzman, D. A., Quake, S. R., and DeSimone, J. M. Solvent-Resistant Photocurable "Liquid Teflon" for Microfluidic Device Fabrication, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*, 2322–2323.
- [201] Vitale, A., Quaglio, M., Marasso, S. L., Chiodoni, A., Cocuzza, M., and Bongiovanni, R. Direct photolithography of perfluoropolyethers for solvent-resistant microfluidics, *Langmuir*, **2013**, *29*, 15711–15718.
- [202] Credi, C., Levi, M., Turri, S., and Simeone, G. Stereolithography of perfluoropolyethers for the microfabrication of robust omniphobic surfaces, *Applied Surface Science*, **2017**, *404*, 268–275.
- [203] Kotz, F., Helmer, D., and Rapp, B. E. 3D printing of microfluidic devices in highly fluorinated perfluoropolyethers (PFPE), Proceedings The 21st International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science ( $\mu$ TAS), **2017**.
- [204] Cumpston, B. H. *et al.* Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication, *Nature*, **1999**, *398*, 51–45.

- [205] Januszewicz, R., Tumbleston, J. R., Quintanilla, A. L., Mecham, S. J., and DeSimone, J. M. Layerless fabrication with continuous liquid interface production, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2016**, *113*, 11703–11708.
- [206] Hall, D. B., Underhill, P., and Torkelson, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films, *Polymer Engineering & Science*, **1998**, *38*, 2039–2045.
- [207] Rolland, J. P., Hagberg, E. C., Denison, G. M., Carter, K. R., and De Simone, J. M. High-Resolution Soft Lithography: Enabling Materials for Nanotechnologies, *Angewandte Chemie*, **2004**, *116*, 5920–5923.
- [208] Piotter, V., Benzler, T., Gietzelt, T., Ruprecht, R., and Haußelt, J. Micro powder injection molding, *Advanced Engineering Materials*, **2000**, *2*, 639–642.
- [209] Li, Y., Jiang, F., Zhao, L., and Huang, B. Critical thickness in binder removal process for injection molded compacts, *Materials Science and Engineering: A*, **2003**, *362*, 292–299.
- [210] Dickerson, J. H., and Boccaccini, A. R. *Electrophoretic deposition of nanomaterials*; Springer, **2011**.
- [211] Minehan, W., Messing, G. L., and Pantano, C. G. Titania-silica glasses prepared by sintering alkoxide derived spherical colloids, *Journal of non-crystalline solids*, **1989**, *108*, 163–168.
- [212] Rahaman, M. N., Day, D. E., Bal, B. S., Fu, Q., Jung, S. B., Bonewald, L. F., and Tomsia, A. P. Bioactive glass in tissue engineering, *Acta biomaterialia*, **2011**, *7*, 2355–2373.

- [213] Zenkiewicz, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **2007**, 24, 137–145.
- [214] Kotz, F., Risch, P., Helmer, D., and Rapp, B. E. Highly Fluorinated Methacrylates for Optical 3D Printing of Microfluidic Devices, *Micromachines*, **2018**, 9, 115.



Herausgeber: Institut für Mikrostrukturtechnik

- Band 1**    **Georg Obermaier**  
Research-to-Business Beziehungen: Technologietransfer  
durch Kommunikation von Werten (Barrieren, Erfolgs-  
faktoren und Strategien). 2009  
ISBN 978-3-86644-448-5
- Band 2**    **Thomas Grund**  
Entwicklung von Kunststoff-Mikroventilen im  
Batch-Verfahren. 2010  
ISBN 978-3-86644-496-6
- Band 3**    **Sven Schüle**  
Modular adaptive mikrooptische Systeme in Kombination  
mit Mikroaktoren. 2010  
ISBN 978-3-86644-529-1
- Band 4**    **Markus Simon**  
Röntgenlinsen mit großer Apertur. 2010  
ISBN 978-3-86644-530-7
- Band 5**    **K. Phillip Schierjott**  
Miniaturisierte Kapillarelektrophorese zur kontinuierlichen  
Überwachung von Kationen und Anionen in Prozess-  
strömen. 2010  
ISBN 978-3-86644-523-9
- Band 6**    **Stephanie Kißling**  
Chemische und elektrochemische Methoden zur  
Oberflächenbearbeitung von galvanogeformten  
Nickel-Mikrostrukturen. 2010  
ISBN 978-3-86644-548-2



- Band 7**    **Friederike J. Gruhl**  
Oberflächenmodifikation von Surface Acoustic Wave (SAW)  
Biosensoren für biomedizinische Anwendungen. 2010  
ISBN 978-3-86644-543-7
- Band 8**    **Laura Zimmermann**  
Dreidimensional nanostrukturierte und superhydrophobe  
mikrofluidische Systeme zur Tröpfchengenerierung und  
-handhabung. 2011  
ISBN 978-3-86644-634-2
- Band 9**    **Martina Reinhardt**  
Funktionalisierte, polymere Mikrostrukturen für die  
dreidimensionale Zellkultur. 2011  
ISBN 978-3-86644-616-8
- Band 10**   **Mauno Schelb**  
Integrierte Sensoren mit photonischen Kristallen auf  
Polymerbasis. 2012  
ISBN 978-3-86644-813-1
- Band 11**   **Daniel Auernhammer**  
Integrierte Lagesensorik für ein adaptives mikrooptisches  
Ablensystem. 2012  
ISBN 978-3-86644-829-2
- Band 12**   **Nils Z. Danckwardt**  
Pumpfreier Magnetpartikeltransport in einem  
Mikroreaktionssystem: Konzeption, Simulation  
und Machbarkeitsnachweis. 2012  
ISBN 978-3-86644-846-9
- Band 13**   **Alexander Kolew**  
Heißprägen von Verbundfolien für mikrofluidische  
Anwendungen. 2012  
ISBN 978-3-86644-888-9

- Band 14 Marko Brammer**  
**Modulare Optoelektronische Mikrofluidische Backplane.** 2012  
ISBN 978-3-86644-920-6
- Band 15 Christiane Neumann**  
**Entwicklung einer Plattform zur individuellen Ansteuerung von Mikroventilen und Aktoren auf der Grundlage eines Phasenüberganges zum Einsatz in der Mikrofluidik.** 2013  
ISBN 978-3-86644-975-6
- Band 16 Julian Hartbaum**  
**Magnetisches Nanoaktorsystem.** 2013  
ISBN 978-3-86644-981-7
- Band 17 Johannes Kenntner**  
**Herstellung von Gitterstrukturen mit Aspektverhältnis 100 für die Phasenkontrastbildgebung in einem Talbot-Interferometer.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0016-2
- Band 18 Kristina Kreppenhofer**  
**Modular Biomicrofluidics - Mikrofluidikchips im Baukastensystem für Anwendungen aus der Zellbiologie.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0036-0
- Band 19 Ansgar Waldbaur**  
**Entwicklung eines maskenlosen Fotolithographiesystems zum Einsatz im Rapid Prototyping in der Mikrofluidik und zur gezielten Oberflächenfunktionalisierung.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0119-0
- Band 20 Christof Megnin**  
**Formgedächtnis-Mikroventile für eine fluidische Plattform.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0121-3
- Band 21 Srinivasa Reddy Yeduru**  
**Development of Microactuators Based on the Magnetic Shape Memory Effect.** 2013  
ISBN 978-3-7315-0125-1

- Band 22 Michael Röhrig**  
Fabrication and Analysis of Bio-Inspired Smart Surfaces. 2014  
ISBN 978-3-7315-0163-3
- Band 23 Taleieh Rajabi**  
Entwicklung eines mikrofluidischen Zweikammer-Chipsystems mit integrierter Sensorik für die Anwendung in der Tumorforschung. 2014  
ISBN 978-3-7315-0220-3
- Band 24 Frieder Märkle**  
Laserbasierte Verfahren zur Herstellung hochdichter Peptidarrays. 2014  
ISBN 978-3-7315-0222-7
- Band 25 Tobias Meier**  
Magnetoresistive and Thermoresistive Scanning Probe Microscopy with Applications in Micro- and Nanotechnology. 2014  
ISBN 978-3-7315-0253-1
- Band 26 Felix Marschall**  
Entwicklung eines Röntgenmikroskops für Photonenenergien von 15 keV bis 30 keV. 2014  
ISBN 978-3-7315-0263-0
- Band 27 Leonardo Pires Carneiro**  
Development of an Electrochemical Biosensor Platform and a Suitable Low-Impedance Surface Modification Strategy. 2014  
ISBN 978-3-7315-0272-2
- Band 28 Sebastian Mathias Schillo**  
Prozessentwicklung für die Automatisierung der Herstellung und Anwendung von hochdichten Peptidmicroarrays. 2014  
ISBN 978-3-7315-0274-6

- Band 29 Nicole E. Steidle**  
Micro- and Nanostructured Microfluidic Devices  
for Localized Protein Immobilization and Other  
Biomedical Applications. 2014  
ISBN 978-3-7315-0297-5
- Band 30 Jochen Heneka**  
Prozessentwicklung eines industrietauglichen Verfahrens  
zur Fertigung von vereinzelt LIGA-Mikrobauteilen. 2015  
ISBN 978-3-7315-0326-2
- Band 31 Seoung-Eun Kim**  
Konzeption und prototypische Fertigung einer  
nicht-invasiven mikrofluidischen Plattform für die  
Elektrophysiologie (NIMEP) zur Zellenanalyse. 2015  
ISBN 978-3-7315-0378-1
- Band 32 Elisabeth Wilhelm**  
Entwicklung eines mikrofluidischen Brailledisplays. 2015  
ISBN 978-3-7315-0385-9
- Band 33 Viktor Pinneker**  
Entwicklung miniaturisierter Aktorsysteme basierend  
auf magnetischen Formgedächtnislegierungen. 2018  
ISBN 978-3-7315-0500-6
- Band 34 Ali Caglar Özen**  
Novel MRI Technologies for Structural and Functional  
Imaging of Tissues with Ultra-short  $T_2$  Values. 2017  
ISBN 978-3-7315-0657-7
- Band 35 Anne Bäcker**  
Veränderliche 3D Zellgerüstträger auf Cryogelbasis  
zur Kultivierung von Prostatakarzinomzellen. 2017  
ISBN 978-3-7315-0676-8
- Band 36 Frieder Johannes Koch**  
X-ray optics made by X-ray lithography:  
Process optimization and quality control. 2017  
ISBN 978-3-7315-0679-9

- Band 37** Tobias Jörg Schröter  
Vergrößerung des Sehfeldes der Röntgen-Phasenkontrast-  
Bildgebung für die klinische Anwendung. 2017  
ISBN 978-3-7315-0731-4
- Band 38** Felix Vüllers  
Bioinspired Superhydrophobic Nano- and Microstructured  
Surfaces for Drag Reduction and Optoelectronics. 2018  
ISBN 978-3-7315-0816-8
- Band 39** Frederik Kotz  
Entwicklung neuer Materialien für die additive  
Fertigung und das Rapid Prototyping von Glas  
und Polymethylmethacrylat. 2018  
ISBN 978-3-7315-0835-9



FREDERIK KOTZ

Entwicklung neuer Materialien für die additive Fertigung und das  
Rapid Prototyping von Glas und Polymethylmethacrylat

Die schnelle und flexible Herstellung von Prototypen mittels additiver Fertigungsverfahren gewinnt in der Mikrosystemtechnik immer mehr an Bedeutung. Ein großes Problem stellt jedoch die begrenzte Auswahl an Materialien dar. In dieser Arbeit wurden neue Materialsysteme für die additive Fertigung und das Rapid Prototyping von Quarzglas, Polymethylmethacrylat und hochfluorierten Perfluorpolyethern entwickelt. Zur Herstellung von Quarzglas wurden flüssige SiO<sub>2</sub>-Nanokomposite entwickelt, welche radikalisch polymerisiert werden können. In einem thermischen Entbinderungs- und Sinterschritt entsteht ein transparentes Quarzglas. Die Nanokomposite können sowohl mittels Stereolithographie additiv gefertigt werden aber auch mittels replikativer Verfahren wie dem Heißprägen oder Thermoformen strukturiert werden. Zur Herstellung mikrofluidischer Chips wurden Template- und Bondingverfahren entwickelt. Mehrkomponentengläser können durch die Integration von Metallsalzen oder -alkoholaten hergestellt werden. Zur Herstellung mikrofluidischer Chips in thermoplastischem Polymethylmethacrylat wurden Präpolymere entwickelt, welche lithographisch in wenigen Sekunden strukturiert werden können. Desweiteren wurden hochfluorierte Perfluorpolyether Methacrylate zur additiven Fertigung transparenter chemisch resistenter mikrofluidischer Chips mittels Stereolithographie etabliert. Zur Strukturierung der Materialien im Bereich weniger 10 µm wurde eine maskenlose Lithographieanlage zu einer Mikrostereolithographieanlage weiterentwickelt.

ISSN 1869-5183

ISBN 978-3-7315-0835-9

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

