

# **Werkzeug- und Prozessentwicklung des Roll-to-Roll-Hochdurchsatzverfahrens zur kontinuierlichen, großflächigen Mikrostrukturierung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN  
(Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

**DISSERTATION**

von

Andreas Maximilian Striegel

Tag der mündlichen Prüfung:	03.08.2020
Referent:	PD Dr. Matthias Worgull
Korreferent:	Prof. Dr. Jan G. Korvink
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Werner Karl Schomburg



# Abstract

Roll-to-Roll microreplication combines the precision of micro hot embossing with the cost efficient, continuous and large scale replication of microstructures on polymeric films. The main challenge about micro Roll-to-Roll hot embossing is facing in fulfilling its full potential, is the transition from the limited area of conventional flat silicon based micro structuring technology to a replication technology utilizing curved large scale surfaces on continuously working rolls.

This work eliminates these limitations by presenting a lithography and electroplating based fabrication method of seamless microstructured sleeves attached to continuously working rolls in the Roll-to-Roll microreplication procedure. Furthermore, applicability and versatility of the developed Roll-to-Roll microreplication process is demonstrated by structuring the shape memory polymer Tecoflex® EG-72D, high performance polymers such as PEEK, LCP, PTFE, FEP, PES und PSU, as well as metal films made from Aluminum and Copper and structuring glass by use of glassomer. The results not only prove the applicability of the seamless R2R tools for different material classes but also for surfaces which are significantly larger than 12 inch wafer dimensions.

In addition to tool and process development for seamless microreplication, a process for the continuous embossing of microstructures on thermoplastic nonwoven fibers was developed in cooperation with the Kimberly-Clark Corporation. By embossing microstructures into the fibers of the nonwoven fabric, its wetting properties can be altered, which improves fluid handling. For this purpose, a multi-stage embossing process was developed, which can easily be integrated into existing production processes.

This work shows, that high throughput microreplication using the delineated seamless structuring tools can be used to structure a great variety of materials on a large scale, which will revolutionize the fabrication of microstructured parts on large area, which will be game changing for the fabrication of microstructured parts and products for research, industry and our every day live.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau einer Roll-to-Roll (R2R)-Anlage und die Entwicklung eines Mikrostrukturierungsprozesses für eine Vielzahl verschiedener Materialien einschließlich einer teilautomatisierten Werkzeugfertigung für die Roll-to-Roll (R2R)-Mikroreplikation. Der nahtlose thermische Nanoimprint in einem R2R-Verfahren kombiniert die Präzision des Heißprägens mit einer kontinuierlichen, großflächigen und kostengünstigen Replikation von Mikrostrukturen auf Polymerfolien. Die Herausforderung für das thermische Roll-to-Roll (R2R)-Nanoimprint besteht vor allem im Transfer der Mikrostrukturierungstechnologien auf Siliziumbasis von ebenen Flächen auf gekrümmte, nahtfrei strukturierte Oberflächen der kontinuierlich arbeitenden Walzen.

Durch diese Arbeit wird die Limitierung der aktuellen Fertigungstechnologie im Bereich der Mikroreplikation funktioneller Oberflächen behoben, indem ein auf Lithographie und Galvanik basierender Herstellungsprozess für nahtlose mikrostrukturierte Stahlwerkzeuge entwickelt wurde. Es wird gezeigt, dass die beschriebenen nahtlosen Roll-to-Roll (R2R)-Werkzeuge eine Replikation in eine Vielzahl verschiedener Materialklassen wie (i) Polymere, (ii) Metalle und (iii) Quarzglas ermöglicht. Diese sind durch (i) das Formgedächtnispolymer Tecoflex® EG-72D sowie die Hochleistungspolymere Polyetheretherketon (PEEK), Engl. Liquid Crystal Polymer (LCP), Polytetrafluorethylen (PTFE), Fluorethylen-Propylen (FEP), Polyethersulfon (PES) und Polysulfon (PSU), durch (ii) Aluminium und Kupfer wie auch (iii) den Nanokompositwerkstoff Glassomer vertreten. Die Ergebnisse beweisen nicht nur die Einsetzbarkeit der nahtlosen Roll-to-Roll (R2R)-Werkzeuge für unterschiedliche Materialklassen, sondern auch auf Flächen, welche deutlich größer als 12 Zoll Wafer Dimensionen sind.

Neben der Werkzeug- und Prozessentwicklung wurde in Zusammenarbeit mit der Kimberly-Clark Corp. ein angepasstes Verfahren zum einfachen, mehrfachen und hierarchischen Prägen von Mikrostrukturen auf thermoplastischen Vliesstofffasern entwickelt. Durch das Prägen von Mikrostrukturen in die Fasern des Vliesstoffes können dessen Benetzungseigenschaften verändert werden, was die Handhabung von wasserbasierten Flüssigkeiten verbessert. Zu diesem Zweck wurde ein mehrstufiges Prägeverfahren entwickelt, das sich leicht in bestehende kontinuierliche Produktionsprozesse integrieren lässt.

Die Arbeit zeigt, dass die Hochdurchsatz-Mikroreplikation mittels der beschriebenen nahtlosen Strukturierungswerkzeuge eine Vielfalt von Materialien in großem Maßstab strukturieren kann, was für die Herstellung von mikrostrukturierten Teilen auf großen Flächen von entscheidender Bedeutung sein kann, um die Produktion von mikrostrukturierten Bauteilen und Produkten für Forschung, Industrie und unseren Alltag zu ermöglichen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b> . . . . .	<b>i</b>
<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2 Technologien zur Mikroreplikation</b> . . . . .	<b>7</b>
2.1 Heißprägen . . . . .	8
2.2 Spritzgießen . . . . .	13
2.2.1 Mikrospritzgießen . . . . .	15
2.2.2 Spritzprägen . . . . .	16
2.3 UV-Nanoimprint . . . . .	18
2.4 Bewertung der Mikroreplikationstechnologien für die großflächige und nahtfreie Strukturierung . . . . .	20
<b>3 Grundlagen des R2R-Prozesses</b> . . . . .	<b>23</b>
3.1 Einführung in den R2R-Prozess . . . . .	23
3.2 Einfluss der Werkzeugform auf den R2R-Prozess . . . . .	27
3.3 Belastung der Werkzeuge - Hertzsche Pressung . . . . .	30
<b>4 Anlagentechnik des R2R-Replikationsprozesses</b> . . . . .	<b>35</b>
4.1 Anlagenaufbau . . . . .	35
4.2 Vorheizung . . . . .	38
4.3 Einflussfaktoren auf den R2R-Prägeprozess . . . . .	41
4.4 Handlingsystem . . . . .	44

4.5	Résumé zum R2R-Prägeaufbau . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Werkzeugherstellung für die R2R-Mikroreplikation . . . . .</b>	<b>47</b>
5.1	Herstellung mikrostrukturierter Werkzeuge . . . . .	49
5.2	Werkzeugkonzepte für den R2R-Prozess . . . . .	50
5.2.1	Shims - Mikrostrukturierte Bleche für die R2R- Replikation . . . . .	51
5.2.2	Walzen - Mikrostrukturierte Hülsen für die R2R- Replikation . . . . .	55
5.3	Prozesskette zur Herstellung nahtfrei strukturierter Stahlhülsen für die kontinuierliche R2R-Mikroreplikation . . . . .	57
5.3.1	Substratvorbehandlung . . . . .	60
5.3.2	Beschichtung mit Photolack . . . . .	62
5.3.3	Nahtlose Lithographie auf Stahl-Hülsen . . . . .	65
5.3.4	Nickelgalvanoformung . . . . .	74
5.3.5	Integration der Hülse auf das R2R-Prägewerkzeug . . . . .	77
5.4	Charakterisierung der nahtlos hergestellten Werkzeuge . . . . .	78
5.5	Résumé zur Werkzeugherstellung für die R2R-Mikroreplikation	80
<b>6</b>	<b>Mikrostrukturierung von thermoplastischen Folien mittels R2R-Mikroreplikation . . . . .</b>	<b>83</b>
6.1	Kunststoffe und deren Einteilung . . . . .	84
6.2	Mikrostrukturierung technischer Thermoplaste mittels R2R- Replikation . . . . .	89
6.3	Mikrostrukturierung von Hochleistungspolymeren mittels R2R- Replikation . . . . .	95
6.4	Résumé zur Mikrostrukturierung thermoplastischer Folien mittels R2R-Mikroreplikation . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Strukturierung eines Formgedächtnispolymers mittels R2R- Mikroreplikation . . . . .</b>	<b>101</b>

---

7.1	Formgedächtnispolymere . . . . .	101
7.2	Prozessführung und Programmierung von Formgedächtnispoly- meren . . . . .	104
7.3	Mikrostrukturierung von Formgedächtnispolymeren . . . . .	107
7.4	Résumé zur Mikrostrukturierung eines Formgedächtnispolymers mittels R2R-Mikroreplikation . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Strukturierung von Glas und Metallen mittels R2R-Mikro- replikation . . . . .</b>	<b>111</b>
8.1	Quarzglas . . . . .	111
8.2	Mikrostrukturierung von Quarzglas-Halbzeug . . . . .	113
8.3	Mikrostrukturierung von Aluminium und Kupferfolie . . . . .	115
8.4	Résumé zur Mikrostrukturierung von Quarzglas und Metallfolien mittels R2R-Mikroreplikation . . . . .	117
<b>9</b>	<b>Strukturierung von thermoplastischen Vliesstoffen mittels R2R-Mikroreplikation . . . . .</b>	<b>119</b>
9.1	Nonwoven Material - Definition und Verwendung . . . . .	120
9.2	Nonwoven Material - Herstellung . . . . .	123
9.3	Charakterisierung der verwendeten Vliesstoffe . . . . .	128
9.4	Prozessführung zur Mikrostrukturierung von thermoplastischen Vliesstoffen . . . . .	130
9.5	Résumé zur Mikrostrukturierung thermoplastischer Vliesstoffe mittels R2R-Mikroreplikation . . . . .	143
<b>10</b>	<b>Exkurs: Mikrostrukturierung von Papier . . . . .</b>	<b>145</b>
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick . . . . .</b>	<b>149</b>
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>159</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis . . . . .</b>	<b>181</b>

**Anhang** . . . . . **i**

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Mikro- und Nanostrukturierung von Oberflächen ermöglicht es, Bauteile und Produkte mit einer Vielzahl verschiedener Eigenschaften und Funktionen auszustatten. Zu den bekanntesten Beispielen funktioneller, mikrostrukturierter Oberflächen zählen biomimetische Strukturen wie z.B. die Reflektionen unterdrückende Noppenstruktur von Mottenaugen [1], welche zur Entspiegelung von Oberflächen genutzt wird oder die von der selbstreinigenden Lotusblume inspirierten strukturierten Oberflächen. Funktionalisierte Oberflächen für optoelektronische Bauelemente [2] oder mikrofluidische Elemente [3–5], wie Lab-on-Chip-Systeme, sind weitere Beispiele, deren Funktionalität zum großen Teil auf ihrer präzisen Oberflächenstrukturierung beruht. Die Kombination von Materialien mit geeigneten Eigenschaften und einer spezialisierten Oberflächenstrukturierung kann gezielt intrinsisches Materialverhalten verstärken. Dabei ist eine genaue Abstimmung der Mikrostruktur und Materialeigenschaften auf die Anwendung nötig, da beispielsweise optische Anwendungen eine hohe Transparenz der verwendeten (meist polymeren) Werkstoffe benötigen, wohingegen Materialien für medizinische Anwendungen biokompatibel oder biologisch abbaubar sein müssen.

Aufgrund ihrer Eigenschaften und verbreiteten Bearbeitungsmöglichkeiten werden meist Polymere in der Mikrostrukturierung verwendet. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich, im Gegensatz zu den durch UV-Strahlung (Ultraviolette Strahlung, Wellenlängenspektrum von 100 bis 380 nm) aushärtenden Polymeren, die Polymerklasse der Thermoplaste durch eine große Vielfalt mit genau abstimmbaren Materialeigenschaften auszeichnet, welche auf die große Diversifikation an Monomeren und ihre chemische Synthese zurückgeführt werden kann. Die Bandbreite umfasst Standardpolymere wie Polyethylen, technische Polymere wie

Polypropylen (PP) und Hochleistungskunststoffe wie Polyetheretherketon (PEEK), was eine anwendungsorientierte Auswahl von Materialeigenschaften wie Temperaturbeständigkeit, Transparenz, Festigkeit oder chemische Beständigkeit ermöglicht. Die Verwendung von Polymerblends, d.h. von gefüllten Polymeren oder einer Mischung von Polymeren mit verschiedenen Arten und Anzahlen von Additiven, erhöht die Vielfalt der thermoplastischen Polymere noch weiter. Dabei lässt sich bei thermoplastischen Werkstoffen der Übergang vom festen in den Schmelzzustand und zurück beliebig oft durchführen. Die diskontinuierliche Herstellung von Folien mit funktionellen Oberflächen wird bereits durch Heißprägen, auch thermisches Nanoimprint genannt, oder durch UV-Nanoimprint [6, 7] demonstriert.

Die Vorteile dieser Verfahren sind besonders kurze Fließwege, welche im Vergleich zu spritzgegossenen Bauteilen zu einer Reduzierung der inneren Spannungen der replizierten Teile führen. Aufgrund der physikalischen Gegebenheiten des Prägevorgangs und der damit verbundenen technischen Einschränkungen wie endliche maximal mögliche Prägekräfte und Maschinensteifigkeiten sowie Maschinenabmessungen, ist der strukturierbare Bereich jedoch auf Durchmesser bis 300 mm beschränkt [7, 8]. Unabhängig von der hohen Flexibilität des Heißprägeprozesses beim Werkzeug- und Materialwechsel wird die Zykluszeit hauptsächlich durch die Aufheiz- und Abkühlzeiten bestimmt. Der Prozess des UV-Nanoimprints ist für die Replikation von Nanostrukturen optimiert, sodass die zu strukturierenden Materialien im Allgemeinen auf verfügbare UV-härtende Kunststoffe beschränkt sind. Um die Erkenntnisse und Entwicklungen auf dem Gebiet der funktionellen Mikro- und Nanostrukturierung für die Gesellschaft nutzbar zu machen, müssen mikro- und nanostrukturierte Teile günstig und großflächig herstellbar sein, damit sie in Flächenbauteilen und Massenprodukten Verwendung finden können. In diesem Zusammenhang bezeichnet der Begriff „großflächig“ eine Fläche mit Durchmesser  $> 300$  mm. Diese Anforderungen erfüllen nur wenige Prozesse.

Im thermischen Prägeprozess mit nahtlos strukturierten, zylindrischen Werkzeugen für die Strukturierung von Endlosmaterial (Polymerfolien), bekannt als Rolle-zu-Rolle-Verfahren (Roll-to-Roll (R2R)), wurde ein solcher Prozess gefunden. Dieses Verfahren ermöglicht die Produktion von großflächigen Bauteilen oder die

kontinuierliche Produktion vieler Bauteile, welche im Anschluss an die Strukturierung separiert werden. Ein solcher Prozess ermöglicht sowohl eine ökonomische Nutzung von Mikrobauteilen in Endverbraucherprodukten als auch eine Integration von großflächigen mikrostrukturtechnischen Produkten in Anwendungen, für die dies bisher aufgrund der limitierten strukturierbaren Fläche nicht möglich war. Ein Beispiel hierfür sind transparente, selbstreinigende und effizienzsteigernde mikrostrukturierte Folien zur Solarzellenbeschichtung [2]. Durch großflächige Strukturierung können funktionale Folien des Weiteren als selbstreinigende Fassaden- oder Fensterbeschichtung in der Architektur oder als reibungsreduzierende Beschichtung für Flugzeuge oder bspw. Schiffe eingesetzt werden [9, 10].

Die klassische Mikroreplikation findet in der Herstellung mikrostrukturierter Oberflächenbauteile oder Folienbauteile bereits eine breite Verwendung. Durch den hohen Durchsatz ist die R2R-Mikroreplikation industriell nutzbar und ermöglicht so die Verwendung mikrostrukturierter Bauteile und funktioneller Oberflächen in alltäglichen Lebensbereichen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Grenzen und Limitierungen des aktuellen Stands der Technik zu erweitern und ein industriell nutzbares R2R-Hochdurchsatzverfahren zur großflächigen Mikrostrukturierung zu entwickeln.

Die Anforderungen an einen solchen Mikrostrukturierungsprozess lassen sich dabei in vier Punkten zusammenfassen:

1. Eine kontinuierliche, fehlerfreie und großflächige Replikation von Mikrostrukturen, woraus sich die Notwendigkeit nahtfrei strukturierter Werkzeuge ergibt.
2. Der notwendige Strukturierungsprozess für nahtfreie Werkzeuge muss Kompatibilität und Implementierbarkeit desselben in bestehende Prozesse sicherstellen.
3. Die Möglichkeit zur Strukturierung verschiedener Materialien muss sichergestellt werden, um die optimale Funktionalität zu erreichen.

4. Der R2R-Replikationsprozess muss skalierbar und in bestehende Produktionsprozesse implementierbar sein.

Um den Stand der Technik erweitern zu können, wird das bestehende System optimiert und angepasst. Für die erfolgreiche Untersuchung der Eigenschaften und Möglichkeiten mittels thermischem R2R-Nanoimprint wird eine Anlage zur kontinuierlichen Abformung von Strukturen auf großen Flächen aufgebaut. Hierfür werden Verfahrens- und Werkzeugkonzepte untersucht und geprüft, um entsprechend der Anforderungen, die Anlagentechnik und Prozesse anzupassen.

Damit die Vorteile der thermischen R2R-Mikroreplikation für großflächige Mikrostrukturierung von Oberflächen nutzbar werden, muss zunächst die Strukturierung eines Masters für große Werkzeugflächen realisiert werden. Dafür wird in der vorliegenden Arbeit die nahtlose Mikrostrukturierung von zylindrischen Werkzeugen für die R2R-Mikroreplikation untersucht.

Um eine großflächige nahtlose Strukturierung auf Endlosmaterial zu ermöglichen, werden folglich nahtlos mikrostrukturierte Werkzeuge benötigt, da ein Aneinanderfügen von einzelnen mikrostrukturierten Materialoberflächen zu Störungen in der Mikrostruktur und somit zu Fehlern der Funktionalität der Oberfläche führt. Da reell nur endliche Flächen strukturierbar und in der Abformung prozessierbar sind, heißt das für die R2R-Mikrostrukturierung, dass das Negativ der gewünschten Struktur nahtlos auf einer gekrümmten Oberfläche eines zylinderförmigen Prägewerkzeuges hergestellt werden muss.

Die Ergebnisse aus dem Werkzeugherstellungsprozess werden durch die Untersuchung der hergestellten Werkzeuge in Hinblick auf Strukturgrößen, Belastbarkeit und Haftfestigkeit der Strukturen auf den Prägewalzen geprüft. Dies geschieht durch die Abformung der Strukturen und Werkzeuge über eine möglichst breite Materialpalette von thermoplastischen Kunststoffen über Metallfolien bis zu Glas-Nanokompositwerkstoffen.

Parallel zur Werkzeug- und Prozessentwicklung für Folienhalbzeuge wurde die Prozessentwicklung für die Mikrostrukturierung von thermoplastischem Vliesstoff untersucht. Die Mikrostruktur soll gezielt die Benetzungseigenschaften des

Vliesstoffes beeinflussen, wobei zugleich die Integrierbarkeit des Strukturierungsprozesses in bestehende Produktionsabläufe gesichert sein muss. Der Projektpartner Kimberly-Clark Cooperation nutzt Vliesstoffe aus Polypropylen (PP) als Deck- und Mantelschicht zwischen dem saugfähigen Kern von Hygiene- oder Medizinprodukten und dem Körper des Nutzers. Die Vliesstoffschichten bilden somit die Schnittstelle zwischen der menschlichen Haut und dem Produkt. Aus diesem Grund muss das Material spezifische Eigenschaften bezüglich Funktion und Haptik aufweisen, welche durch den Strukturierungsprozess nicht verändert werden dürfen.

Ziel der Untersuchungen war es, durch eine Mikrostrukturierung der Vliesstoffe das Benetzungsverhalten zu verbessern. Zum jetzigen Zeitpunkt werden die Benetzungseigenschaften der Vliesstoffe durch Zugabe von Chemikalien, wie z.B. Tenside, manipuliert. Die zugegebenen Chemikalien belasten jedoch sowohl den Anwender als auch die Umwelt, was durch eine gezielte Mikro- und Nanostrukturierung umgangen werden kann.

Die vorliegende Arbeit gibt einen umfassenden Abriss zum R2R-Prozess von der nahtlosen Mikrostrukturierung zylindrischer Werkzeuge über den Anlagenaufbau bis hin zur kontinuierlichen Prozessführung und zeigt damit das Potential des Prozesses für die funktionelle Mikrostrukturierung großer Flächen in verschiedenen Materialklassen auf.

Im Kapitel 2 werden verschiedene Mikroreplikationsprozesse vorgestellt. Dabei werden die Verfahren Spritzgießen bzw. Mikrospritzguss, UV-Nanoimprint und Heißprägen gegenübergestellt sowie anschließend hinsichtlich ihrer Eignung für die Mikrostrukturierung großflächiger Bauteile bewertet.

In Kapitel 3 werden die Grundlagen zum R2R-Prozess eingeführt und in Kapitel 4 der Anlagenaufbau sowie die Variationsmöglichkeiten für den Mikroreplikationsprozess entsprechend dem zu prägenden Material aufgezeigt.

Der notwendige Werkzeugherstellungprozess für die nahtlos strukturierten Hülswerkzeuge ist in Kapitel 5 dargestellt. Die Prozessentwicklung für diesen

Prozess umfasste neben Arbeiten zur Anlagenentwicklung für die Lithographie und deren Automatisierung auch Entwicklungen für die Galvanoformung.

Im Kapitel 6 ist die Validierung des Werkzeugherstellungsprozesses durch die Abformung des nahtlos strukturierten Werkzeuges in verschiedene thermoplastische Folienhalbzeuge beschrieben. Um das Potential des entwickelten Mikroreplikationsprozesses bezüglich einer Materialvielfalt aufzuzeigen und zu testen, werden in den darauf folgenden Kapiteln weitere Materialien und für deren Strukturierung erforderliche Prozesse und Prozessanpassungen beschrieben.

Das folgende Kapitel 7 widmet sich der Entwicklung und Validierung eines Prozesses für die kontinuierliche Abformung sowie Programmierung des Formgedächtnispolymers Tecoflex® EG-72D.

In Kapitel 8 wird die Leistungsfähigkeit des R2R-Mikroreplikationsprozesses durch die Abformung von Mikrostrukturen in Glas- und Metallfolie gezeigt.

Um die Strukturierung von thermoplastischen faserbasierten Vliesstoffen zur Änderung der Benetzungseigenschaften zu ermöglichen, wird ein neuer Mikroreplikationsprozess entwickelt. Dieser wird in Kapitel 9 vorgestellt. Der Prozess wird getestet und durch die Strukturierung der Fasern wird eine gezielte Änderung des Kontaktwinkels auf verschiedenen Vliesstoffen erreicht. Diese Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit der Kimberly-Clark Cooperation (USA) durchgeführt.

In Kapitel 11 sind die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst. Darüber hinaus wird ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten und nun erschlossene Möglichkeiten gegeben.

## 2 Technologien zur Mikroreplikation

Die Mikrotechnik hat unser Leben in den letzten Jahrzehnten stark verändert. Auch heute werden immer neue, funktionelle Strukturen, faszinierende Effekte und Funktionen durch Entwicklungen in der Mikrotechnik ermöglicht, wie z.B. strukturelle Farben [11], chemiefreie antibakterielle-, antihaft- oder antifouling Beschichtungen [12–14] mikrostrukturell ohne chemische Zusätze oder reibungsreduzierende Schichten [9]. Die Nutzung dieser funktionellen Mikrostrukturen, welche ohne chemische Zusätze auskommen erlaubt damit die Reduktion von Chemikalien und toxischen Stoffen in vielen Produkten und schont somit die Umwelt.

Um eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Integration dieser Funktionen in Produkten zu ermöglichen, ist jedoch eine Serienreplikation auf großen Flächen und in anwendungsspezifischen Materialien notwendig.

Nach Ashby [15, 16] basiert die Konstruktion eines Bauteils oder Produktes auf der Ableitung der Form aus der Funktion des Bauteils. Die Formgebung kann nur unter Berücksichtigung des Materials und seiner Eigenschaften geschehen. Die Auswahl des Fertigungsverfahrens muss anschließend auf Basis der Kenntnis der Form und der Materialeigenschaften getroffen werden. Auch in der Mikrostrukturtechnik läuft der Produktentstehungsprozess nach diesem Schema ab. Aus diesem Grund ist es notwendig, Fertigungsverfahren für eine möglichst breite Materialpalette bereit zu stellen.

Für die Mikroreplikation stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Möglich ist die Mikroreplikation per Heißpräge-, Mikrospritzgieß-, Spritzpräge- sowie mittels Nanoimprint-Prozessen [6, 17–20]. Hierfür ist jeweils ein mikrostrukturiertes Werkzeug notwendig. Dieses weist das Negativ der gewünschten Struktur auf.

Im Bereich unter 10  $\mu\text{m}$  zeigen mittels direktem Laserstrukturieren hergestellte Strukturen geringere Profil- und Oberflächenqualitäten, verglichen mit lithographisch hergestellten Profilqualitäten [21–24]. Wegen dieser Problematik und den langen Prozesszeiten wird die Herstellung von Mikrostrukturen mittels direktem Laserstrukturieren im Rahmen dieser Arbeit für die sequenzielle Replikation von Mikrostrukturen nicht behandelt.

Die oben genannten Replikationsverfahren sind aufgrund prozessspezifischer Eigenschaften auf bestimmte Aufgaben und Produktanforderungen spezialisiert und können nur bedingt als konkurrierende Verfahren angesehen werden.

Die Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in

- den auftretenden Kräften während der Replikation,
- der möglichen Bauteildicke,
- den herstellbaren Geometrien,
- den verwendbaren Materialien,
- den Zykluszeiten,
- der Materialtemperatur während der Replikation,
- den erreichbaren Aspektverhältnissen (Verhältnis der Höhe zur Basis einer Struktur).

Im Folgenden werden die Prozesse einzeln betrachtet und in Hinblick auf die großflächige Mikrostrukturierung in einer breiten Materialpalette beschrieben.

## 2.1 Heißprägen

Das thermische Nanoimprintverfahren, auch Heißprägen genannt, ist ein Verfahren zur Replikation von Strukturen im Größenbereich von einigen Nanometern bis in den Millimeterbereich. Dieses ist in verschiedenen Materialklassen sowie auf

Flächen von bis zu 12 Zoll (> 300 mm) Durchmesser möglich [7, 8, 25, 26]. Das Verfahren kann in die vier Prozessschritte Heizphase, Prägephase, Kühlphase und Entformphase untergliedert werden.

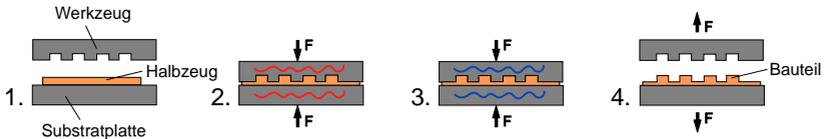


Abbildung 2.1: Schematischer Ablauf des Heißprägeprozesses

Ein Halbzeug wird in den Prägeaufbau zwischen die Substratplatte (unten) und das mikrostrukturierte Werkzeug (oben) eingelegt. Im Anschluss wird die Prägekammer geschlossen und die beiden Platten kommen in Kontakt mit dem Halbzeug. Durch das Aufheizen von Werkzeug und Substratplatte wird das Halbzeug auf Prägetemperatur erwärmt. Anschließend wird die Prägekraft durch die Maschine aufgebracht. Während des Kühlens wird die Prägekraft aufrecht erhalten, um die Schwindung des Materials auszugleichen. Abschließend wird das Bauteil durch die Öffnungsbewegung aus dem Werkzeug entformt.

1. Heizphase: Einlegen des Halbzeugs in den Prägeaufbau und Aufheizen auf Prägetemperatur  $T_P$
2. Prägephase: Aufbringen der Prägekraft  $F_P$
3. Kühlphase: Abkühlen auf Entformtemperatur  $T_E$  unter Beibehaltung der Prägekraft  $F_P$ .
4. Entformphase: Entformen des Bauteils aus dem Werkzeug

Eine Heißprägeanlage besteht aus vier Funktionseinheiten: dem Werkzeug, der Präge- oder Krafteinheit, der Heiz- und Kühleinheit sowie der Messdatenerfassung [27]. Das Heißprägeverfahren wird mit einem offenen Werkzeug durchgeführt. Der für das Heißprägen verwendete offene Maschinen- und Werkzeugaufbau ermöglicht einen Prozess, der sehr flexibel in Bezug auf den Wechsel von Werkzeugen und/oder Halbzeugmaterial ist. Notwendig für die erfolgreiche Replikation von Mikro- und Nanostrukturen ist eine präzise Steuerung von Kraft, Weg und Temperatur. Eine entsprechende Basis für den Maschinenaufbau liefern Zugprüfmaschinen, welche sich durch eine sehr genaue Weg- und Kraftmessung auszeichnen und die notwendige Maschinensteifigkeit und offene Bauweise bereitstellen,

um verschiedenste Prüfaufbauten zu implementieren [28]. Diese offene Bauweise ermöglicht den Einbau der Heiz- und Kühlvorrichtung, über welche das strukturierte Werkzeug sowie das Halbzeug dem Prozess entsprechend temperiert werden können. Der schematische Ablauf des Heißprägeprozesses ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Dieser beginnt, indem das thermoplastische Polymer bzw. das zu prägende Material als Halbzeug in den Maschinenaufbau, welcher aus einer rauen Substratplatte und einem mikrostrukturierten Werkzeug besteht, eingelegt wird. Dabei weist das Werkzeug das Negativ der gewünschten Struktur auf. Das Halbzeug wird mittels Wärmeleitung zwischen den beiden Platten aufgeheizt, bis die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) überschritten wurde bzw. sich das thermoplastische Polymer im Glasübergangsbereich befindet. Je nach Halbzeugmaterial muss der Prozess unterschiedlich ablaufen. Thermoplaste lassen sich in amorphen und teilkristallinen Aufbau unterscheiden. Sowohl amorphe als auch teilkristalline Thermoplaste erweichen bei entsprechender Temperaturerhöhung. Der Temperaturbereich, in welchem dies geschieht, wird Erweichungsbereich  $\Delta T_e$  genannt und ist durch die  $T_g$  charakterisiert. Teilkristalline Thermoplaste erweichen im Kristallitschmelzbereich. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt dazu, dass die Thermoplaste schmelzflüssig werden.

Für die Replikation von Mikro- und Nanostrukturen mittels Heißprägen ist die Einstellung der Viskosität des Materials mittels Temperaturerhöhung ein entscheidender Parameter. Je nach Art des verwendeten Polymers ergibt sich ein enges oder weites Prozessfenster. Je größer der kristalline Anteil im Polymer, desto enger ist der Schmelzbereich  $\Delta T_m$  [29]. Das Zustandsdiagramm in Abbildung 6.3 zeigt die jeweiligen Prozessfenster für das Heißprägen von amorphen und teilkristallinen Polymeren [7]. Sobald das Polymer die entsprechende Temperatur erreicht hat, wird die Prägekraft aufgebaut und das Polymer in die Mikrokavitäten gepresst. Je nach Strukturgeometrie und Strukturgröße muss dies im Vakuum geschehen, um evtl. eingeschlossene Luftblasen zu vermeiden und eine vollständige Füllung der Kavitäten zu gewährleisten. Außerdem schützt das Evakuieren der Prägekammer vor einer Oxidation des Polymers und des Werkzeuges. Nach

dem Prägen wird das Halbzeug über Werkzeug und Substratplatte abgekühlt. Um die auftretende Schwindung des Polymers zu kompensieren, wird die Prägekraft weiter aufrecht erhalten, bis das Bauteil auf Entformtemperatur abgekühlt ist. Zuletzt wird das Bauteil durch Adhäsion an der Substratplatte senkrecht vom Werkzeug entformt. Dies stellt den kritischsten Prozessschritt dar und wird durch die Öffnungsbewegung der Maschine realisiert. Um eine erfolgreiche Entformung zu gewährleisten, muss die Adhäsion des Bauteils an der rauen Substratplatte die Haftung zwischen Bauteil und Werkzeug übersteigen. Aus diesem Grund ist ein qualitativ hochwertiges Abformwerkzeug notwendig, welches sich durch eine geringe Oberflächenrauheit auszeichnet und so ein vollständiges und zerstörungsfreies Entformen des Bauteils ermöglicht. Ein Nachteil des maschinellen Entformens stellt die Bauteilrückseite dar, da diese die Substratplatte abbildet und damit rau und opak wird. Dies stellt besonders in optischen Anwendungen, welche auf eine hohe Transparenz angewiesen sind, ein Problem dar.

Als mikrostrukturierte Werkzeuge finden sog. Shims oder LIGA-Formeinsätze (Lithographie Galvanoformung Abformung) Verwendung, welche mittels lithografischer Verfahren hergestellt werden [30]. Das Werkzeug ist meist aus einem Metall (monolithisch) wie z.B. Nickel gefertigt, um einen guten Wärmetransfer während des Heizens und Kühlens zu gewährleisten. Außerdem bietet Nickel die notwendige mechanische Stabilität [29, 31], um im Prozess ohne Beschädigungen verwendet werden zu können.

Die langen Zykluszeiten beim Heißprägen sind auf die geringen Heiz- und Kühlraten zurückzuführen. Diese führen so zu hohen Bauteilkosten, welche das Verfahren für industrielle Zwecke mit hohen Stückzahlen unwirtschaftlich machen [32]. Das Verfahren ist aufgrund des seriellen Prozessablaufs und der offenen Maschinenbauweise allerdings sehr flexibel hinsichtlich der strukturierbaren Materialien. Beim Prägen bildet sich im Spalt zwischen Werkzeug- und Substratplatte eine Pressströmung aus. Die Kraft, welche dadurch zum Prägen notwendig ist, steigt mit zunehmendem Werkzeugradius ( $\propto r^4$ ) an. Dabei ergibt sich eine physikalische Grenze der maximalen Kraft, welche durch die gegebene Werkzeug- und Maschinensteifigkeit begrenzt ist. Die Nutzungsmöglichkeiten des Heißprägens

beschränken sich aufgrund der begrenzten Fläche und der langen Zykluszeiten auf Vor- und Kleinserien.

Ein großer Vorteil des Heißprägens gegenüber anderen Verfahren wie dem Mikrospritzgießen besteht darin, dass die geprägten Bauteile geringere innere Spannungen aufweisen. Die Molekülorientierung im Bauteil ist beim Spritzgießen aufgrund längerer Fließwege und schnellem Abkühlen nach dem Einspritzen der Polymerschmelze stärker ausgeprägt. Die geringen Heiz- und Kühlraten beim Heißprägen führen dahingegen dazu, dass sich die Spannungen im Bauteil abbauen können. [33]

Der Aufbau der klassischen Heißprägemaschinen sowie der Prozessablauf des Verfahrens bringen verschiedene Vor- und Nachteile mit sich.

Vorteile:

- Exakte Replikation der Strukturen durch das Arbeiten im Prozessfenster oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  sowie die Möglichkeit der Evakuierung des Werkzeugs.
- Replikation großer Aspektverhältnisse durch präzise Wegsteuerung sowie senkrechtes Entformen
- Herstellung spannungsarmer Bauteile, bedingt durch kurze Fließwege und geringe Schergeschwindigkeiten während des Prägevorgangs
- Große Flexibilität bezüglich Werkzeug und Materialien durch die offene Bauweise

Nachteile:

- Zyklischer, serieller Prozess
- Begrenzte strukturierbare Fläche pro Zyklus
- Lange Zykluszeit, bedingt durch die Aufheiz- und Abkühlzeiten für das Werkzeug

Diese Nachteile des klassischen Heißprägens können durch die Verwendung des R2R-Replikationsprozesses verringert oder vermieden werden wie ab Kapitel 3 dargestellt.

## 2.2 Spritzgießen

Der Spritzgießprozess ist ein industriell genutztes, diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polymerbauteilen [34]. Der Prozess zeichnet sich durch seinen hohen Automatisierungsgrad sowie seine kurzen Zykluszeiten aus, die die Nutzung des Verfahrens wirtschaftlich machen [35]. Im Spritzgießprozess kann eine große Vielfalt an Polymermaterialien verarbeitet werden [36]. Jedoch müssen die verwendeten Materialien für die optimale Formfüllung eine niedrige Viskosität aufweisen [37]. Dafür werden die Materialien über die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) aufgeheizt. Unter hohen Drücken von bis zu mehreren hundert MPa wird eine Polymerschmelze in das Werkzeug eingespritzt [38, 39]. Durch die kurzen Zykluszeiten sowie das schnelle Abkühlen der Polymerschmelze im Prozess, weisen die Bauteile im Vergleich mit dem Heißprägen erhöhte innere Spannungen auf [40]. Weiterhin beeinflussen die hohen Prozesstemperaturen im Spritzgießprozess die Molekülstruktur der Polymer-Makromoleküle und liegen deshalb, um die notwendige geringe Viskosität zu gewährleisten, oft nahe der Zersetzungstemperatur. Diese Temperaturen können ebenfalls zu veränderten Polymereigenschaften führen [41]. Der Ablauf des Standardspritzgießprozesses ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Das Verfahren lässt sich in fünf Prozessschritte aufteilen. Zu Beginn wird das Werkzeug für den Spritzgießprozess geschlossen. Das thermoplastische Rohmaterial in Form von Granulat wird in einer Förderschnecke aufgeschmolzen, homogenisiert sowie anschließend durch die Vorwärtsbewegung der Schnecke in die temperierte Kavität des Werkzeuges eingespritzt. Anschließend wird der sogenannte Nachdruck aufgebracht und Material zum Ausgleich der Materialschwindung, welche aufgrund der Abkühlung der Polymermasse stattfindet, in das Werkzeug gepresst. Sobald das Bauteil ausreichend abgekühlt ist, kann das Werkzeug geöffnet werden und das Bauteil über Auswerferstifte entformt

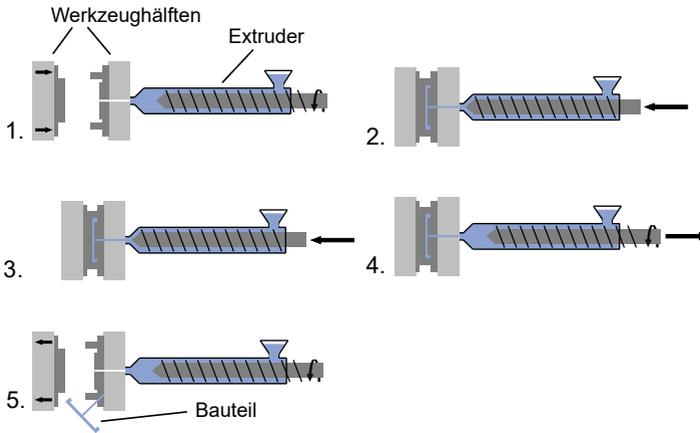


Abbildung 2.2: Schematischer Prozessablauf des Spritzgießens

Das Polymergranulat wird durch die Plastifiziereinheit und Heizelemente in den schmelzflüssigen Zustand mit bestimmter Viskosität gebracht. Das Granulat wird durch eine Förderschnecke in Richtung des Angusses transportiert und dabei homogenisiert. In diesem Zustand kann der aus fünf Prozessschritten bestehende Spritzgießzyklus beginnen.

1. Schließen der beiden Werkzeughälften
2. Einspritzen der Polymerschmelze unter hohem Druck
3. Kühlen des Werkzeugs inkl. Schmelze und Nachdruckphase zum Kompensieren der Schwindung
4. Aufdosieren von Material für den nächsten Schuss
5. Öffnen des Werkzeugs und Entformen des Bauteils über Auswerfer

und ausgeworfen werden. Die Schnecke wird anschließend zum Aufdosieren des nächsten Zyklus zurückgefahren [34, 37, 38]. Hohe innere Spannungen im Vergleich zum Heißprägen, welche durch die kurzen Zykluszeiten des Spritzgießprozesses im Bauteil auftreten, erschweren das Entformen und verhindern die Nutzung der Bauteile in thermisch belasteten Umgebungen wie z.B. bei großflächigen selbstreinigenden Mikrolinsenarrays als Beschichtung von Solarzellen [42]. Eine thermische Belastung führt auf Grund der inneren Spannungen zu einer Verformung der Bauteile [43].

### 2.2.1 Mikrospritzgießen

Der Bereich des Mikrospritzgießens bezieht sich auf Bauteile im Mikromaßstab was Bauteilgewicht und Abmessungen betrifft. Als Mikrobauteile werden Bauteile, mit Abmaßen im  $\mu\text{m}$ -Bereich und einem Bauteilgewicht  $< 0,1$  g bezeichnet. Mikrostrukturierte Bauteile hingegen können Abmessungen von sub-mm bis cm mit einer Strukturierung im  $\mu\text{m}$ -Bereich und einem Gewicht  $\gg 0,1$  g aufweisen. [44–46] Bei den notwendigen Anpassungen für das Spritzgießen von Mikrobauteilen handelt es sich um Veränderungen im Prozessablauf, welche die vollständige Füllung der Mikrokavitäten gewährleisten und entsprechend der Größe der Mikrobauteile, die Dosierung der geringen Spritzvolumina ermöglichen. Aus diesem Grund ist eine gesonderte Dosiereinheit, ein sog. Dosier-/ Einspritzkolben notwendig, um die geringen Schussvolumina exakt dosieren zu können (siehe schematisch Abbildung 2.3) [47]. Die Abformwerkzeuge für den Mikrospritzguss erfordern aufgrund der Strukturgröße und der Viskosität der Schmelze eine höhere Präzision bezüglich Oberflächenqualität und Abdichtung des Werkzeugs gegenüber den konventionellen Spritzgießwerkzeugen [48]. Die vollständige Füllung der Werkzeugkavität zu gewährleisten, ist eine der größten Herausforderungen im Mikrospritzguss, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erheblich größer als bei makroskopischen Bauteilen ist. Hier würde ein Kontakt mit dem kühlen Werkzeug sofort zu einem Erstarren der Schmelze und damit zu unvollständiger Formfüllung oder Lunkern führen. Aus diesem Grund wird für den Mikrospritzgießprozess oft eine variotherme Prozessführung verwendet. Dabei wird auch das Werkzeug in jedem Zyklus aufgeheizt und nach dem Spritzvorgang wieder abgekühlt. Dies erhöht die Zykluszeiten von einigen Sekunden auf mehrere Minuten [49]. Um eine vollständige Formfüllung der Werkzeugkavität mit Schmelze zu gewährleisten, muss die Kavität evakuiert werden. Darüber hinaus können Luft einschüsse zum Korrodieren des Kunststoffes führen. Durch das Komprimieren der eingeschlossenen Luft erhöht sich die Temperatur der Luft und kann in der Spitze Temperaturen über der Zersetzungstemperatur des Polymers erreichen und so das Polymer schädigen bzw. zerstören [43, 50].

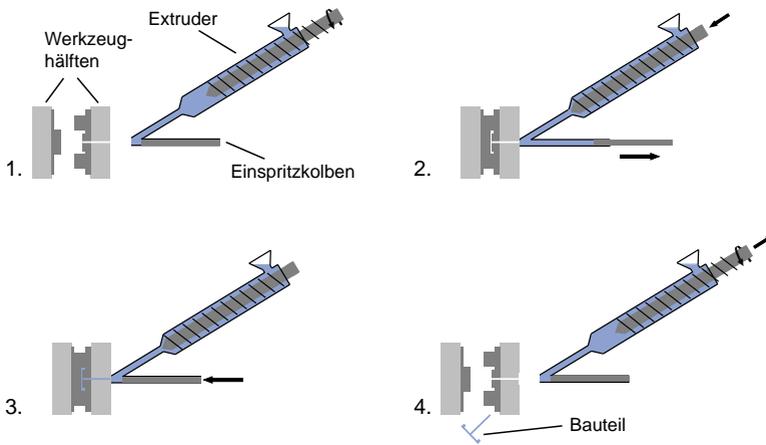


Abbildung 2.3: Schematischer Prozessablauf des Mikrospritzgießens

Der Prozessablauf des Mikrospritzgießens unterscheidet sich vom konventionellen Spritzgießen hauptsächlich durch das eingespritzte Volumen. Das Einspritzen wird durch den Einspritzkolben realisiert. So kann trotz der kleinen Spritzvolumina eine exakte Dosierung erfolgen.

1. Geöffnete Werkzeughälften und Aufdosieren der Schmelze in der Schnecke
2. Schließen der Werkzeughälften und Füllen des Einspritzzylinders
3. Einspritzen des exakten Volumens der benötigten Polymerschmelze durch den Einspritzkolben
4. Öffnen des Werkzeugs und Auswerfen des Bauteils

Das Mikrospritzgießen erlaubt die Herstellung von mikrostrukturierten Mikro- bis Minibauteilen [44, 45]. Die Herstellung großflächiger mikrostrukturierter Oberflächen ist unter Verwendung des Mikro-spritzgießprozesses nicht unbegrenzt möglich. Die Herausforderung liegt hier in großflächigen Bauteilen mit langen Fließwegen und mit der Fläche steigenden Schussvolumina in Kombination mit den zu replizierenden mikrostrukturierten Oberflächen und den entsprechenden Prozessanpassungen.

### 2.2.2 Spritzprägen

Um die Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen mit einem Hochdurchsatz-abformverfahren zu kombinieren, wurde Spritzprägen als Hybridprozess zwischen

Heißprägen und Spritzgießen entwickelt. Der Prozess wurde entwickelt, um die kurzen Zykluszeiten des Spritzgießens mit der Spannungsarmut heißgeprägter Bauteile zu verbinden. Durch die variotherme Prozessführung ist Spritzprägen außerdem auch zur Replikation von Mikrostrukturen auf Makrobauteilen nutzbar.

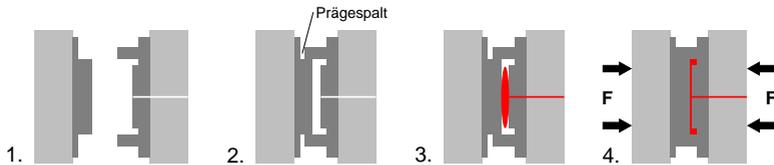


Abbildung 2.4: Schematischer Prozessablauf des Spritzprägens

Die geöffneten Werkzeughälften werden bis auf den Prägespalt geschlossen. Anschließend wird die Schmelze drucklos in das noch nicht komplett geschlossene Werkzeug eingespritzt. Durch das vollständige Schließen der Werkzeughälften wird die Schmelze in die Mikrokapitäten gepresst.

1. Geöffnete Werkzeughälften
2. Schließen der Werkzeughälften bis zum Prägespalt
3. Druckloses Einspritzen der Polymerschmelze
4. Komplettes Schließen der Werkzeughälften und Aufbringen des Prägedrucks

Der Spritzprägeprozess (siehe schematisch Abbildung 2.4) verläuft in einem prinzipiell dem Spritzgießen sehr ähnlichen Verfahren ab. Das Polymer wird durch eine Förderschnecke in das um den Prägespalt geöffnete Werkzeug eingespritzt. Dies erfordert spezielle Werkzeuge, welche die Werkzeugkavität auch im teilweise geöffneten Zustand abdichten [51]. Nach dem Einspritzen wird das Werkzeug geschlossen, wodurch die gesamte Werkzeugkavität gefüllt und der Prägedruck aufgebracht wird. Während der Nachdruckphase wird das Werkzeug gekühlt und das Polymer erstarrt. Der gleichmäßige Druck in der Schmelze führt zu einer geringeren Schwindung und geringeren inneren Spannungen im Bauteil [52]. Gerade bei lichttechnischen Anwendungen können geringe Spritz- und Nachdrücke innere Spannungen minimieren und so die optischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. Aus diesem Grund wird der Prozess auch zur Replikation optischer Bauteile verwendet. Beispielsweise werden Hybridoptiken für LED-Straßenbeleuchtungen [51, 53] sowie DVD und Blu-ray Discs [50] im Spritzprägeverfahren hergestellt.

## 2.3 UV-Nanoimprint

Der UV-Nanoimprint-Prozess verwendet durch UV-Strahlung aushärtende Polymere, sog. Resiste. Diese werden zunächst auf eine Trägerfolie aufgebracht und anschließend mittels Master strukturiert. Im Gegensatz zu den vorherigen Verfahren wird das Polymer im Anschluss mittels UV-Licht ausgehärtet. Anschließend wird der Master entformt [54]. Dieser Prozess ist sowohl eben als Plate-to-Plate (P2P) als auch auf der Rolle als Roll-to-Roll (R2R) oder aber als Roll-to-Plate (R2P) möglich [6]. Neben dem klassischen UV-Nanoimprint existieren verschiedene Prozessvarianten, ähnlich dem Druckprozess, in welchem mittels eines strukturierten Werkzeuges der Resist auf eine Trägerfolie übertragen und anschließend mittels UV-Licht ausgehärtet wird.

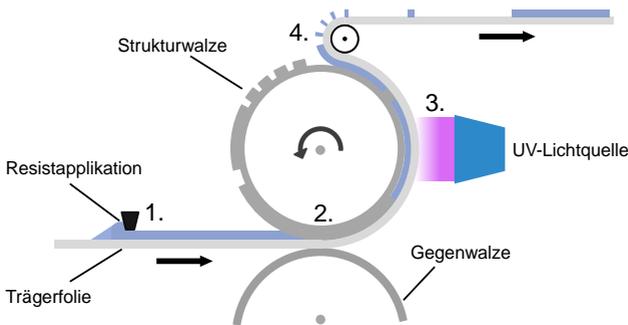


Abbildung 2.5: Ablauf des rollenbasierten UV-Nanoimprint Prozesses

Das Trägermaterial wird von einem Materialcoil in den Prozess eingebracht und durch einen Beschichtungsprozess wie das Schlitzgießen, Spray- bzw. Dipcoating oder Aufrakeln beschichtet. Der flüssige Resist wird im Arbeitsspalt von Strukturwalze und Gegenwalze strukturiert und durch UV-Licht ausgehärtet. Anschließend wird der mikrostrukturierte Resist auf dem Trägermaterial aus der Strukturwalze entformt.

1. Beschichten der UV-transparenten Trägerfolie mit Photoresist
2. Prägen der Struktur in den flüssigen Resist
3. Aushärten des Resists mittels UV-Licht
4. Entformen der Strukturen aus dem Werkzeug

Damit ist das Verfahren prinzipiell auch für die großflächige Übertragung von Mikro- und Nanostrukturen geeignet. In Abbildung 2.5 ist der UV-Nanoimprint-Prozess schematisch in einem R2R-Verfahren dargestellt. Beim UV-Nanoimprint auf der Rolle ist die Verwendung von Polydimethylsiloxan (PDMS)- oder anderen Polymerwerkzeugen auf einer Trägerwalze Stand der Technik [55–58]. Eine Limitierung des UV-Nanoimprints ist die Beschränkung des Verfahrens auf durch UV-Strahlung aushärtende Materialien. Weiterhin beeinflusst die Elastizität des strukturierten Werkzeugs die verarbeitbaren Materialien und Strukturen wesentlich. Die möglichen übertragbaren Strukturen sind aufgrund der Tatsache, dass das UV-aushärtende Polymer im flüssigen Zustand verarbeitet wird, auf niedrige Aspektverhältnisse beziehungsweise niedrige Strukturhöhen von wenigen hundert Nanometern beschränkt. Ein Vorteil ist jedoch die Verwendung von Stempeln aus Polydimethylsiloxan (PDMS), die als strukturierte Werkzeuge fungieren und eine hohe Auflösung bis in den unteren nm-Bereich ermöglichen [6]. Das Polydimethylsiloxan (PDMS) erlaubt allerdings keine Übertragung hoher Kräfte und kein Arbeiten mit hohen Standzeiten. Die Trägerwalze verleiht der strukturierten Oberfläche die für den Prozess notwendige mechanische Stabilität. Der Einsatz des Polymer-Werkzeugkonzepts wie beispielsweise Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE) [57] zur Abformung von Mikrostrukturen in thermoplastische Kunststoffe ist jedoch begrenzt. Aufgrund des elastischen bzw. thermoplastischen Verhaltens des Werkzeugmaterials ist die maximal mögliche mechanische sowie thermische Belastung begrenzt, um Verformungen der Strukturen auf dem Werkzeug zu vermeiden. Die Strukturierung thermoplastischer Kunststoffe erfordert Temperaturen im Bereich der Glasübergangs- bzw. der Schmelztemperatur des zu strukturierenden Materials. Bezüglich des Temperaturverhaltens und der im Prägeprozess vorherrschenden Polymersteifigkeit bzw. -viskosität muss eine vergleichsweise hohe Prägekraft während des Prägeprozesses von Werkzeug und Walzen übertragen werden. Dies schränkt die Nutzung von Polymerwerkzeugen für die thermische Abformung stark ein, da ein Erwärmen die Festigkeit des als Werkzeug verwendeten Polymers negativ beeinflussen kann und somit zu fehlerhaften Replikationen und zur Zerstörung der Strukturen führen kann. Zur

Überwindung dieser Einschränkungen werden typischerweise Werkzeuge aus Metall benötigt.

## **2.4 Bewertung der Mikroreplikationstechnologien für die großflächige und nahtfreie Strukturierung**

Die bereits etablierten Prozesse Heißprägen, Spritzgießen, Mikrospritzgießen, Spritzprägen sowie UV-Nanoimprint sind für die Mikroreplikation großflächiger mikrostrukturierter Bauteile nur bedingt geeignet. Allen diskontinuierlichen Replikationstechniken gemein sind Nachteile im Bereich großflächiger Mikrostrukturierung von Folienhalbzeugen bzw. Flächenbauteilen. Die Fläche ist bei allen vorgestellten Verfahren außer dem R2R-UV-Nanoimprint begrenzt. Dünne Bauteile, z.B. strukturierte Folien, lassen sich schwer ohne Verformung aus dem Werkzeug entformen, da sie nicht die notwendige Bauteilsteifigkeit aufweisen, um mittels Hilfswerkzeugen wie z.B. Auswerferstiften entformt zu werden. Weiterhin würden diese Auswerfer die geprägten Strukturen beschädigen oder zerstören. Die Entformung beim Heißprägen erfolgt über größere Adhäsionskräfte auf der Substratseite als auf der Werkzeugseite. Das kann durch eine raue Substratplatte oder durch Kleben geschehen. Dies schränkt allerdings die Verwendbarkeit der geprägten Bauteile bspw. für optische Anwendungen ein. Für viele andere Anwendungen werden spezielle Materialien mit intrinsischen Materialeigenschaften benötigt. Somit besteht je nach anwendungsspezifischer Anforderung auch die Notwendigkeit des Mikrostrukturierens einer breiten Materialvielfalt, wie bspw. thermoplastische Polymere, Metalle, Keramiken oder Gläser, was die Nutzung des kontinuierlichen UV-Nanoimprintverfahrens ausschließt.

In nachfolgender Tabelle 2.1 sind die vorgestellten Mikrostrukturierungsverfahren gegeneinander hinsichtlich großflächiger Mikrostrukturierung bewertet.

Aus der Beschreibung der Prozesse sowie der Bewertungsmatrix ist ersichtlich, dass die klassischen Mikroreplikationstechniken die Lücke in der großflächigen

Tabelle 2.1: Bewertung der Replikationstechnologien

Verfahren	Fläche	Strukturierbare Materialvielfalt	Zykluszeit	Struktur- geometrie
Heißprägen	0	+	-	2,5D
Mikrospritzgießen	0	+	+	2,5D
Spritzprägen	0	+	+	2,5D
R2R-UV-Nanoimprint	+	-	+	2,5D

Mikrostrukturierung bisher nicht schließen können. Einzig der R2R-Prozess birgt die Möglichkeiten für eine nahtfreie Mikrostrukturierung auf großen Flächen.

Die Nutzung des R2R-Prinzips im Zusammenhang mit einem thermischen Abformprozess zur Mikrostrukturierung, verbunden mit der Herstellung von nahtfreien Werkzeugen aus Metall würde zu einer Erhöhung der Vielfalt replizierbarer und damit nutzbarer Materialien und Strukturgeometrien führen. Um dies zu realisieren werden jedoch widerstandsfähige nahtfreie Werkzeuge aus Metall für die kontinuierliche Mikrostrukturierung benötigt.

Im Folgenden wird daher der R2R-Heißprägeprozess vorgestellt, welcher die Eigenschaften verschiedener hier vorgestellter Prozesse vereint und so einen kontinuierlichen Rollenprozess zur thermischen Replikation von 2,5D-Mikrostrukturen in einer Vielzahl von Materialien ermöglicht.



## 3 Grundlagen des R2R-Prozesses

### 3.1 Einführung in den R2R-Prozess

Der Rolle-zu-Rolle-Prozess (engl. Roll-to-Roll (R2R)-Prozess) ist ein wichtiges Verfahren für die Massenproduktion einer Vielzahl von Produkten in verschiedenen traditionellen Industrien wie der Druck- und der Verpackungsindustrie. In den letzten Jahren wurden die Methoden und das Know-how der R2R-Fertigung in vielen anderen Bereichen adaptiert, darunter beispielsweise die Mikroelektronik, die Displayfertigung, die Photovoltaiktechnik und die Mikrofluidik [59].

Es gibt zwei Hauptgründe für die Attraktivität und Verbreitung von R2R-Verfahren. Erstens ermöglicht der Prozess einen hohen Flächendurchsatz, sodass er sich gut für die Massenproduktion von 2D bis 2,5D-Folienprodukten eignet. In der Druckindustrie beispielsweise werden im Tiefdruck Bahngeschwindigkeiten über  $15 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  bei Papierbahnbreiten über 4 m gefahren [60–62].

Zweitens bezeichnet R2R einen kontinuierlich ablaufenden Prozess. Dabei wird ein Halbzeugmaterial, z.B. eine unstrukturierte Folie von einer Materialrolle in den Prozess eingeführt und durch zylinderförmige Rollenwerkzeuge bearbeitet. Anschließend wird das bearbeitete Material wieder als Rolle auf einen Kern aufgewickelt (siehe Abbildung 3.1). Verschiedene Varianten des R2R-Prozesses beinhalten mehrere Bearbeitungsstufen, welche über Rollenwerkzeuge realisiert werden. Der Prozess steht im Gegensatz zu diskontinuierlichen Verfahren wie dem P2P- oder dem R2P-Verfahren [6].

Die R2R-Prozesse sind aufgrund ihres Durchsatzes sehr kosteneffizient, auch da alle Prozessschritte auf einer Anlage durchgeführt werden.

Dem R2R- sowie dem R2P-Verfahren gemein ist, dass die Bearbeitung bzw. der Strukturtransfer, die Abformung, über einen Linienkontakt realisiert wird. Bei

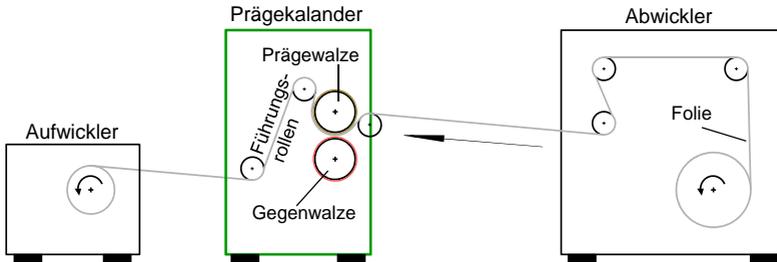


Abbildung 3.1: Aufbau der Roll-to-Roll Anlage

Das Halbzeugmaterial wird durch den Abwickler vom Coil gewickelt und über Umlenkrollen in den Prozess eingeführt. Die Folie wird im Arbeitsspalt zwischen den beiden temperierbaren Prägewalzen strukturiert. Die Führungsrollen erlauben das Einstellen des Umschlingungswinkels der Folie um die Werkzeugwalze für einen besseren Wärmeübertrag. Der Aufwickler ermöglicht über die einstellbare Zugspannung das tangentielle Entformen der strukturierten Folie und wickelt die kalte Folie wieder auf einen Kern auf.

P2P-Verfahren, wie bspw. dem Heißprägen, werden die Strukturen senkrecht und flächig zur Oberfläche übertragen.

Der R2R-Prozess ermöglicht das Drucken, Prägen oder Beschichten eines flexiblen Halbzeugs mit Hilfe eines walzenförmigen Werkzeugs (siehe Abbildung 3.1). Dabei sind mindestens zwei Walzen am Bearbeitungsvorgang beteiligt. Das verwendete Halbzeug wird durch einen Arbeitsspalt zwischen den Walzen hindurchgeführt und bearbeitet. Der Rollenprozess kann zur Herstellung verschiedenster Bauteile verwendet werden, wie beispielsweise Separationsmembranen, Filtermedien, Druckerzeugnissen, Anti-Splitter-Folien für Windschutzscheiben, flexible Solarzellen, Verbundelektroden auf Metallfolien für Lithium-Ionen-Batterien und makroskopische Strukturierung von Metall-Verbindungen für flexible Verpackungen elektronischer Bauteile [59]. Ebenso wird der Prozess auch zur Produktion von OLEDs (Akronym für engl. Organic Light Emitting Diode), Dünnschicht Solarzellen oder organische Dünnschicht Transistoren verwendet [63]. Aktuell ist die Erweiterung der R2R-Technologien auf Strukturgeometrien im Mikro- und

Nanometerbereich von besonderem Interesse. Die Verknüpfung der Herstellung von Mikrostrukturen mit R2R-Verfahren hat erhebliches Innovationspotenzial. Kommerzielle Produkte und Anwendungen, welche durch einen technischen Entwicklungsschub im Bereich der großflächigen Mikrostrukturierung positiv hinsichtlich Machbarkeit, Zykluszeiten oder ökonomischeren Verfahren beeinflusst werden können, sind beispielsweise Displays, Leuchtmittel, Energiespeicherung, Elektronik und Photovoltaik [59].

Der wesentliche Unterschied zwischen R2R-Mikroreplikationsprozess und dem Druckverfahren ist der Übertrag eines Mediums. Beim Drucken wird Tinte von einem Zylinder auf die Papierbahn übertragen. Das Prägen ist ein umformender Prozess, durch den die Oberflächenstruktur und damit die Oberflächeneigenschaften verändert werden können, jedoch kein zusätzlicher Materialtransfer benötigt wird. Im R2R-Verfahren finden u.a. lösungsmittelbasierte Prozesse zum Aufbringen von Beschichtungen unter hohen Arbeitsgeschwindigkeiten in der Großserienfertigung Verwendung [59]. Um die funktionell wirksame Oberfläche von mikrostrukturierten Bauteilen und Produkten zu vergrößern, ist ein Wechsel von der zyklischen zur kontinuierlichen Replikation erforderlich [59, 64]. Dieses Upscaling ist nach wie vor die Herausforderung in der Mikro- und Nanoreplikation, da auch die Prozesse des Formen- und Werkzeugbaus skaliert werden müssen. Insbesondere sequentiell arbeitende lithographische Prozesse wie die Laserlithographie erfordern Zeit und Anpassungen für die großflächige Masterherstellung. Bisherige Systeme erzeugen Flächen, welche über die einfache Schreibfläche hinausgehen, durch das Aneinanderfügen mehrerer Strukturfelder, was zu Fehlstellen in der Struktur führt [56, 57, 65]. Hier sind Systeme für die kontinuierliche Strukturierung großer ebener Flächen oder die nahtlose Strukturierung von rotationssymmetrischen Körpern notwendig. Im Vergleich zur klassischen Replikation von Thermoplasten, wechselt beim R2R-Verfahren das Prozessfenster vom Schmelz- in den Erweichungsbereich nahe der Glasübergangstemperatur  $T_g$  (siehe Abbildung 6.3). Dies ist notwendig, damit die Folie durch die Bahnspannung nicht reißt und die Folie durch die Prägekraft  $F_P$  nicht makroskopisch verformt wird.

Die Werkzeugrotation führt hinsichtlich der Strukturqualität dazu, dass abgerundete Konturen durch die Abrollgeometrie in Vorschubrichtung gebildet werden (siehe Abbildung 3.2). Die erreichbaren Aspektverhältnisse der replizierten freistehenden Strukturen sind abhängig vom Rollendurchmesser (siehe Kapitel 3.2). Umlaufende Strukturen in Umfangsrichtung können auch unabhängig vom Aspektverhältnis abgeformt werden, sofern die Entformkräfte dies zulassen.

Im sequenziellen Heißprägen sind mehrere Funktionseinheiten für die Umsetzung der Prozessschritte in einem Werkzeug vereint und werden parallel oder nacheinander verwendet. Dieses Kombiwerkzeug kann die notwendige Heizleistung zum Erwärmen des Halbzeugs auf Prägetemperatur  $T_p$  sowie die notwendige Prägekraft aufbringen und aufnehmen. Ebenso ist es über das Werkzeug möglich das Bauteil zu kühlen und zu entformen. [7]. Bisher ist auf rotationssymmetrischen Werkzeugen keine technische Lösung bekannt, welche die Prozessschritte Heizen auf Prägetemperatur, Prägen, Kühlen unter  $T_g$  und Entformen des Werkzeugs für die thermische Mikroreplikation innerhalb einer Umdrehung des Werkzeuges ermöglichen würde. Aus diesem Grund sind die einzelnen Prozessschritte im R2R-Prozess im Gegensatz zum sequenziellen Heißprägen teilweise örtlich getrennt. Das macht die Umsetzung der einzelnen Prozessschritte in einen fortlaufenden Prozess mit mehreren Stationen notwendig. Beim R2R-Prozess wird das Halbzeug von einem Coil durch den Abwickler in den Prozess eingebracht und anschließend mittels Infrarot-Heizstrahlern auf Prägetemperatur geheizt. Je nach Prozessführung kann das Halbzeug auf einem Trägermaterial transportiert werden oder es stellt die benötigte mechanische Stabilität selbst bereit. Während des Erwärmens darf lediglich die oberste Schicht der Folie auf Prägetemperatur gebracht werden, sodass die Restschicht die durch den Aufwickler aufgebrachte Zugspannung, die sog. Bahnspannung aufnehmen kann. Nachdem das Halbzeug vorgeheizt wurde, wird mit der Prägeeinheit die Prägekraft aufgebracht. Die strukturierten Walzen müssen sich für das thermische R2R-Verfahren bis in den  $\Delta T_e$  des Polymers temperieren lassen. Die Werkzeugwalzen der Prägeeinheit können ebenfalls zur Halbzeugkühlung verwendet werden. Möglich ist eine aktive Kühlung der Walzen. Ebenso kann die Prägeeinheit werkzeugseitig geheizt und gleichzeitig die Gegen-

walze zum Kühlen verwendet werden. Vor und nach dem Präge- oder Arbeitsspalt, dem Linienkontakt zwischen Werkzeug und Gegenwalze, sind Führungs- oder Umlenkrollen platziert, mit denen der Umschlingungswinkel des Materials um die Prägewalze eingestellt wird. Über den Umschlingungswinkel lässt sich der Wärmestrom in die Walze und in das Material zusätzlich regeln. Durch das Zusammenspiel aus Prägewalze und angepresster Gegenwalze wird der notwendige Prägedruck erzeugt. Auf der Prägewalze befindet sich das strukturierte Werkzeug als Negativ der abzuformenden Strukturen. Die Strukturierung des Werkzeugs kann auf verschiedene Weise geschehen (siehe Kapitel 5.1). Die Gegenwalze kann als unmodifizierte oder modifizierte (ummantelte) Stahlwalze ausgeführt werden, um die optimalen Eigenschaften bezüglich Wärmetransfer und Steifigkeit für den Prägeprozess mit unterschiedlichen Materialien und Halbzeugen zu bieten (siehe Kapitel 4.4). Für eine beidseitige Strukturierung der Halbzeugfolie kann die Gegenwalze ebenfalls als strukturierte Prägewalze ausgeführt sein. Die Entformkraft wird durch den Aufwickler bereitgestellt und die strukturierte Folie durch die tangential Zugkraft aus dem Werkzeug entformt. Um die Mikrostrukturen aus dem Werkzeug zu entformen und um die aufgebracht Zugspannungen aufnehmen zu können, muss die Folie nach dem Strukturieren wieder unter die  $T_g$  abgekühlt werden. Die mechanische Stabilität des Materials ist außerdem weiterhin notwendig, um die geprägten Strukturen nicht durch das Aufwickeln wieder zu zerstören oder die einzelnen Materiallagen zu verkleben.

## 3.2 Einfluss der Werkzeugform auf den R2R-Prozess

Die zylindrische Form des mikrostrukturierten Werkzeugs erlaubt bei nahtloser Strukturierung die großflächige Abformung von Mikrostrukturen. Die zylindrische Geometrie des Werkzeuges im R2R-Prozess ist allerdings auch der Grund für eine notwendige Neuentwicklung jedes Prozessschrittes für die Werkzeugfertigung, da alle Prozessschritte in der Mikrotechnik für die Herstellung planarer Werkzeuge ausgelegt sind. Von der neuen Geometrie beeinflusst sind alle Prozessschritte, von der Substratbelackung mit Photoresist, dem Softbake, der Belichtung des

Photoresists, der Galvanoformung, den möglichen Strukturgeometrien und Aspektverhältnisse sowie die auftretenden Kräfte beim Abformen der Strukturen, bis hin zur Qualität der abgeformten Strukturen.

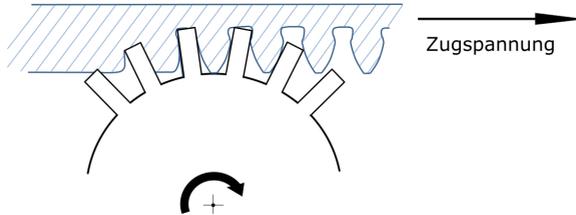


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Abformens von Strukturgeometrien quer zur Vorschubrichtung

Beispielhafte Abformung senkrechter Strukturen in Folienhalbzeug mit der R2R-Anlage. Die Abrollgeometrie entspricht prinzipiell der einer Zahnstange mit Evolventenverzahnung und einem Zahnrad mit Eingriffswinkel  $0^\circ$ . Bei der Abformung eines Werkzeuges mit senkrechten Seitenwänden ergeben sich demnach im Idealfall bei entsprechenden Geometrieverhältnissen abgeformte Strukturen mit Evolventenprofil und umgekehrt. [66]

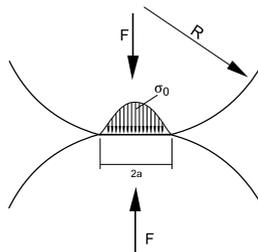
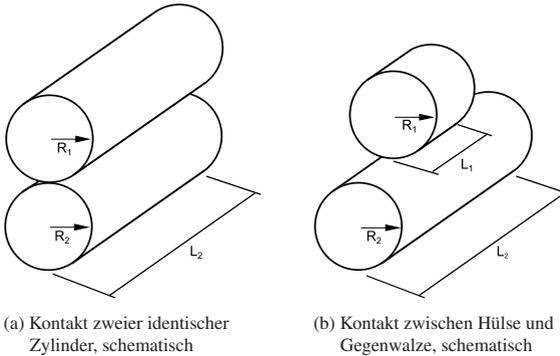
Mittels R2R ist die Abformung senkrechter Seitenwände quer zur Vorschubrichtung im Allgemeinen nicht möglich. Abbildung 3.2 zeigt schematisch eine mögliche Abformgeometrie quer zur Vorschubrichtung des Werkzeugs. Der Radius des Prägwerkzeuges beschränkt die Höhe der abformbaren, periodischen Strukturen quer zur Vorschubrichtung. Durch den Radius der Prägewalze kann der Fehler allerdings beeinflusst und auf die gewünschte Struktur angepasst werden. Die Auswirkungen einer Strukturdeformation auf die funktionellen Eigenschaften der Bauteile sind allerdings struktur- und halbzeugabhängig. Niedrigaspektige Strukturen sind in geringerem Maße betroffen als hochaspektige. Genauso werden flexible Materialien weniger stark beeinflusst als steife (siehe Kapitel 9). Auch das maximal realisierbare Aspektverhältnis wird bei der Abformung quer zur Vorschubrichtung vom Radius der Werkzeugwalze beeinflusst. Dabei gilt, dass durch größere Walzenradien die Deformation kleiner ausfällt, da der Entform-

winkel größer wird und näher an den  $90^\circ$  zum Substrat für eine ideal senkrechte Entformung von 2,5D Strukturen liegt.

### 3.3 Belastung der Werkzeuge - Hertzische Pressung

Beim klassischen Heißprägen werden zwei ebene Platten für die Abformung verwendet. Daraus ergibt sich eine konstante Flächenlast. Die Druckverteilung, welche sich bei einer kreisförmigen Bauteilgeometrie im weichen Polymer ausbildet, ist parabolisch, wobei der maximale Druck im Zentrum der Schmelze liegt [7]. Im R2R-Prozess ergibt sich durch die beiden zylinderförmigen Körper mit coaxial verlaufenden Drehachsen im Idealfall eine konstante Linienlast, welche die zur Abformung notwendigen Kräfte überträgt.

#### Kontakt zwischen zwei elastischen Körpern mit gekrümmten Oberflächen Sonderfall zweier Zylinder



(c) Darstellung der elastischen Deformation zweier Zylinder

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Belastungsfälle der R2R-Prägewalzen

Bei linienförmigen Berührungen zweier elastischer Körper treten Abplattungen an der Berührungszone auf (siehe Abbildung 3.3). Infolge der Normalkraft  $F$  entsteht eine Flächenpressung  $p$ . Die maximale Flächenpressung  $p_{max}$  berechnet sich dann wie folgt.

$$p_{max} = \sigma_{max} = \sigma_0 = \sqrt{\frac{FE}{2\pi RL(1-\nu^2)}} \quad (3.1)$$

wobei

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (3.2)$$

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}, \quad (3.3)$$

Im Fall zwei identischer Rollen mit den Radien  $R_1 = R_2$  gilt

$$R = \frac{1}{2} R_1 \quad (3.4)$$

Bestehen beide Rollen aus dem gleichen Material gilt für den Elastizitätsmodul  $E = E_1 = E_2$  und es folgt:

$$E = 2 \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \quad (3.5)$$

$$\text{Elastizitätsmodul } E_{Stahl} = 210000 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$$

Für die Querkontraktionszahl gilt

$$\nu = \nu_1 = \nu_2 \quad (3.6)$$

Dabei ist  $\nu = 0,3$  bzw. Querkontraktionszahl  $\nu = \frac{E}{2G} - 1$  mit Schubmodul  $G_{Stahl} = 81000 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$  [67]

$$F = \text{wirkende Normalkraft [N]}$$

Aus der Walzengeometrie ergeben sich folgende Abmessungen:

	Hülse	Walze
Länge	$L_1 = 100 \text{ mm}$	$L_2 = 300 \text{ mm}$
Radius	$R_1 = 75 \text{ mm}$	$R_2 = 75 \text{ mm}$

Durch die Eigenschaften realer Materialien ergibt sich eine Abflachung der Kontaktlinie zu einer Kontaktfläche mit der Breite  $2a$  und der Länge  $L$ .

$$a = \sqrt{\frac{8FR(1 - \nu^2)}{\pi EL}} \quad (3.7)$$

Für einen Vergleich der Prägekräfte sei an dieser Stelle eine Beispielrechnung angeführt. Angenommen wird die maximale Bearbeitungsbreite mittels strukturierter Stahlhülsen (siehe Kapitel 5) mit einer Bahnbreite von 100 mm. Verglichen werden die auftretenden Kräfte mit dem Herstellen ebenso breiter Bauteile mittels klassischem Heißprägen.

Die Maximalkraft am Prägekalander beträgt 18 kN pro Hydraulikzylinder. Daraus ergeben sich 36 kN Maximalkraft auf die zu prägende Bahnbreite von 100 mm. Auf der R2R-Anlage ergibt sich demnach ein maximaler Prägedruck von

$$p_{max} = 593,79 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$$

### **Druckberechnung für das klassische Heißprägen:**

Berechnet wird die Belastung für die Replikation einer Bauteilbreite, welche äquivalent zur Bahnbreite der R2R-Strukturierung ist. Für den maximalen Prägedruck folgt bei einer planaren Bauweise:

$$p_{max} = \frac{F}{A} \quad (3.8)$$

$F$  = wirkende Normalkraft [N]

$A$  = Prägefläche [ $\text{mm}^2$ ]

Im Vergleich ergibt sich mit einer Prägefläche von  $7854 \text{ mm}^2$  (mit  $D = 100 \text{ mm}$ ) (beispielhaft strukturierte Fläche auf einem 4" Wafer) beim Heißprägen eine Prägekraft von  $F \approx 4,6 \text{ MN}$ , welche auf der Heißprägemaschine äquivalent zu den verwendeten  $36 \text{ kN}$  auf dem R2R-Kalander ist. Der signifikante Unterschied in den auftretenden Kräften lässt den Schluss zu, dass der R2R-Prozess damit der deutlich effizientere für die großflächige Mikrostrukturierung ist. Durch die Zylindergeometrie des Abformwerkzeugs kann allerdings die Nachdruckphase beim R2R nicht aufgebracht werden, um die Schwindung oder elastische Komponente der Verformung zu begrenzen. Ungeachtet der Zykluszeit für die Abformung der gleichen Fläche sind die benötigten Kräfte aufgrund der Linienpressung im Prägespalt deutlich geringer.

So lassen sich bspw. Metallfolien unter hohem Druck deutlich unter  $T_m$  prägen (vergleiche Kapitel 8). Hierfür werden Werkzeuge benötigt, welche diesen Drücken standhalten.



## 4 Anlagentechnik des R2R-Replikationsprozesses

Durch die Kombination der Vorteile des kontinuierlichen UV-R2R-Nanoimprints mit Funktionseinheiten des klassischen Heißprägens sowie der Anpassung der Prozessparameter entstand das R2R-Verfahren zur Replikation von Mikrostrukturen. Das resultierende Verfahren erlaubt einen hohen Durchsatz von mikrostrukturierten Bauteilen. Die Nahtfreiheit des Werkzeugs (siehe Kapitel 5) erlaubt außerdem die Strukturierung großer Flächen ohne Unterbrechung. Die neu entwickelte Prozessführung, insbesondere die Heizung des Halbzeuges sowie die Aufbringung des notwendigen Prägedrucks, ermöglicht eine kontinuierliche Strukturierung einer Vielzahl verschiedener Materialien mit dem R2R-Verfahren. Weiter erlaubt die Nutzung des Hülsenkonzeptes für die Werkzeuge (siehe Kapitel 5.1 und Kapitel 5.3.5) kurze Rüstzeiten beim Wechsel der Werkzeuge sowie ein einfaches Handling während des Werkzeugherstellungsprozesses. Durch den offenen und flexiblen Anlagenaufbau kann der Prozess schnell und einfach an neue Anforderungen angepasst werden.

Im folgenden Kapitel werden die notwendigen Anpassungen an die am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) vorhandene Anlagentechnik detailliert dargestellt. Abbildung 4.1 zeigt dazu die R2R-Prägeanlage zu Beginn der Arbeit.

### 4.1 Anlagenaufbau

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau einer R2R-Prägeanlage. Die im Replikationslabor des IMT aufgebaute Prägeanlage für coilbasierte Halbzeuge ist



Abbildung 4.1: Laborkalender am IMT als Kernelement der R2R-Prägeanlage

in Abbildung 4.2 dargestellt. Der gesamte Aufbau zur kontinuierlichen Mikroreplikation auf coilbasierten Folien besteht aus der Prägeinheit, der Steuereinheit sowie dem Auf- und Abwickler für Halbzeuge. In der Prägeinheit, einem modifizierten Laborkalender (Comerio Ercole S.p.A., (I)) (Spezifikationen siehe Tabelle 4.1), wird die Prägekraft  $F_P$  über Hydraulikzylinder aufgebracht. Die Maximalkraft bei Nutzung einer Werkzeugbreite von 100 mm beträgt  $360 \frac{\text{N}}{\text{mm}}$ . Die Einheit kann kraftgeregelt oder über die Regelung des Prägespaltes zwischen den Walzen gesteuert werden.

Tabelle 4.1: Spezifikation des R2R-Prägekalenders am IMT

Max. Prägewalzenbreite	300 mm
Walzendurchmesser	150 mm
Max. Prägekraft $F_P$	$120 \frac{\text{N}}{\text{mm}}$
Bahngeschwindigkeit $v_{\text{Bahn}}$	$2,2 \frac{\text{m}}{\text{min}} - 39 \frac{\text{m}}{\text{min}}$
Walzentemperatur Werkzeugwalzentemperatur ( $T_{\text{Roll}}$ )	$25^\circ\text{C} - 260^\circ\text{C}$

Um die Temperatur der Walzen während des Prägevorgangs zu regeln, werden Hohlwalzen verwendet, diese sind mit einem Temperieröl gefüllt, welches mittels einer elektrischen Heizpatrone erwärmt werden kann. Zur Erweiterung des bearbeitbaren Materialspektrums wurde vor den Prägekalander eine IR-Vorheizeinheit zur Erwärmung der Oberfläche des Halbzeugs in den Aufbau integriert.

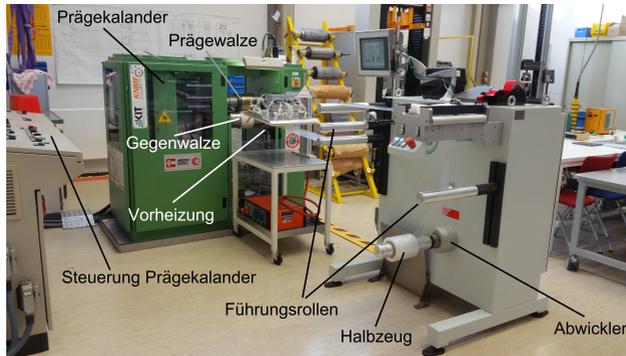


Abbildung 4.2: R2R-Anlage am IMT

Der Prägekalander stellt die zentrale Funktionseinheit zur Strukturierung dar. Das verwendete mikrostrukturierte Werkzeug bildet mit der Gegenwalze den Prägespalt. In diesem wird das Halbzeug, welches über den Abwickler in den Replikationsprozess eingebracht wird, strukturiert. Zwischen Abwickler und Prägeeinheit wird die Folie über die IR-Strahler, der Vorheizung, aufgeheizt. Hinter der Präge- und Kräfteinheit wird die Folie vom Aufwickler entformt und auf einen Kern gewickelt.

Die Vorheizung erlaubt die Bearbeitung von Materialien, deren Prägetemperatur über der maximalen Werkzeugwalzentemperatur ( $T_{Roll}$ ) liegt. Weiterhin erlaubt die Vorheizung, die Präge- und Gegenwalzen zur Kühlung einzusetzen, sodass der Prägeprozess variiert werden kann und das Materialspektrum dadurch zusätzlich erweitert wird. In den Kalandern können Umlenkrollen eingebaut werden, womit der Umschlingungswinkel um die Prägewalze einstellbar wird.

Die Prägeeinheit ist mit einem externen Auf- und Abwicklersystem der Firma Spilker GmbH (D) verbunden, um das coilbasierte Halbzeug in den Prozess einzubringen, die Entformkraft aufzubringen und das Folienmaterial zu handhaben.

Zusätzlich ist die Strukturierung von kleineren, einzelnen Halbzeuggbögen durch manuelles Einführen in den Prägespalt möglich.

## 4.2 Vorheizung

Durch die hohe Flexibilität des Prozesses können viele verschiedene Materialien bearbeitet werden. Sowohl das Prägwerkzeug als auch das zu verarbeitende Halbzeug können schnell und problemlos gewechselt werden. Da die benötigte Energie, um das verwendete Polymer bis in Erweichungstemperaturbereich  $\Delta T_e$  aufzuheizen, je nach Bahngeschwindigkeit nicht durch den bloßen Kontakt mit der Prägwalze im Prägespalt übertragen werden kann, wurde eine IR-Vorheizung vor dem Prägekalander installiert. Durch die vorgeschaltete IR-Vorheizung kann eine breitere Vielfalt an Halbzeugen verarbeitet werden (siehe Kapitel 6, 8, 9). Die installierte IR-Vorheizung hat eine Leistung von 7,2 kW, die auf einer Strecke von 50 cm über die Bahnbreite von 30 cm arbeitet und das Halbzeug auf die Vorheiztemperatur ( $T_{Pre}$ ) erwärmt. Die verwendeten Hohlkeramik-Infrarotstrahler SFEH der Firma Niggeloh (D) zeigen ein breites Emmisionsspektrum, wodurch die Vorheizung einer Vielzahl verschiedener Materialien mit unterschiedlichem Absorptionsverhalten ermöglicht wird. Das emittierte Spektrum des Infrarotstrahlers hat sein spektrales Leistungsdichtemaximum bei ca. 4  $\mu\text{m}$  Wellenlänge (155 W/ $\mu\text{m}$ ) (siehe Abbildung 4.3) [69]. Dabei erwärmen sich die Heizelemente auf bis zu 750 °C. Die Vorheizung der Halbzeugmaterialien basiert auf der Absorption der Strahlungsenergie auf dem Weg durch das Material (siehe Abbildung 4.4).

Der zum Prägen notwendige Energieeintrag wird teilweise von der Vorheizung und teilweise von der Prägwalze geleistet. Durch diese Aufteilung kann die Stabilität der Folie für die Entformung sowie für die Auf- und Abwicklung gewährleistet werden. Über beide Einheiten kann die Energie in das zu prägende Folienhalbzeug eingebracht werden. Dabei ist die Energieabsorption des Materials durch die IR-Strahlung sowie die Wärmeübertragung durch den Kontakt mit der Prägwalze zu berücksichtigen. Die Bahngeschwindigkeit und die Heizzeit sind

somit voneinander und zusätzlich von dem zu prägenden Material abhängig. Die Wärmeleitung durch den Kontakt mit der Prägewalze kann durch den Umschlingungswinkel, welcher durch die Positionierung der Führungsrolle eingestellt wird, angepasst werden. Um die Temperierung des Halbzeuges weiter auf die jeweiligen Materialien anzupassen und spezielle Temperaturführungen und komplexere Prozesssteuerung zu ermöglichen, können zusätzliche separat temperierbare Walzen in den Prozess eingebaut werden.

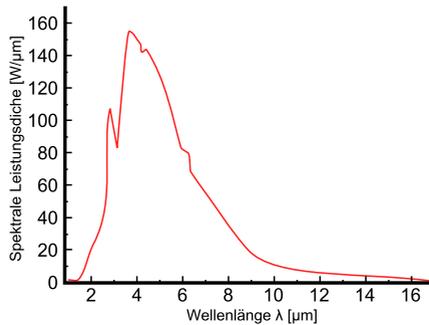


Abbildung 4.3: Spektrum der vom IR-Strahler (Vorheizung) emittierten Strahlung

Die verwendeten IR-Strahler haben ihr spektrales Leistungsdichtemaximum von  $155 \text{ W}/\mu\text{m}$  bei einer Wellenlänge von  $4 \mu\text{m}$ . Die emittierte Schwarzkörperstrahlung der IR-Strahler ermöglicht die Vorheizung verschiedener Materialien mit unterschiedlichem Absorptionsverhalten. Nach [69]

Die Leistung der Vorheizung muss je nach Eindringtiefe in das Material und der Absorption der Strahlung auf den jeweils verwendeten Werkstoff angepasst werden.

Die Strahlungsenergie der IR-Vorheizung wird beim Durchdringen des Folienmaterials umgewandelt. Die eingebrachte Energie führt zu einer Temperaturerhöhung. Die Strahlungsintensität  $I$  wird auf dem Weg  $dx$  durch das Material abgeschwächt:

$$dI = -\alpha I dx \quad (4.1)$$

Dabei ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  eine Materialkonstante, welche von der Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung abhängt.

Durch Integration ergibt sich der Intensitätsverlust in einer größeren Schichtdicke  $x$  nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz [70]:

$$I_x = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.2)$$

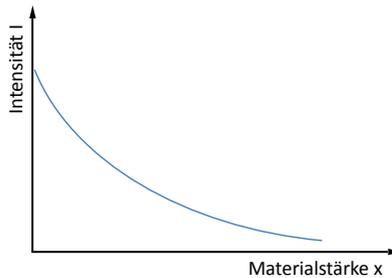


Abbildung 4.4: Resultierende Intensitätsverteilung innerhalb eines Materials mit der Materialstärke  $x$  nach dem Absorptionsgesetz (nach [70])

Der Intensitätsverlust der Strahlung (siehe Abbildung 4.4) ist an der Materialoberfläche am stärksten. Daraus resultiert hier auch der größte Temperaturanstieg im Material. Dieses Verhalten ist von Vorteil für die Erwärmung des Folienhalbzeugs im R2R-Prägeprozess. Die Folie muss eine gewisse Zugkraft aufnehmen können, um gespannt zu bleiben und so in gleichmäßigem Abstand unter der Vorheizung hindurchzulaufen. Weiterhin muss sie die Entformkraft aufnehmen können, welche durch den Aufwickler aufgebracht wird, ohne zu reißen. Hierfür ist es von Vorteil, wenn die Folie nur in der obersten Schicht auf Prägetemperatur erwärmt wird und der Rest der Foliendicke als Trägermaterial dient, sodass die Verwendung einer zweiten Trägerfolie vermieden werden kann.

### 4.3 Einflussfaktoren auf den R2R-Prägeprozess

Die Prozessparameter und deren Einfluss auf die Qualität der Abformung der Mikrostruktur des klassischen ebenen Heißprägen sind den Einflüssen beim R2R-Prägen in Tabelle 4.2 gegenübergestellt.

Neben den Maschinen- und prozessinternen Parametern hat außerdem das verwendete Halbzeug einen großen Einfluss auf den Prägeprozess. Gegebenenfalls enthaltene Additive wie UV-Stabilisatoren oder Flussmittel sowie der Wassergehalt wirken sich auf das Prägeergebnis aus. Des Weiteren beeinflussen die Oberflächenbeschaffenheit und die Strukturqualität des Werkzeugs die Prägequalität. Weitere nicht regelbare Einflüsse ergeben sich aus den Materialeigenschaften der Werkzeuge (z.B. der Wärmeleitfähigkeit) sowie der Gesamtsteifigkeit der Heißpräganlage [27].

Durch die unterschiedliche Charakteristik des diskontinuierlichen Heißprägeprozesses und des R2R-Prägeprozesses unterscheiden sich die Einflussparameter bzw. deren Einfluss. Die Werkzeugqualität ist für beide Prozesse gleichermaßen entscheidend. Die Prägetemperatur darf beim R2R-Prägen nicht dazu führen, dass die Halbzeuggbahn durchgewärmt wird und so z.B. durch die Zugspannung beim Entformen reißt. Beim Heißprägen wird das Material hingegen auf eine Prägetemperatur  $\geq T_g$  gebracht. Auch die Prägekräfte unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Prägeflächen (siehe Kapitel 3.3) als auch hinsichtlich der unterschiedlichen Prägetemperaturen wesentlich. Durch die kontinuierliche Prozesscharakteristik ist die Prägegeschwindigkeit für das R2R-Prägen deutlich höher als beim klassischen Heißprägen. Ebenso kann beim R2R-Prägen keine Haltezeit oder Nachdruckzeit genutzt werden. Dies ergibt sich aus der zylindrischen Werkzeuggeometrie ebenso wie die Entformgeschwindigkeit, die beim R2R-Prägen gleich der Prägegeschwindigkeit ist. Das bedeutet, dass beide an Vorheizung und Abkühlgeschwindigkeit vor und nach dem Prägevorgang angepasst werden müssen.

Zusätzlich ergeben sich durch die unterschiedlichen Anlagenaufbauten teilweise unterschiedliche bzw. weitere Einflussparameter. In Tabelle 4.2 werden diese gegenübergestellt.

Tabelle 4.2: Einflussparameter auf den Prozess und das Prägeergebnis beim Heißprägen und der R2R-Replikation

<b>Klassisches Heißprägen</b>	<b>R2R-Replikation</b>
Werkzeugqualität	Werkzeugqualität
Prägetemperatur	Prägetemperatur
Prägekraft	Prägekraft
Prägegeschwindigkeit	Bahngeschwindigkeit
Nachdruckzeit/Haltezeit	
Entformtemperatur	Entformtemperatur
Entformgeschwindigkeit	$\propto$ Bahngeschwindigkeit
Gasdruck in der Prägekammer	Gasdruck der Laborumgebung
	Strukturausrichtung/Werkzeugform
	Umschlingungswinkel Werkzeug/Halbzeug
	Bahnspannung/Zugrichtung
	Materialverhalten der Gegenwalze

Der Walzendurchmesser beeinflusst das maximal mögliche Aspektverhältnis periodischer Strukturen. Der Entformwinkel bestimmt geometrisch die maximale, entformbare Strukturhöhe. Die Werkzeugqualität spielt wie beim klassischen Heißprägen eine wichtige Rolle beim Entformen der Strukturen. Beim Abformen von Mikrostrukturen mittels R2R-Prozess wird die notwendige Entformkraft nicht senkrecht, sondern tangential durch die Zugkraft des Aufwicklers aufgebracht. Dabei ergibt sich eine geringere nutzbare Normalkraft zum Entformen im Vergleich zum klassischen Heißprägen. Weiterhin beschränken die Materialeigenschaften des Folienmaterials bei der verwendeten Entformtemperatur die Entformkraft. Durch eine Strukturausrichtung in Umfangsrichtung auf der Werkzeugwalze kann das Aspektverhältnis im Vergleich zu achsial ausgerichteten Strukturen erhöht werden. Beim klassischen Heißprägen wird das gesamte Werkzeug auf Präge-

temperatur aufgeheizt und anschließend abgekühlt, um das Bauteil entformen zu können. Somit hängen die Zykluszeiten direkt von dem verwendeten Material und der Prägetemperatur ab. Im R2R-Replikationprozess kann das Halbzeug vorgeheizt und direkt durch ein wärmeres oder kälteres Werkzeug strukturiert werden. Durch die kurze Berührungszeit des Werkzeuges mit dem Halbzeug ist es notwendig, schon vor dem Prägevorgang die Folie aufzuwärmen. Ob das Werkzeug zur Erwärmung auf Prägetemperatur oder bereits zum Abkühlen für einen sichereren Entformvorgang verwendet werden muss, hängt von Material und Foliendicke ab. Je dicker die Folie, umso stärker ist die Schichtdicke, welche die Zugkräfte des Abwickelns und Aufwickelns aufnehmen kann. Zur Strukturierung muss je nach Wärmeeindringzahl idealerweise nur eine Schichtdicke vergleichbar der Strukturhöhe auf Prägetemperatur gebracht werden. Die Vorheizung hat großen Einfluss auf die Bahngeschwindigkeit, da diese an die Wärmeeindringgeschwindigkeit angepasst werden muss, um mit der Vorheizung die zu strukturierende Schicht auf Umformtemperatur erwärmen zu können. Je langsamer die Folie unter der Vorheizung hindurchgeführt wird, desto tiefer dringt die Energie in die Folie ein. Die Prägekraft wird beim R2R über eine Linienlast übertragen. Dies erlaubt eine Strukturierung mit reduzierter Kraft im Vergleich zum Heißprägen. Das Material der Gegenwalze hat über den Elastizitätsmodul und die Oberflächenbeschaffenheit (siehe Kapitel 3.3) Einfluss auf den anliegenden Prägedruck. Je weicher die verwendete Gegenwalze, desto breiter ergibt sich die Linie zur Kraftübertragung und damit sinkt der Prägedruck.

Die Entformtemperatur hängt von der Werkzeugtemperatur, der Temperatur des Materials nach der Vorheizung und der Raumtemperatur ab. Sollte die Temperatur durch das Werkzeug oder die Umgebungsluft nicht auf Entformtemperatur gesenkt werden können, ist es möglich, am Ausgang des Prägespaltes eine Schlitzdüse für temperiertes Gas anzubringen, wodurch das Material zusätzlich abgekühlt werden kann.

Der R2R-Prägeprozess kann aufgrund der Anlagengröße nicht ohne Weiteres im Vakuum stattfinden. Aus diesem Grund ist das Abformen von Mikrokavitäten in ein Folienhalbzeug nicht ohne Weiteres möglich. Wie beim diskontinuierlichen

Heißprägen würde das weiche Polymer die Kavitäten während des Prägevorgangs dicht verschließen und das eingeschlossene Gas würde eine vollständige Füllung der Kavität verhindern. Hier ist beim R2R-Prozess jedoch die Abformgeometrie hilfreich. Sofern die Strukturen nicht deutlich kleiner als die Prägekontaktlinie sind, wird die Kavität am vorderen Ende wieder geöffnet, bevor das Ende der Struktur durch das Polymer verschlossen wird.

## 4.4 Handlingsystem

### Gegenwalze

Über die Gegenwalze (siehe Abbildung 3.1) und die feste Prägewalze wird der notwendige Prägedruck aufgebaut. Die Prägewalze ist mit dem mikrostrukturierten Werkzeug bestückt. Die Gegenwalze besteht, um die Prägekräfte aufnehmen zu können aus gehärtetem Stahl und wird, abhängig vom zu prägenden Material, mit unterschiedlichen Ummantelungen versehen. Das ideale Prägeergebnis entsteht durch das passende Zusammenspiel der Prozesstemperatur, der Prägegeschwindigkeit, der Materialspannung und der notwendigen Unterstützung durch die Gegenwalze während des Prägens. Je nach Halbzeugmaterial, zu prägenden Strukturen sowie Werkzeugmaterial gilt es, die passende Gegenwalze zu nutzen bzw. die Gegenwalze entsprechend anzupassen, zu beziehen oder zu beschichten. In der vorliegenden Arbeit wurden blanke Stahlwalzen (1.2842, 90MnCrV8, gehärtet) sowie mittels gießbarem Silikonpolymer (Elastosil® M4601 A+B; 9:1, Wacker Chemie, (D)) beschichtete und mit Filz bezogene Walzen als Gegenwalzen für die Replikation (Strukturierung von Vliesstoffen, siehe Kapitel 9) verwendet. Die Stahlwalze bietet einen guten Wärmeübergang in das zu prägende Material, ist allerdings aufgrund der Materialsteifigkeit des Stahls nicht für alle Arten von mikrostrukturierten Werkzeugen und Halbzeugen geeignet, da die Gefahr der Zerstörung der Strukturen durch die Gegenwalze besteht. Diese Gefahr kann teilweise durch eine Reduzierung der Prägekraft sowie durch die Verwendung einer beschichteten Gegenwalze verringert werden. In der vorliegenden Arbeit

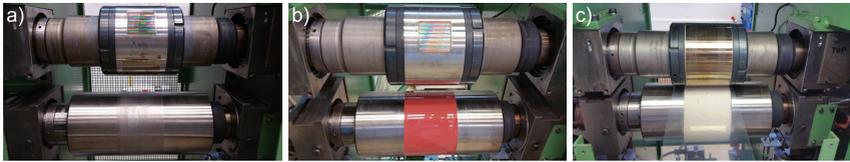


Abbildung 4.5: Gegenwalzen (jeweils unten) für unterschiedliche Anwendungen und Prägeergebnisse

- a) Die Gegenwalze aus Stahl bietet den besten Wärmeübergang in das zu prägende Material und ermöglicht durch die Steifigkeit das Prägen von beispielsweise Metallfolien oder Glassomer.
- b) Die mit Silikon beschichtete Gegenwalze bietet eine elastische Oberfläche und einen geringeren Wärmeübergang im Vergleich zur Stahlwalze.
- c) Die mit Filz bezogene Gegenwalze verteilt die Prägekraft durch sein elastisches Materialverhalten und ist ideal zum Prägen von thermoplastischem Vliesstoff geeignet.

wurde die Stahlwalze für die Abformung in thermoplastische Folienhalbzeuge sowie Metallfolien und Glas (vergleiche Kapitel 6 und Kapitel 8) verwendet.

Die silikonbeschichtete Walze sowie die mit Filz bezogene Walze werden für die Abformung von Mikrostrukturen in thermoplastische Vliesstoffe verwendet, mit dem Ziel, die einzelnen Fasern im Prägeprozess nicht zu zerstören (siehe Kapitel 9).

### **Auf- und Abwickler**

Durch die Prägeeinheit wird die Prägegeschwindigkeit im Anlagenaufbau vorgegeben und die Auf- und Abwickler sorgen durch die aufgebrachtten Bahnspannungen, je nach Halbzeug, für eine sichere Prozessführung. Durch die Bahnspannung vor der Prägeeinheit wird ein konstanter Abstand der Halbzeugbahn von den IR-Strahlern der Vorheizung sichergestellt. Eine Bahnkantensteuerung ermöglicht die präzise Führung der Halbzeugbahn in die Vorheizung und die Prägeeinheit. Der Aufwickler nach der Prägeeinheit stellt die zum Entformen der Folie aus dem Prägwerkzeug notwendige Zugspannung sicher. Die Bahnspannung kann zwischen 4 N und 100 N eingestellt werden.

## 4.5 Résumé zum R2R-Prägebau

Für die kontinuierliche Replikation von Mikrostrukturen wurde eine kompakte und modular aufgebaute Anlage konzipiert und aufgebaut (siehe Abbildung 4.2). Beim Aufbau der Anlage wurde auf eine offene Bauweise im Sinne einfacher Modifizierbarkeit Wert gelegt. Die Anlage besteht aus einem Prägekalender mit Auf- und Abwickler für die verwendeten Halbzeuge. Neben den heizbaren Walzen wurde eine IR-Vorheizung installiert, um in einem größeren Temperaturbereich strukturieren zu können bzw. den Prägeprozess bspw. mittels Vorheizung und kalten Walzen an die Prägeparameter des jeweiligen zu prägenden Materials anpassen zu können. Außerdem wurden verschieden beschichtete Gegenwalzen für die Verarbeitung unterschiedlicher Materialien untersucht. Die Spezifikation der vollständigen R2R-Prägeanlage ist in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Spezifikation der am IMT aufgebauten R2R-Anlage

Max. Prägewalzenbreite	300 mm
Walzendurchmesser	150 mm
Vorheiztemperatur $T_{Pre}$	25 °C - 750 °C
Bahngeschwindigkeit $v_{Bahn}$	2,2 $\frac{m}{min}$ - 39 $\frac{m}{min}$
Walzentemperatur $T_{Roll}$	25 °C - 260 °C
Max. Prägekraft $F_P$	120 $\frac{N}{mm}$
Mögliche Gegenwalzen	Stahl, Elastomer-, Filzbeschichtung
Bahnspannung	4 N - 100 N
Replizierbare Strukturdimensionen	gezeigt: 1 $\mu m$ - 900 $\mu m$
Replizierbares Aspektverhältnis	gezeigt: $\leq 1$

Die R2R-Anlage ermöglicht so die Forschung und Entwicklung auf einer kompakten Plattform, um die Lücken zwischen Laborforschung, Pilotproduktion und den anschließenden vollständigen Produktionsprozessen für die großflächige Mikrostrukturierung zu schließen.

## 5 Werkzeugherstellung für die R2R-Mikroreplikation

Die Nutzung des R2R-Mikroreplikationsprozesses ergibt nur in der Kombination mit nahtfrei strukturierten Werkzeugen einen optimalen industrietauglichen Prozess für die Mikrostrukturierung großflächiger Bauteile. Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung einer Prozesskette für die Herstellung nahtfrei strukturierter R2R-Werkzeuge aufgezeigt und die einzelnen Prozessschritte erläutert.

Abformwerkzeuge für die Mikrostrukturtechnik werden üblicherweise mittels lithographischer Verfahren in Kombination mit Ätz- oder Galvanoformungsprozessen hergestellt. Diese sind in der Mikrotechnik etabliert und ermöglichen die benötigte Präzision für die Herstellung der Werkzeugmaster mit Strukturen  $< 10 \mu\text{m}$ . Mechanische Bearbeitungsmethoden liefern nicht die geforderte Qualität hinsichtlich Seitenwandrauigkeiten, Profiltreue und Oberflächengüte, wodurch Entformkräfte erhöht werden und Schäden an den replizierten Mikrostrukturen auftreten können. (siehe Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Typische Seitenwandrauigkeiten verschiedener Fertigungsmethoden im Vergleich (nach [71])

LIGA-Werkzeug	$R_a = 10 \text{ nm} - 40 \text{ nm}$
Mikroerodieren	$R_a = 100 \text{ nm} - 200 \text{ nm}$
Mikrozerspanen	$R_a = 200 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$

Vom klassischen thermischen Heißprägen sind verschiedene Werkzeuge bekannt. Strukturierte Nickelbleche mit einer Dicke  $< 0,5 \text{ mm}$  werden als Nickelshims bezeichnet, wohingegen Werkzeuge mit einer Dicke  $> 1 \text{ mm}$  als Formeinsätze

bezeichnet werden. Aufgrund ihrer Dicke und der mechanischen Eigenschaften von Nickel ist es möglich, die Shims zu biegen. Dies ist der Ausgangspunkt für die Werkzeugherstellung für die R2R-Replikation. Durch klassische Mikrostrukturierungsprozesse hergestellte, eben strukturierte Nickelbleche, welche auf die Prägwalze gebogen werden, sind in Kapitel 5.2.1 und Abbildung 5.5 dargestellt. Davon ausgehend wurden strukturierte Stahlshims als Werkzeuge entwickelt, die ebenfalls um die Prägwalze gebogen werden können. Diese Werkzeuge wurden mittels klassischer Mikrostrukturierungsprozesse hergestellt, weshalb sich nach dem Umbiegen auf die Walze auf dem Umfang mindestens eine bzw. mehrere Nähte ergeben. Um die großflächige Mikroreplikation zu ermöglichen, wurde darauf aufbauend eine Prozesskette zur Herstellung nahtlos strukturierter Stahlhülsen für die R2R-Mikroreplikation entwickelt und getestet.

Die strukturierten Werkzeuge lassen sich in drei Arten unterteilen (Abbildung 5.1):

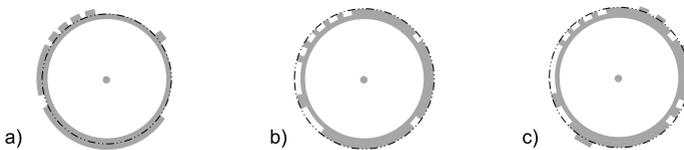


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Werkzeugarten.

- a) Positive Werkzeuge, welche so benannt sind, da deren Strukturbereiche erhaben gegenüber dem Werkzeugsubstratmaterial sind
- b) Negative Werkzeuge, bei denen die Strukturbereiche aus Kavitäten im Werkzeugsubstratmaterial bestehen
- c) Kombinierte Werkzeuge, deren Strukturbereich sowohl durch ein Vorhandensein von erhabenen Bereichen als auch durch das Vorhandensein von Kavitäten bestimmt ist

Durch die Wahl der Werkzeugart wird zugleich eine Entscheidung zur Bearbeitung des Halbzeugs getroffen. Während bei Verwendung eines positiven Werkzeugs die Fließweglänge des Materials beim Umformen verhältnismäßig gering ausfällt, ist sie bei Verwendung eines negativen Werkzeugs ungleich höher, da der Werkstoff auf einer größeren Kontaktfläche fließen muss, um die Kavitäten zu füllen. Die Abformung der Mikrostrukturen auf großen Flächen ist nicht nur durch die auftretenden Kräfte (siehe Kapitel 3.3) beschränkt, sondern auch durch die Größe der herstellbaren Werkzeuge.

## 5.1 Herstellung mikrostrukturierter Werkzeuge

Für Strukturen mit Größen über  $10\ \mu\text{m}$  sind typischerweise Fräsen, Funkenerodieren (EDM) (Engl. Electrical Discharge Machining) [72, 73] oder Strukturieren mittels Femtosekundenlaser [22] bevorzugte Methoden. Diese sind bei abnehmender Strukturgröße jedoch physikalisch begrenzt, insbesondere wenn eine hohe Qualität definierter Profile, wie beispielsweise 2,5D-Strukturen mit senkrechten Seitenwänden und orthogonalem Strukturgrund, gefordert ist. Der Prozess der anodischen Oxidation erzeugt zufällig verteilte Strukturen bis in den Nanobereich direkt auf Metalloberflächen [74–76].

Aus dem Bereich der Drucktechnik ist die Strukturierung von Tiefdruckwalzen mit Tintennäpfchen bekannt. Abbildung 5.2 zeigt die typischen Profile der Tintennäpfchen, welche mittels verschiedener Herstellungsverfahren erzeugt werden.

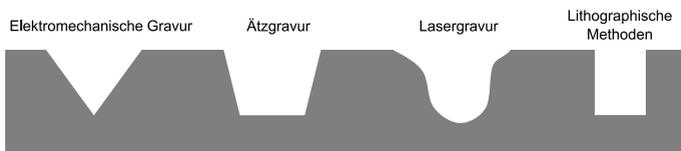


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Profile verschiedener Strukturierungstechniken (ergänzt nach Stahl, 2013 [60])

Für Strukturgrößen unter  $10\ \mu\text{m}$  mit präzisen Profilen oder für Nanostrukturen sind typischerweise lithographische Prozesse erforderlich. Allgemein kann der Lithographieprozess mittels verschiedener Licht- oder Energiequellen, wie Röntgenlicht, Laserlicht, UV-Licht oder mittels Elektronenstrahl durchgeführt werden [7]. Diese Strukturierungsverfahren sind allerdings in verschiedener Hinsicht nur bedingt für die R2R-Werkzeugherstellung geeignet. Meist optimiert für die Strukturierung ebener Substrate, weisen sie Einschränkungen für die praktische Umsetzung auf gekrümmten Oberflächen auf. Einschränkungen sind unter anderem in der maximal strukturierbaren Fläche bzw. maximal möglichen Aufnahme, der möglichen Auflösung und dem möglichen Aspektverhältnis vorhanden.

## 5.2 Werkzeugkonzepte für den R2R-Prozess

Zwei Ansätze stehen für die R2R-Mikroreplikation mit Strukturgrößen  $< 15\ \mu\text{m}$  zur Verfügung:

- Strukturierung eines, durch UV-Strahlung aushärtenden Polymers auf einer Trägerfolie unter Verwendung einer elastomeren Form als ebener Stempel oder Hülse [56, 65, 77, 78], typischerweise aus Polydimethylsiloxan (PDMS) [79–81]
- Strukturierung eines thermoplastischen Polymers unter Verwendung eines mikrostrukturierten Shims, der um eine Rolle gewickelt ist [6, 82–86]

Bei beiden Konzepten kann die Montage von Formwerkzeugen in zwei Kategorien unterteilt werden.

Erstens, die Fixierung von Stempeln oder Shims, welche um eine Rolle gewickelt werden. Diese Shims werden im Allgemeinen mittels klassischer lithographischer Verfahren und nachfolgender elektrochemischer Abscheidung aus Nickel hergestellt (siehe Kapitel 5.2.1).

Die zweite Kategorie für die Konzepte der Fixierung von strukturierten Werkzeugen ist die Verwendung von sog. Sleeves, die eine nahtlose Replikation ermögli-

chen. Sleeves sind Hülsen, welche auf eine Trägerwalze gespannt werden (siehe Kapitel 5.2.2).

Die Strukturierungsmethoden für Hülsen oder Walzen werden abhängig von der Strukturgröße und der erforderlichen Qualität gewählt. Die Qualität der Strukturen beeinflusst maßgeblich die Qualität der Abformung und damit die Funktion des Bauteils bzw. der Struktur. Je besser die Replikation, desto besser die Funktion des Bauteils. Die Replikationsqualität setzt sich aus der Formfüllung des Werkzeuges und der gelungenen Entformung aus dem Werkzeug zusammen. Nur eine hohe Werkzeugqualität erlaubt eine zerstörungsfreie Entformung der Bauteile. Bei der R2R-Replikation ergibt sich zusätzlich die Einschränkung des Aspektverhältnisses durch die Kinematik aufgrund der Entformgeometrie (siehe Kapitel 3.2).

### **5.2.1 Shims - Mikrostrukturierte Bleche für die R2R-Replikation**

Lithographische Methoden sind in der Mikrostrukturtechnik gängige Methoden zur Strukturierung von Resisten und der anschließenden Weiterverarbeitung zu Bauteilen oder Mastern für die Werkzeugherstellung. Diese Werkzeuge werden dann für die Replikation der Mikrostrukturen durch Heißprägen oder Spritzgießen verwendet [20].

Mit dem Prinzip der vollflächigen galvanischen Abscheidung wird ein Nickelshim hergestellt. Dieser Prozess stellt den Standard zur Werkzeugherstellung in der Mikrotechnik dar. Die Struktur des Shims bildet das Negativ des mikrostrukturierten Resists ab.

Zur Herstellung eines Shims wird ein Substrat (Siliziumwafer) mit Photoresist beschichtet. Der Resist wird anschließend mittels lithographischer Methoden strukturiert. Ein so erzeugter Master kann durch Galvanoformung [87] direkt, oder unter Verwendung des Resists als Ätzmaske [12, 88] mit anschließender Galvanoformung, in ein Metallwerkzeug überführt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Vielfalt der verwendbaren Materialien, wie bspw. Nickel und seinen Legierungen [89, 90], um die Materialeigenschaften wie Steifigkeit, Duktilität oder Temperaturbeständigkeit auf die Anforderungen des zu strukturierenden Ma-

Vollflächige galvanische Abscheidung

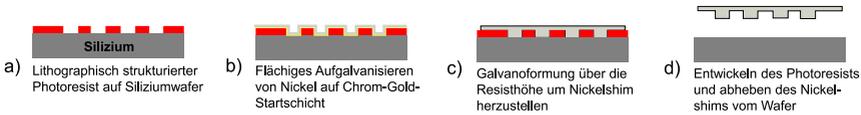


Abbildung 5.3: Schema der vollflächigen galvanischen Abscheidung

Bei der vollflächigen galvanischen Abscheidung muss der Siliziumwafer sowie der Resist nach der Strukturierung mit einer leitfähigen Schicht versehen werden, sodass der Prozess der Galvanoformung gestartet werden kann. Die Strukturen werden dabei von der Nickelabscheidung überwachsen. Dadurch ergibt sich der Nickelshim. Nach dem Abheben vom Wafer kann dieser zur Replikation verwendet werden.

terials abzustimmen. Diese Kombination aus Lithographie und Galvanoformung bzw. Ätzmethoden ist vorrangig für flache und ebene Oberflächen entwickelt. Insbesondere im Wafer-Maßstab stellt der LIGA-Prozess einen Standardprozess in der Mikrotechnik [89, 91] dar. Beim vollflächigen galvanischen Abscheiden (siehe Abbildung 5.3) muss der als Substrat verwendete Siliziumwafer sowie der Resist nach der Strukturierung mit einer leitfähigen Schicht, z.B. Chrom-Gold bedampft werden, sodass die notwendige Leitfähigkeit hergestellt wird und der Prozess der Galvanoformung gestartet werden kann. Die Resiststrukturen werden dabei von der Nickelabscheidung überwachsen, bis ein mehrere hundert  $\mu\text{m}$  dickes Nickelblech entsteht. Ein Überwachsen der Strukturen ist notwendig, um eine entsprechende Schichtdicke zu gewährleisten, sodass der Shim die Kräfte während des Prägevorgangs ohne Beschädigung aufnehmen kann. Im Anschluss an die Galvanoformung muss der Nickelshim vom Wafer abgehoben werden. Durch die begrenzte Abscheiderate bei der chemischen Abscheidung des Nickels ergibt sich für die Herstellung der Nickelshims mittels vollflächiger galvanischer Abscheidung typischerweise eine Badzeit von mehreren Tagen.

Nickelshims sind  $< 0,5$  mm dick und können so bspw. um eine magnetische Trägerrolle gewickelt werden oder mechanisch auf dieser gespannt werden (siehe Abbildung 5.5) [92, 93]. Hierdurch entstehen typischerweise Nähte, jedoch bietet die Verwendung von Shims den Vorteil, dass mehrere Werkzeuge auf einer Rolle angeordnet werden können (siehe Abbildung 5.5). Die Anzahl und Größe der

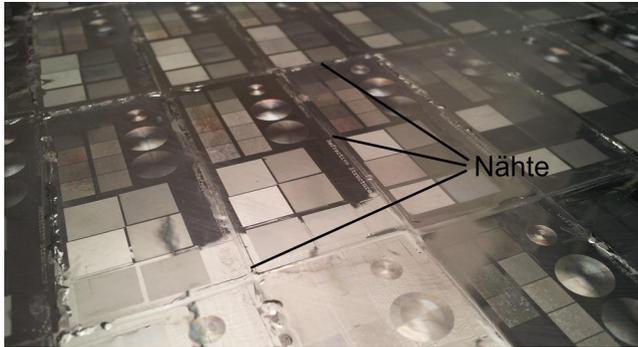


Abbildung 5.4: Großflächiger Nickelshim mit Nähten zwischen den einzelnen Bauteilen

Nahtstellen kann minimiert, jedoch bei eben hergestellten Shims nicht vermieden werden (siehe Abbildung 5.4). Die Nähte und die passende Ausrichtung der Shims auf der Rolle stellen für die großflächige Abformung bisher ein Problem dar, da diese auch ins Bauteil abgeformt werden und so die Funktionalität der Mikrostrukturen auf großen Flächen zerstören (siehe Abbildung 5.4) [6, 83, 84]. Die Fixierung der strukturierten Bleche muss den Kräften beim Replikationsprozess standhalten. Verschiedene Fixierungsmethoden für polymere Stempel und metallische Shims wie Kleben [6, 83, 84, 94], Schweißen, Spannen [95] oder die magnetische Fixierung wurden in früheren Arbeiten untersucht [96]. Neben der Temperatur- und Belastungsbeständigkeit eines jeden Fixierverfahrens muss die Rückseite der Shims sehr glatt und eben sein. Ist dies nicht der Fall können Partikel oder Agglomerationen von Klebstoff die Shims durch die auftretenden Belastungen verformen und zum Versagen der funktionellen Struktur im großen Maßstab führen. Diese Kontinuität wird auch bei der Nutzung des Step and Repeat-Verfahrens, des wiederholten Abformens und Positionierens des Abformwerkzeugs, für die Master- oder die Bauteilherstellung zerstört, da die Positioniergenauigkeit des Prägewerkzeugs in den drei Raumrichtungen endlich ist. Bei diesem Verfahren wird der Prägestempel zur Strukturierung einer vielfachen seiner eigenen Fläche verwendet, indem der Stempel sequentiell abgeformt

wird, bis die gewünschte Fläche strukturiert ist [56, 97]. Für ein solches Step and Repeat-Verfahren fehlt es jedoch an Prozessen für die Werkzeugfertigung, die Mikrostrukturen mit definiertem Profil und entsprechender Oberflächengüte direkt und ohne Naht auf Rollen erzeugen zu können.

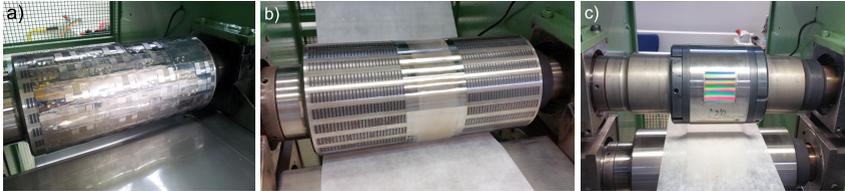


Abbildung 5.5: a) Großflächiger Nickelshim (275 x 230 mm) mit einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$  auf der R2R-Magnetwalze, hergestellt durch Umkopieren eines aufgeklebten Bauteilarrays in Nickel.  
b) Stahlshim (80 x 472 mm) mit Nickelmikrostrukturen auf der R2R-Magnetwalze. Auf den 200  $\mu\text{m}$  dicken Stahlshim aufgebracht Resist wurde mittels UV-Lithographie eben strukturiert. Die Mikrostrukturen wurden auf den Stahl galvanisiert und der Shim anschließend auf die Magnetwalze gespannt.  
c) Mikrostrukturierter Nickelshim (55 x 55mm) mit einer Dicke von 400  $\mu\text{m}$ , in eine eingefräste Tasche einer Stahlhülse eingeschweißt.

Aus der vollflächigen galvanischen Abscheidung wurde die partielle galvanische Abscheidung auf leitfähigen Substraten entwickelt (siehe Abbildung 5.6). Da das Substrat bei dieser Prozessvariante zu einem Teil des Werkzeugs wird, sollte es außerdem ein guter Wärmeleiter sein. Um ein haftfestes Aufwachsen des Nickels zu gewährleisten, muss der Stahl mechanisch und chemisch vorbehandelt werden (siehe Kapitel 5.3.1). Das Substrat muss eine entsprechend der Strukturgrößen ausreichende Oberflächenqualität aufweisen und chemisch entfettet sowie für die Nickelgalvanoformung aktiviert werden. Anschließend wird das Stahlblech mittels einer Rakel mit Photoresist beschichtet. Dieser wird mittels lithographischer Methoden mikrostrukturiert. Im Anschluss an die Entwicklung der Strukturen werden diese im Galvanoformungsprozess vom Stahlsubstrat startend galvanisch mit Nickel aufgefüllt. Durch die Entwicklung der mit Nickel haftfest mikrostrukturierten Stahlbleche, können die je nach benötigter Werkzeugdicke bis zu mehreren Wochen langen Badzeiten in der Galvanoformung umgangen werden. Die Badzeiten

sind um ein Vielfaches reduziert, da die Galvanoformung für die partielle galvanische Abscheidung nur noch bis auf  $\frac{2}{3}$  der Resisthöhe durchgeführt werden muss. Im Anschluss wird der Photoresist entfernt. So ergibt sich ein mikrostrukturiertes Nickelwerkzeug auf Stahlsubstrat.

#### Partielle galvanische Abscheidung

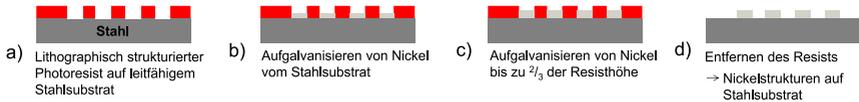


Abbildung 5.6: Schema der partiellen galvanischen Abscheidung

Der lithographisch mikrostrukturierte Photoresist auf leitfähigem Substrat stellt den Ausgangspunkt für die galvanische Abscheidung dar. Die Oberfläche des Stahlsubstrats wird durch ein Salzsäurebad aktiviert. Die galvanische Abscheidung an der Kathode (Substrat) startet im Elektrolytbad nach dem Anlegen des elektrischen Stroms. Nach der Abscheidung wird der Resist entfernt und das Werkzeug kann verwendet werden.

Sowohl die mikrostrukturierten Stahl- als auch die Nickelshims müssen zur Replikation auf der Prägewalze befestigt werden. Dadurch ergeben sich Nähte auf dem Prägewalzenumfang und damit auf dem abgeformten Bauteil. Abbildung 5.5 zeigt verschieden hergestellte Shims und Haltemechanismen zur Mikroreplikation im R2R-Verfahren.

Da die großflächige Mikrostrukturierung nur durch ein nahtloses Werkzeug möglich ist und um die Thematik des Haltens der Shims und der damit verbundenen Nähte zu verbessern, wurde der Prozess zur Herstellung nahtfrei mikrostrukturierter Stahlhülsen für die großflächige Mikroreplikation im R2R-Prozess entwickelt. Dabei konnten mehrere Prozessschritte zur Herstellung, wie bspw. die chemische Vorbehandlung (siehe Kapitel 5.3.1) aus den Vorarbeiten zu den Stahlshims angepasst werden.

### **5.2.2 Walzen - Mikrostrukturierte Hülsen für die R2R-Replikation**

Sleeves aus elastomeren Materialien wie bspw. PDMS, welche über eine Trägerwalze gestülpt werden, sind ein Konzept für das R2R-UV-Nanoimprint. Der

Einsatz des PDMS-Werkzeugkonzepts ist jedoch, wie in Kapitel 2.3 dargestellt, aufgrund der begrenzten mechanischen Belastbarkeit für die Replikation von Mikro- und Nanostrukturen in thermoplastische Polymere nur sehr begrenzt möglich. Aufgrund des elastischen Werkstoffverhaltens ist die mögliche Belastung auf vergleichsweise niedrige Prägekräfte begrenzt, um Verformungen der PDMS-Werkzeugstruktur zu vermeiden. Die Replikation der Mikrostrukturen in thermoplastische Strukturwerkstoffe erfordern Temperaturen im Bereich des Glasübergangs bzw. der Schmelztemperatur des Polymers. Hinsichtlich des Temperaturverhaltens und der erreichbaren Polymersteifigkeit und Viskosität muss eine vergleichsweise hohe Prägekraft (vergleiche Kapitel 3.3) durch Walze und Werkzeug aufgebracht werden. Um diese Anforderungen zuverlässig sicherzustellen, werden Werkzeuge aus Metall benötigt.

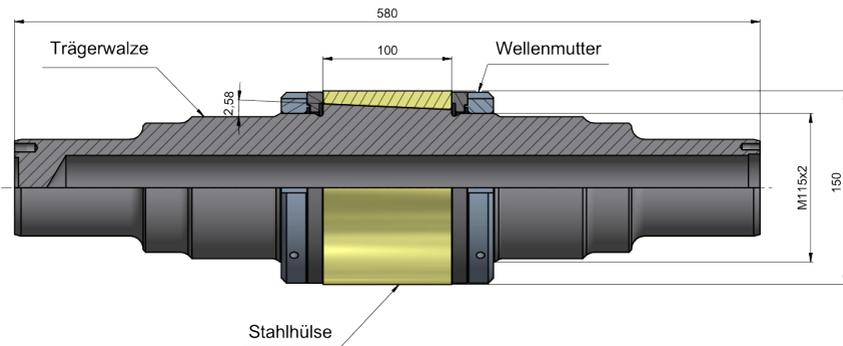


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der entwickelten Trägerwalze mit montierter Stahlhülse im Viertelschnitt

In dieser Arbeit wird ein neues, skalierbares Verfahren zur Herstellung von nahtlos mikrostrukturierten Stahlhülsen durch ein auf zylindrische Substrate angepasstes UV-Lithographiesystem und angepassten galvanotechnischen Nickelstrukturaufbau direkt auf Stahlhülsen vorgestellt. Basierend auf den Erkenntnissen der Arbeiten zur partiellen galvanischen Abscheidung auf Stahlblechen wurde diese Prozessvariante der Galvanotechnik als vielversprechendste Methode für nahtfreie

Werkzeuge angewendet (siehe Abbildung 5.3). Durch die Werkzeugherstellung mittels partieller galvanischer Abscheidung konnte die Badzeit auf wenige Stunden reduziert werden. Der Resist wird dabei direkt auf einer leitfähigen und für die Replikation geeigneten Stahlhülse aufgebracht und haftfest darauf galvanisiert. Die so gefertigten und strukturierten nahtlosen Hülsen wurden in einen R2R-Prägekalender montiert. Die Abformung der Werkzeuge wurde in einer Vielfalt an thermoplastischen Polymeren (siehe Kapitel 6), ausgewählten Metallen sowie Nanokompositmaterial [98] (siehe Kapitel 8) und dem Formgedächtnispolymer Tecoflex® 72D (siehe Kapitel 7) demonstriert. Das System der Werkzeughülsen erleichtert das Handling der Werkzeuge und ermöglicht die Fertigung von mikrostrukturierten Oberflächen. Darüber hinaus garantieren die Werkzeughülsen kurze Rüstzeiten durch das Werkzeughülsen-Spannsystem und eine hohe Materialflexibilität in der Abformung von funktionellen Mikrostrukturen. Das Ziel der Nahtfreiheit des Werkzeuges lässt sich einzig durch eine nahtfreie Strukturierung auf einem nahtfreien Substrat erreichen. Daraus ergibt sich zwingend die Nutzung eines zylindrischen Substrates.

*Im Anhang sind die technischen Zeichnungen zur detaillierten Beschreibung der Gegenwalze, Trägerwalze und Hülsenaufbau in den Abbildungen A.1 - A.6 dargestellt.*

### **5.3 Prozesskette zur Herstellung nahtfrei strukturierter Stahlhülsen für die kontinuierliche R2R-Mikroreplikation**

Der Prozess zur nahtfreien Strukturierung auf den gekrümmten Oberflächen der Stahlhülsen als Prägewerkzeug besteht aus mehreren Teilprozessen. Die Hülsen werden mechanisch bearbeitet, danach schließt sich eine chemische Behandlung zur Vorbereitung der Oberfläche für die Belackung sowie die Galvanoformung an. Mittels eines lithographischen Prozesses wird der aufgebrauchte Photoresist strukturiert. Daran schließt sich die Galvanoformung an. Nach dem Reinigen

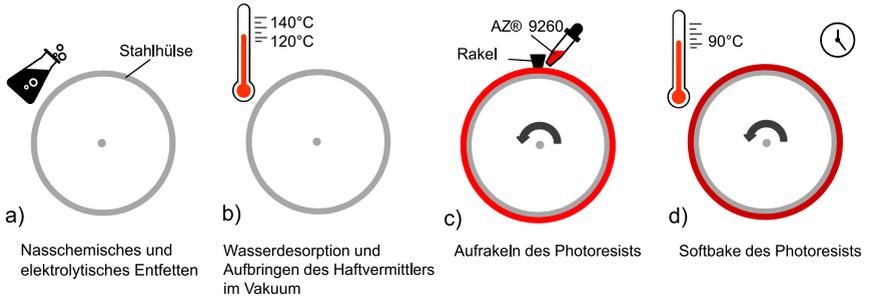
der Hülse kann sie auf die Trägerwalze gespannt und für die Replikation im Prägekalender verwendet werden.

Durch die Anforderungen hinsichtlich Strukturstabilität im Prägeprozess sind metallische Werkzeuge notwendig. Dadurch ergeben sich besondere Anforderungen an das Substratmaterial, sodass die Prozesse zur Strukturierung und die Abformung der Strukturen erfolgreich durchgeführt werden können. Als Grundlage für die Galvanoformung muss das Substratmaterial leitfähig sein. Der elektrochemische Prozess zur Nickelabscheidung muss auf der Oberfläche starten und eine haftfeste Verbindung der Nickelstrukturen mit dem Substrat ermöglichen. Weiterhin muss das Substratmaterial eine zur Strukturgröße passende entsprechend bessere Oberflächengüte aufweisen.

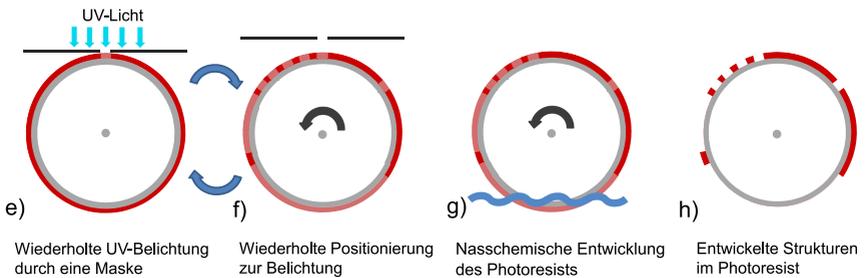
In dieser Arbeit wurde eine Stahlhülse aus 1.8550, 34CrAlNi7 als Substrat verwendet. Diese Hülse bietet in einer Umgebung, welche durch Prozesse auf Waferbasis geprägt ist, einige Vorteile gegenüber einer kompletten Prägewalze. Die Hülse ist in ihren Dimensionen deutlich kleiner und wiegt damit weniger als eine Prägewalze, wodurch die Integration in die Fertigungsschritte der Strukturierung erleichtert wird. Eine Hülse wiegt ca. 4 kg, wohingegen eine Prägewalze inklusive Temperieröl und Heizelementen ca. 47 kg wiegt. Die Geometrie der Hülse wurde so gewählt, damit sie später über eine Kegelpassung kraftschlüssig [99] auf eine Trägerwalze montiert werden kann (siehe Abbildung 5.7, sowie Kapitel 5.3.5).

Durch die Werkstoffauswahl werden einige Fertigungsschritte des Verfahrens zur Strukturierung festgelegt. Die Wahl des Stahls als Hülsensubstrat machte eine Vorbehandlung des Stahls vor der Belackung mit Resist sowie der Galvanoformung notwendig, um die Haftfestigkeit des Resists und der Nickelstrukturen zu erhöhen. Andererseits ermöglicht der Stahl die exakte Formtreue der Werkzeughülse im Prägeprozess. In Abbildung 5.8 ist die Prozesskette zur Herstellung nahtfrei strukturierter Stahlhülsen für die kontinuierliche Mikroreplikation schematisch dargestellt. Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Prozessschritte detailliert beschrieben.

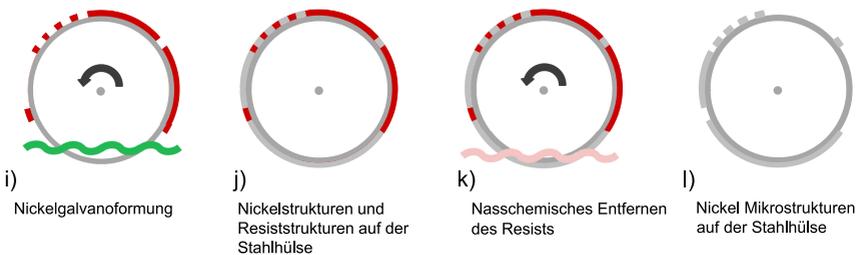
## Prozesskette zur Herstellung nahtfrei strukturierter Stahlhülsen für die kontinuierliche R2R-Mikroreplikation



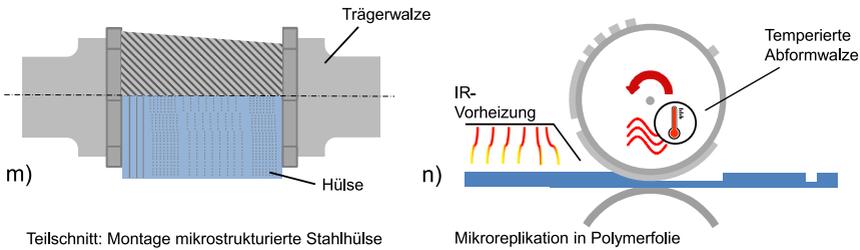
a-d) Chemische Vorbehandlung der Hülse und anschließende Belackung mit Photoresist



e-h) UV-Lithographie auf der Hülse unter Verwendung einer Chrom-Maske mit anschließender Entwicklung der Mikrostrukturen



i-l) Galvanoformung der Nickelstrukturen auf der Stahlhülse



m-n) Montage der Hülse auf der Trägerwalze und Replikation der Mikrostrukturen in Polymerfolie

Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Prozesskette zur Herstellung nahtfrei strukturierter Stahl-Hülsen-werkzeuge für die kontinuierliche R2R-Mikroreplikation

Der schematisch dargestellte Werkzeugherstellungsprozess ermöglicht die Herstellung von nahtfreien Werkzeugen für die kontinuierliche Roll-to-Roll Mikroreplikation mit Strukturen  $< 10 \mu\text{m}$  auf Stahlsubstraten. Die chemische Vorbehandlung sowie das Ausheizen der Hülse ist für die Haftfestigkeit des Resists sowie für die Haftfestigkeit der galvanisierten Strukturen notwendig. Um gleichmäßig dicke Schichten des Photoresists und der Nickelstrukturen zu erhalten, wird der Prozess auf rotierenden Einheiten weitergeführt. Nach dem Belacken wird der Resist rotierend getrocknet und anschließend auf dem Präzisionsdrehtisch durch eine Schlitzmaske belichtet. Nach der Entwicklung der Resiststrukturen werden die Strukturen mittels Galvanoformung in Nickel aufwachsen lassen. Mit dem Entfernen des Resists ist das Werkzeug fertig und bereit für die Integration in den Prägekalander.

*Im Anhang ist der reale Werkzeugherstellungsprozess beispielhaft durch die Abbildungen A.7-A.22 aus der Prozesskette zur Herstellung nahtfrei strukturierter Stahlhülsenwerkzeuge für die kontinuierliche R2R-Mikroreplikation gezeigt.*

### 5.3.1 Substratvorbehandlung

Der Werkzeugherstellungsprozess kann in vier Abschnitte gegliedert werden. Der erste Prozessabschnitt ist die Substratvorbehandlung (siehe Abbildung 5.8 a). Für die Belackung der Stahlhülse ist die Vorbehandlung der Hülse notwendig, um eine homogene Beschichtung mit dem Resist zu gewährleisten. Ausgangspunkt der Vorbehandlung ist eine polierte Stahlhülse (1.8550, 34CrAlNi7). Die Hülse muss eine möglichst gute Oberflächengüte aufweisen, um Unterwandern, sog. Underplating und damit ein Ablösen bzw. eine Zerstörung der Resiststrukturen während des Nickelabscheideprozesses zu vermeiden. Weiterhin werden bei der

Replikation auch Defekte einer unstrukturierten Oberfläche abgeformt. Je besser die Oberfläche des Werkzeugs, umso besser die Bauteile. Die Oberflächen der Hülsen wurden mechanisch auf eine Oberflächenrauheit von  $R_a \leq 100$  nm geschliffen und poliert.

Für die nasschemische Vorbehandlung wurde die polierte Stahlhülse für 10 Minuten in einem Abkochentfettungsbad (35  $\frac{\text{g}}{\text{l}}$  MR100, SCHWENK Galvanotechnik, (D)) bei 60 °C behandelt. Anschließend wurde die Reinigung mit einer elektrolytischen Entfettung (80  $\frac{\text{g}}{\text{l}}$  RE128, SCHWENK Galvanotechnik, (D)) fortgeführt. Diese wurde abwechselnd anodisch und kathodisch durchgeführt.

Die folgende Reinigungssequenz wurde für eine Hülsenoberfläche von rund 5 dm<sup>2</sup> festgelegt: Anodisch 0,5 min - kathodisch 1 min - anodisch 1 min - kathodisch 1 min - anodisch 0,5 min mit jeweils  $3 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2} - 10 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2}$ . Wichtig ist hierbei, dass der letzte Teilschritt anodisch ausgeführt wird. Dadurch wird die Bildung einer Passivschicht bei höher legierten Stählen vermieden und das haftfeste Aufwachsen der Nickelstrukturen begünstigt. Im Anschluss an die Entfettung wurde die Hülse in einer 5 Vol.-% Salzsäure (HCl) dekapiert und anschließend in einer konzentrierten 37 Vol.-% Salzsäure gebeizt. Die Verweilzeit im Bad betrug jeweils 10 s bei Raumtemperatur. Zwischen den einzelnen nasschemischen Prozessschritten wurden Spülschritte in Wasser, Deionisiert (DI), durchgeführt. Um das Benetzungsverhalten des Resists auf der Hülsenoberfläche zu verbessern, wurden die auf der Hülsenoberfläche vorhandenen Wassermoleküle mittels Ausheizen im Ofen auf > 140 °C desorbiert (siehe Abbildung 5.8 b). Ein Aufheizen über 150 °C bewirkt das Aufbrechen von OH-Bindungen und damit eine weitere Verbesserung des Benetzungsverhaltens sowie der Lackhaftung auf der Hülsenoberfläche. Anschließend wurde im Ofen ein Vakuum hergestellt und Hexamethyldisilazan (HMDS) ( $C_6H_{19}NSi_2$ ) als Haftvermittler durch eine mit HMDS angereicherte Stickstoffdusche auf die aufgeheizte Hülse aufgebracht. Im Anschluss wurde die Hülse möglichst schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Resistbeschichtung durchführen zu können, da die Nutzung von HMDS das Risiko birgt, dass der Photolack substratnah quervernetzt und anschließend nicht durchentwickelt wer-

den kann. Daher war es wichtig, dies für das jeweilige Substrat sowie den Resist im Prozess zu prüfen und auszuschließen. [100, 101]

### 5.3.2 Beschichtung mit Photolack

Die Nutzung zylindrischer Substrate für die Strukturierung macht die Ausführung des Lithographieprozesses sowie aller Teilprozesse für gekrümmte Oberflächen notwendig. Für die Lithographie auf einer Stahlhülse ist ein Resist notwendig, welcher über die verschiedenen nachfolgenden Prozessschritte wie z. B. der Galvanolfomung auf der Stahlhülse verbleibt und die gewünschte Auflösung für die Strukturierung bietet und auf der Hülse entwickelt werden kann. Weiterhin muss der Resist nach der Galvanofomung möglichst einfach z. B. mittels Lösungsmitteln zu entfernen sein. Der Positivresist AZ® 9260 (MicroChemicals GmbH, (D)) erfüllt diese Eigenschaften und ist für die benötigten Resistschichtdicken von bis zu 24 µm geeignet. Für die Belackung des Hülsenumfangs mit Resist wurde die Hülse auf einen Präzisionsdrehtisch PI M-062.PDV Precision Rotation Stage (Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, (D)), die sog. Montageeinheit, gespannt (siehe Abbildung 5.10). Diese ist mit einem hochpräzisen Schrittmotor ausgestattet, um sowohl eine gleichmäßig kontinuierliche als auch eine örtlich hoch aufgelöste, schrittweise Drehung der montierten Hülse zu ermöglichen. Die kleinste Motorschrittweite von  $0,0008^\circ$  ( $15 \mu\text{rad}$ ) ergibt für den Hülsendurchmesser von 150 mm eine kleinste Schrittweite im Bogenmaß von ca. 2 µm. Der Drehtisch sichert ebenfalls eine geringe Verkippung gegen die Drehachse, wodurch eine homogene Lackschichtdicke über die gesamte Hülsenbreite gewährleistet wird. Nach der Montage und Justierung verbleibt die Hülse während der Prozessschritte Beschichtung, Trocknung, Softbake, Lithographie und Belichtung (siehe Abbildung 5.8 c-f) auf der Montageeinheit.

Um die Hülse mit einem homogenen Resistfilm zu beschichten, wurde ein eigens entwickelter, höhenverstellbarer Rakel verwendet. Dieser Rakel gleitet auf an den Radius der Stahlhülse angepassten Kufen über die Oberfläche. Dabei wurde der Resist über den Rakelspalt homogen auf die Oberfläche aufgebracht. Abbildung

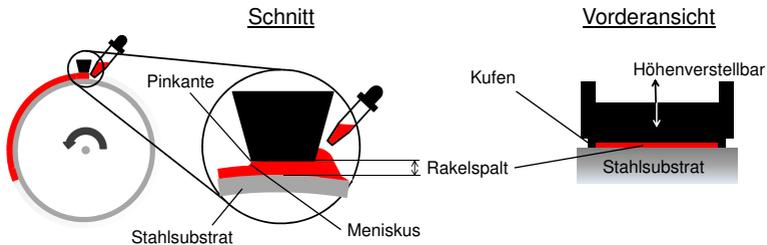


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Raketel zum Beschichten der Stahlhülse mit Photoresist

Die Raketel gleitet auf Kufen mit Hülsenradius über die Hülsenoberfläche. Vor der Raketel befindet sich ein Resistreservoir. Die Raketel ist höhenverstellbar und damit zur Herstellung verschiedener Resistschichtdicken geeignet. Im Schnitt ist der Rakelspalt sowie die Pinkante für den Resist gezeigt. An der Pinkante bildet sich ein Meniskus aus, der bei einer konstanten Drehgeschwindigkeit einen gleichmäßigen Resistfilm ausbildet.

5.9 zeigt den schematischen Aufbau für die Belackung. Je nach Resistviskosität, Drehgeschwindigkeit und eingestelltem Rakelspalt ergibt sich eine andere Schichtdicke [102, 103]. Die Kontur des Rakels wurde dabei so gewählt, dass eine Pinkante entsteht, eine Art Abrisskante, an welcher sich der Meniskus anpint (siehe Detail Abbildung 5.9) und sich so, bei gleichmäßiger Drehgeschwindigkeit, eine homogene Schichtdicke ausbildet [102, 104]. Mit dem verwendeten Resist und Raketel können Resistschichtdicken im Bereich  $< 25 \mu\text{m}$ , unter Berücksichtigung der mechanischen Präzision bis  $< 1 \mu\text{m}$  [105, 106] erzielt werden. Alternativ kann die Raketelbeschichtung durch Sprühbeschichtung [107, 108] oder Schlitzdüsenbeschichtung [109] ersetzt werden. Nach der Belackung wurde der Resist getrocknet. Um eine inhomogene Verteilung des noch flüssigen Resists zu vermeiden, wurde die Hülse während des Trocknungsvorgangs kontinuierlich und gleichmäßig rotiert. Nach der ersten Trocknung folgte der Softbake des Resists, welcher für eine Resistschichtdicke von  $\sim 23 \mu\text{m}$  innerhalb von 240 min bei  $90^\circ\text{C}$  in einem zu diesem Zweck angepassten Ofen (Heraeus T5028, Heraeus, (D)) rotierend durchgeführt wurde.

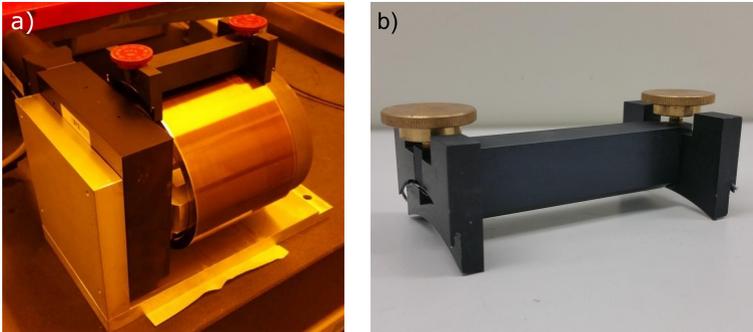


Abbildung 5.10: a) Beschichten der Stahlhülse (Durchmesser: 150 mm, Breite 100 mm) mit Photoresist AZ® 9260. Die angepasste Rakel gleitet auf Kufen über die Oberfläche der für optimale Resisthaftung und Galvanoformung vorbehandelten Stahlhülse. Diese ist auf den Präzisionsdrehtisch gespannt und dreht sich mit konstanter Geschwindigkeit unter der Rakel, um eine homogene Schichtdicke zu erzeugen.  
b) Abbildung der Rakel. Die Rakel ist höhenverstellbar, um unterschiedliche Resist-schichtdicken herstellen zu können.

Durch Trocknen und Softbake wird der Großteil des im Resist vorhandenen Lösungsmittels entfernt und der Resist wird fest. So wurde u. a. ein Ankleben der Photomaske während der Belichtung vermieden. Weiterhin reduziert sich durch die verminderte Restlösemittelkonzentration der Dunkelabtrag, ein unerwünschter Abtrag von unbelichtetem Resist, beim Entwickeln.

Das Entfernen des Lösemittels vermindert außerdem die Entwicklung von Stickstoff während der Belichtung, was zu Blasen und dadurch zu Defekten in den Strukturen im Resist sowie zu verminderter Lackhaftung auf dem Substrat führen kann. Dadurch erhöht der Softbake des Resists die chemische und mechanische Stabilität des Resists und verbessert so die Haftung auf dem Substrat sowie die Stabilität des Resists für den Lithographieprozess und die Galvanoformung [110]. Die Nutzung von Trockenresist war nicht möglich, da die Stahlhülse nicht die dafür erforderliche niedrige Oberflächenrauheit aufwies und somit die Gefahr des Underplatings im Galvanoformungsprozess bestand. Weiterhin ergäbe sich durch die Nutzung von Trockenresist mindestens eine Nahtstelle im Resist und damit in der Strukturierung der Hülse.

Die Reduktion des Lösemittelgehaltes geht mit einer Verringerung der Resist-schichtdicke einher. Nach dem Trocknen des Resists wurde die Schichtdicke vermessen, um die Belichtungsparameter zu bestimmen. Dies wurde Mithilfe eines Lichtmikroskops (Leitz UWM SKI, Leitz Messtechnik GmbH, (D)) an mehreren Stellen über die Hülsenbreite und Umfang durchgeführt.

### 5.3.3 Nahtlose Lithographie auf Stahl-Hülsen

Die entwickelte Montageeinheit mit gesteuertem Drehtisch als eigenständige Einheit kann in unterschiedliche Lithographiesysteme wie Anlagen für die maskenlose Lithographie [111], die Röntgenlithographie [89] oder die Laserlithographie [112] mit entsprechenden Fotolacken eingebettet werden. Jede lithographische Methode hat ihre speziellen Einsatzgebiete. Diese lassen sich anhand der minimal möglichen Strukturgrößen, den nutzbaren Photolackdicken, den möglichen Aspektverhältnissen sowie den nutzbaren Resisten einteilen und entsprechend der Aufgabe auswählen. Mögliche Fehlerquellen der lithographischen Verfahren allgemein sind Staub, Reflexion am Substrat, Fokus und Beugung bzw. der Proximity-Effekt. Durch den Proximity-Effekt wird die Strukturauflösung durch die Beugung des Lichts an der Maskenstruktur begrenzt. Je größer der Abstand zwischen Maske und Resist ist, desto stärker ist der Einfluss der Beugung und damit der Fehler.

In dieser Arbeit wurde die maskenbasierte UV-Lithographie mit den Belichtungssystemen LH5 und einem angepassten MA6-System (beide SÜSS MICROTEC AG, (D)) verwendet. In den Systemen wurden Quecksilber (Hg)-Kurzbogenlampen (350 W) (OSRAM AG, (D)) mit einer maximalen Leistung im ultravioletten Wellenlängenbereich, insbesondere bei 405 nm (h-line) und 365 nm (i-line) verwendet [113]. Der verwendete Resist AZ® 9260 ist für Wellenlängen der h- und i-line (405 und 365 nm) optimiert. Bei Verwendung der 350 W Hg-Lampe wird bei diesem Aufbau ca.  $20 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  -  $30 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  Licht, verteilt auf die g-, h- und i-line, abgegeben. Dabei entfallen auf die i-line bei 365 nm ca.  $6 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  -  $12 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  [110]. Im vorliegenden Fall lag die Intensität bei  $12 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ .

Mit dem Konzept der Rotationseinheit und dem UV-Lithographie-System konnten nahtlos umlaufende Strukturen (Linien in Umfangsrichtung), die durch kontinuierliche Rotation der Hülse belichtet wurden, erzeugt werden. Weiterhin konnten auch freistehende Strukturen, die mittels schrittweiser Positionierung und Belichtung der montierten Hülse unter dem Maskenspalt hergestellt wurden, realisiert werden. Für eine Resistdicke von  $20\ \mu\text{m}$  wurde die Dosis zwischen  $1525\ \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  und  $2000\ \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  variiert. Um den Abstand (Proximity) zwischen Maske und Resist zu minimieren und das System mit unterschiedlichen Resisthöhen nutzen zu können, wurde ein höhenverstellbarer Maskenhalter (siehe Abbildung 5.14) integriert. Durch diese Anordnung wurde das Problem von Beugung und Streulicht reduziert und die ebene Chrommaske konnte während der schrittweisen Belichtung von Strukturen in Kontakt mit dem Resist gebracht sowie bei umlaufender Belichtung bis auf Freilauf (Beinahe-Kontakt  $1\ \mu\text{m}$ ) eingestellt werden.

Die Lithographie auf gekrümmten Oberflächen kann aufgrund der Geometrie nicht in einem Prozessschritt durchgeführt werden. Die gekrümmte Oberfläche der Stahlhülse sorgt dafür, dass bei Nutzung einer herkömmlichen ebenen Chrommaske der Abstand zum Substrat stetig zunimmt und so keine 1:1 Abbildung der Mikrostrukturen über die komplette Hülsenoberfläche oder über die gesamte  $100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ -Maskenfläche zulässt. Auch die Belichtung großer Segmente der Hülsenoberfläche mit gekrümmten Masken ist nicht möglich, da sich der Winkel des Lichteinfalls zum Substrat auf der gekrümmten Oberfläche ändert (siehe Abbildung 5.12).

Aus diesem Grund wurde die Belichtung der Stahlhülse in eine endliche Anzahl von Belichtungsschritten aufgeteilt, welche eine nahezu proximityfreie Belichtung zulassen. Weiterhin wurde durch die Nutzung einer schmalen Blende der Belichtungswinkel zur Substratoberfläche klein gehalten (siehe Abbildung 5.12).

## **Herstellung gebogener Glasmasken für die Lithographie auf gekrümmten Oberflächen**

Um die Fehler in der lithographischen Abbildung auf den gekrümmten Oberflächen des zylindrischen R2R-Werkzeugssubstrates, resultierend aus dem wachsenden Proximity zur ebenen Maske, zu eliminieren, wurde eine biegsame Chrommaske aus ultradünnem Glas (Schott Ultrathin Glass D 268 T® eco, Schott AG, (D)) entwickelt. Durch die Nutzung einer flexiblen Maske kann die Abbildungsqualität erhöht und, je nach Struktur, die Breite der Blende und damit die in einem Belichtungsschritt zu belichtende Fläche vergrößert werden. Dadurch reduziert sich die Zahl der Einzelbelichtungen und damit die Prozesszeit. Das verwendete Glassubstrat hatte eine Dicke von 100 µm und wurde als Maskensubstrat prozessiert und anschließend als flexible Maske eingesetzt. Beim Handling und während des Prozesses musste der geringen mechanischen Stabilität des Glases speziell Rechnung getragen werden.

Da die Maske bei der Herstellung eines Werkzeuges, zur Reduzierung des Proximityfehlers, mehrere tausend mal auf Hülse und Resist angepresst und abgehoben wird, ist der minimale Biegeradius der Maske bzw. des D 268 T® eco Substrates von großer Bedeutung. Dieser ist von mehreren Faktoren abhängig. Den größten Einfluss auf den minimal möglichen Biegeradius hat die Qualität der äußeren Kanten. Ist die Kante optimal geschnitten, so dass beim Brechen des Glases kaum Mikrorisse auftreten, kann das Glas temporär in kleinen Radien gebogen werden. Ist die Kante schlecht geschnitten, bricht das Glas aufgrund der fortlaufenden Mikrorisse sehr schnell. Die Spannungsrissskorrosion im Glas, die ein Wachsen der Mikrorisse über die Zeit verursacht, führt dazu, dass es bei permanenter Biegung ebenfalls zu einem Bruch kommt. Um einen Bruch der Maske zu verhindern, sollte die permanente Biegung bei max. 30 MPa liegen. Bei einer Glasdicke von 100 µm entspricht dies einem Radius von 121,5 mm. Temporär kann die Biegebelastung bei bis zu 100 MPa liegen. Dies entspricht für die 100 µm Glasdicke einem Biegeradius von 36,4 mm. Ab einer Spannung von 50 MPa ( $r = 72,9$  mm) ist das Bruchrisiko sehr hoch [114]. Die UV-Transmission des genutzten Glases

betrug bei 405 nm noch 94% der Intensität vor der Glasmasken (Gemessen mit: Karl Süss UV-Intensität Meter-Modell 1000, Karl Süss KG, (D)).

In Abbildung 5.11 wird schematisch die Prozesskette zur Herstellung der flexiblen Chrommasken gezeigt. Um der Flexibilität und Empfindlichkeit gegen mechanische Belastungen des Dünnglases Rechnung zu tragen, wurde die Herstellung der Maskenstruktur auf einem Siliziumwafer als Träger durchgeführt. Das Glas wurde mittels AZ® 1505 Resist auf den Wafer geklebt. Der Resist wurde verwendet, da er durch alle Prozessschritte stabil bleibt und im Anschluss leicht wieder lösbar ist. Um eine Blasenbildung durch ausdampfendes Lösungsmittel und damit ein Ablösen von Wafer und Glas zu vermeiden, wurde der Resist sehr langsam bei 40 °C für 12 Stunden im Ofen getrocknet.

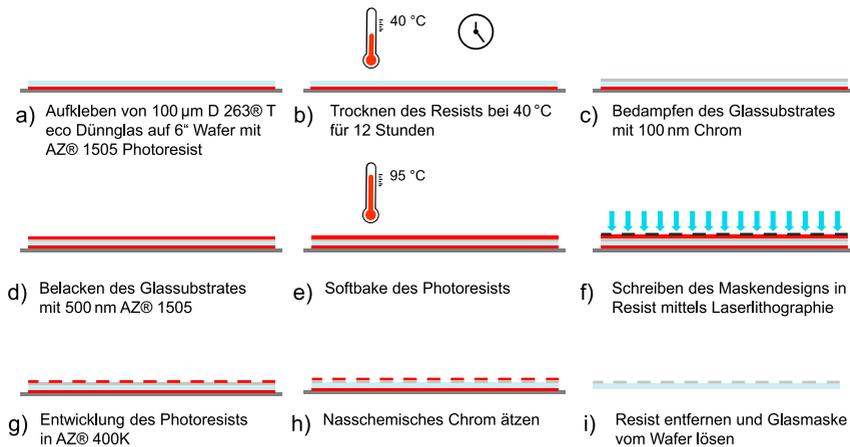


Abbildung 5.11: Prozesskette zur Herstellung von flexiblen Chrommasken auf einem ultradünnen Glassubstrat

Aufgrund der Flexibilität und Empfindlichkeit gegen mechanische Belastungen wird der Herstellungsprozess für die flexiblen Chrommasken auf einem Siliziumwafer als Träger durchgeführt. Das Glas wird auf den Wafer geklebt und mit Chrom bedampft. Im nächsten Prozessschritt wird das Glas mit dem Photoresist belackt und anschließend mit dem gewünschten Design belichtet. Die Resiststrukturen werden entwickelt und dienen als Ätzmaske für das Ätzen der Chromschicht. Im Anschluss wird der Resist entfernt und die flexible Chrommaske vom Wafer abgehoben.

Anschließend wurde der Aufbau mit einer 100 nm Chromschicht bedampft (Bedampfungsanlage Univex 450, Leybold GmbH, (D)). Im Anschluss wurde das bedampfte Glassubstrat mit 500 nm AZ® 1505 Resist im Spin Coater belackt. Darauf folgte der Softbake des Resists bei 95 °C im Ofen. Das gewünschte Maskendesign wurde mittels Laserlithographie in den Resist geschrieben. Die Resiststrukturen wurden anschließend mittels AZ® 400K 1:4 Deionisiert (DI)-Wasser entwickelt. Die so hergestellte Resiststruktur diente als Maske für das nasschemische Ätzen der Chromschicht. Im Anschluss wurde der Resist mittels AZ® 400K entfernt und die strukturierte Glasmaske vom Wafer abgelöst. Der Prozess wurde zusammen mit der Firma Rose Fotomasken GbR (D) getestet und durchgeführt.

Die flexible Maske erlaubt eine Kontaktbelichtung auf der gekrümmten Stahlhülse und minimiert so den Einfluss des Proximity-Effekts (siehe Abbildung 5.12). Um die Strukturseitenwände möglichst orthogonal zum Substratgrund herstellen zu können, wurde die strukturierte Fläche auf der Maske auf einen 100 µm breiten Bereich über die gesamte Hülsenbreite (100 mm) beschränkt. Diese Chrommaske wird aufgrund der Form des strukturierten Bereiches Schlitzmaske genannt.

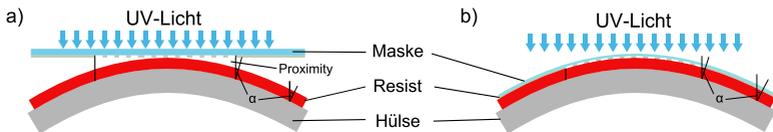


Abbildung 5.12: Schematische Detaildarstellung der Belichtung einer gekrümmten Oberfläche mittels einer Schlitzmaske a) Ebene Maske b) Flexible Maske

Die Nutzung von flexiblen Masken ermöglicht die Reduzierung von Abbildungsfehlern, welche durch Beugung an der Maske entstehen und durch einen Abstand zwischen Maske und Resist zunehmen. Um den Winkel der Strukturseitenwand zur Substratoberfläche  $\alpha$  nahe an  $90^\circ$  zu halten kann die Strukturierung des Resists auf der Hülse nur in kleinen Schritten ( $\leq 100 \mu\text{m}$ ) vorgenommen werden. Durch die exakte Positionierung der Maske auf dem Hülsenumfang ergibt sich eine nahtfrei strukturierte Hülse.

Die dünne Glasmaske wurde für die Belichtung über die Hülse gebogen und durch den an die Maske angelegten Zug auf die Oberfläche des Photoresist gepresst. Dies

entspricht einer Kontaktbelichtung und ist vergleichbar dem Fixieren einer ebenen Maske mittels Vakuum auf einem ebenen Wafer. Nach dem Belichtungsvorgang wird die Maske abgehoben und die Hülse um eine Blendenbreite weitergedreht. Anschließend wird die Maske wieder auf die Hülse gepresst und der Teilprozess wird wiederholt. Vereinfacht ist der Ablauf in Abbildung 5.13 dargestellt. Dieser Vorgang wird bei einer Blendenbreite von  $100\ \mu\text{m}$  4712-mal wiederholt, um die gesamte Hülsoberfläche komplett zu belichten. Dabei ergibt sich bei einer benötigten Belichtungs-dosis von  $2000\ \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  für  $20\ \mu\text{m}$  Resistdicke und einer Lichtintensität am Substrat von  $12\ \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  eine notwendige Belichtungsdauer von 166 s pro Belichtung einer Blendenbreite. So ergibt sich die Belichtung der kompletten Hülse zu  $\sim 9$  Tagen.

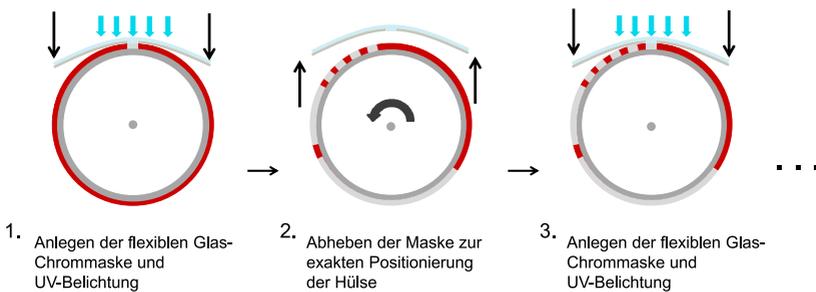


Abbildung 5.13: Schemadarstellung der Belichtung der resistbeschichteten Hülse durch eine flexible Chrommaske

Schematischer Ablauf der schrittweisen Belichtung auf der Hülse mittels gekrümmter Glas-Chrommaske. Während der Belichtung wird die Maske auf die Resistoberfläche gepresst, um Abbildungsfehler durch den Abstand und Beugung möglichst gering zu halten. Die Maske besteht aus ultradünem Glas, ist daher flexibel und lässt sich an die Resistoberfläche anlegen.

1. Belichtung des Resists durch die gekrümmte Glas-Chrommaske
2. Abheben der Maske und Rotation der Hülse um die Schlitzbreite
3. Nächster Belichtungsschritt unter Andruck der Maske auf den Resist

Um den Werkzeugherstellungsprozess effizienter zu gestalten, wurde dieser Teil des Prozesses teilautomatisiert (siehe Kapitel 5.3.3). Dies ermöglicht es ohne personellen zeitlichen Mehraufwand, die Blendenbreite je nach Anwendung und

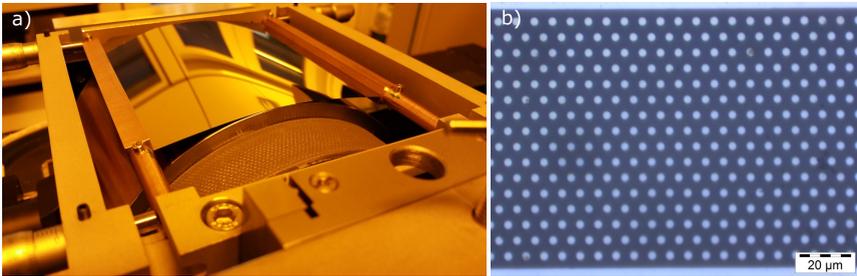


Abbildung 5.14: UV-Lithographiaufbau auf der Hülse unter Verwendung einer gebogenen Glas-Chrommaske

- a) Die Chrommaske hat eine Dicke von  $100\ \mu\text{m}$  und eine Fläche von  $101\ \text{mm} \times 101\ \text{mm}$ . Die Maske ist auf einem höhenverstellbaren Maskenhalter mit gelagerter Klemmung montiert.
- b) Der strukturierte Bereich beträgt  $100\ \text{mm} \times 100\ \mu\text{m}$ . Die Lichtmikroskopaufnahme zeigt die Chromstrukturen auf der strukturierten Schlitzmaske, welche einen Durchmesser von  $3\ \mu\text{m}$  aufweisen.

Struktur zu verkleinern. Die Nutzung der ultradünnen Glasmasken stellt erhöhte Ansprüche an die Oberflächenqualität des Resists auf der Hülse, da bereits kleine Unregelmäßigkeiten der Resistdicke zu lokalen Spannungsüberhöhungen und damit schnell zum Bruch der Maske führen.

Neben den ultradünnen Glasmasken wurden in dieser Arbeit herkömmliche ebene Chrommasken mit ebenem Glassubstrat sowie flexible Polymerfolienmasken aus Agfa Idealine Folie (Polyethylen-terephthalat-Basis) mit einer Dicke von  $180\ \mu\text{m}$  verwendet (JD PHOTO DATA, (GB)). Die Polymerfolienmasken sind elastischer und damit toleranter gegenüber Resistinhomogenitäten, Partikeln auf der Maske oder dem Resist sowie resistenter gegenüber Bruch. Die mögliche Strukturauflösung von  $> 5\ \mu\text{m}$  [115] ist allerdings geringer als die mögliche Auflösung der mittels Laserlithographie strukturierten Glas-Chrommasken mit  $\sim 1\ \mu\text{m}$  [116, 117].

### Automatisierung der Lithographie

Durch die große Anzahl an Einzelbelichtungen war der Lithographieprozess im vorliegenden Fall sehr zeitaufwändig und anfällig für Fehler durch den Bedie-

ner. Eine Automatisierung des Lithographieprozesses beschleunigt den Prozess und verhindert menschliche Fehler wie Mehrfach-, Nicht- oder Fehlbelichtung. Dabei sollte vor allem der Anteil manueller Prozessschritte durch den Einsatz automatisierter Verfahren mit exakt einstellbaren Prozessparametern reduziert werden. Im Speziellen wurde ein automatisierter Aufbau für die Prozessschritte im Lithographieumfeld (Belacken, Trocknen, Softbake und Belichten) entwickelt, um die menschlichen Einflüsse auf die Prozesse zu reduzieren und so die Reproduzierbarkeit der Prozesse zu gewährleisten. Dabei sollte der Prozess und die Anwendungen dieser Technologie so vereinfacht werden, dass diese ungelern und in großem Maßstab angewendet werden können.

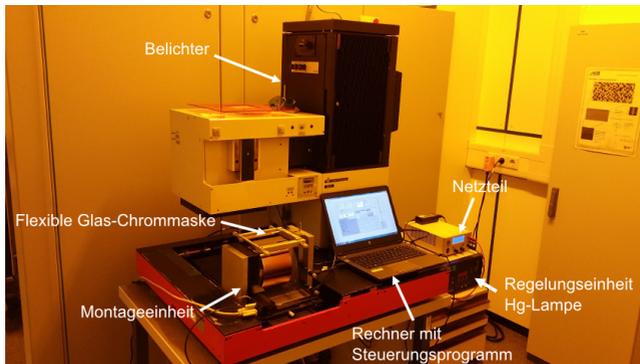


Abbildung 5.15: Teilautomatisierter Aufbau des Belichters MA6 in Gelblichtumgebung zur Erzeugung nahtlos umlaufender Mikrostrukturen auf Stahlhülsen unter Verwendung gebogener Masken.

Als Ausgangspunkt für die Automatisierung wurde der Belichter MA6 von SÜSS MICROTREC verwendet. Dessen Aufbau (siehe Abbildung 5.15) wurde dafür mit Pneumatikzylindern für das Anheben und Ablegen der Maske auf der Hülse ausgestattet (siehe Anhang A.23). Die Shutter im Strahlengang des MA6, der Präzisionsdrehtisch PI M-062.PDV sowie die Pneumatikzylinder zum Anheben der Maske wurden über LabVIEW (National Instruments Corporation, (USA)) gesteuert. Die Maske kann so mittels pneumatischer Zylinder angehoben und mittels Federn definiert auf den Resist gepresst werden, um den Kontakt von Maske

und Resist sicherzustellen. Der Programmablaufplan sowie das User-Interface sind im Anhang A.24 und A.25 aufgeführt. Das Programm bietet im User-Interface verschiedene Modi (siehe Abbildung 5.16), um die Belackung, das Trocknen und die Belichtung durchzuführen. Darüber hinaus wird der jeweilige Status bzw. Prozessschritt angezeigt und bietet so eine übersichtliche Kontrolle des Prozesses. Damit kann die 360°-Lithographie für periodische Strukturen auf der Hülse automatisiert durchgeführt werden.

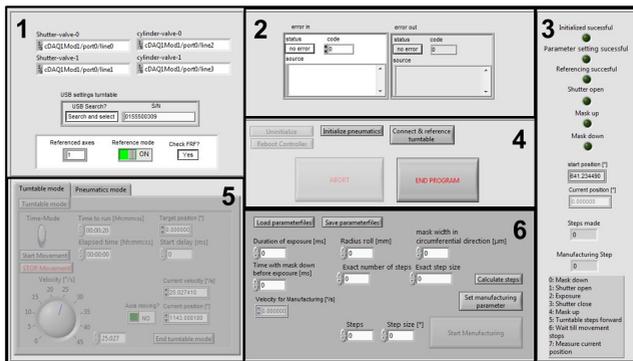


Abbildung 5.16: User-Interface für das Steuerungsprogramm für den automatisierten Lithographieprozess

Das Steuerungsprogramm ist sowohl als Steuerung für die Belackung, als auch für die automatische 360°-Belichtung einer Stahlhülse ausgelegt

- 1 Referenzierung des Präzisionsdrehtisches
- 2 Fehleranzeige
- 3 Statusanzeige zu Prozessschritten
- 4 Initialisierung und Abbruch des Programms
- 5 Modul zum Belacken sowie für Einzelbelichtungen
- 6 Parametereingabe für die nahtlose Werkzeugherstellung

Als Weiterentwicklung der automatisierten, maskenbasierten UV-Lithographie wird derzeit zusammen mit der Fa. Heidelberg Instruments GmbH (D) am Aufbau eines Prototypen für die nahtfreie, maskenlose Laserlithographie auf der Hülse gearbeitet. Durch diese Entwicklung können auch nicht periodische Strukturen über den Umfang abgebildet werden. Gerade in der Entwicklung bietet die la-

serbasierte, maskenlose Lithographie die notwendige Flexibilität und Effizienz, mit der Möglichkeit das Design der Strukturen auf der Hülsoberfläche bei jedem Versuch zu ändern oder anzupassen, ohne Zeit und Kosten für eine neue Photomaske aufzuwenden. Außerdem ermöglicht es diese Technik eine sich über den Umfang verändernde Struktur herzustellen.

Im Anschluss an die Belichtung des Resists, auf der Hülse, wurde dieser nasschemisch entwickelt, um die Strukturen freizulegen. Die Entwicklung kann auf der Montageeinheit durch Drehen der Hülse im Entwickler durchgeführt werden. Hier wurde der Entwickler AZ® 400K 1:4 mit deionisiertem Wasser verdünnt verwendet. Die Entwicklungszeit für eine 20 µm Resistschichtdicke wurde zwischen 180 s und 760 s in Abhängigkeit mit der verwendeten Intensität sowie der Belichtungsart (schrittweise oder umlaufend) variiert (siehe Abbildung 5.8 g-h). Dabei musste der Resist bis auf den Substratgrund durchentwickelt sein, um die Leitfähigkeit für die galvanische Abscheidung sicherzustellen. Dies wurde Mithilfe eines Lichtmikroskops (Leitz UWM SKI, Leitz Messtechnik GmbH, (D)) an mehreren Stellen über die Hülsobreite und den Umfang geprüft. Nur auf der blanken Stahlhülse kann der Prozess gestartet werden und sich eine haftfeste Verbindung zwischen Stahl und Nickel ausbilden. Nach der lithographischen Strukturierung wurde der Resist als Maske zur additiven Strukturierung, zum partiellen galvanischen Abscheiden von Nickelstrukturen [87] auf der Stahlhülse verwendet.

### **5.3.4 Nickelgalvanoformung**

Im Gegensatz zu den subtraktiven nasschemischen Ätzprozessen werden die lithographisch erzeugten Strukturen bei der Galvanoformung direkt auf der Oberfläche der Stahlhülse additiv mit Nickel aufgebaut. Der Galvanoformungsprozess beginnt direkt auf der Oberfläche der frei entwickelten Stahlhülse. Um eine gute Haftung der Nickelstrukturen auf dem Stahlsubstrat zu erreichen, musste wiederholt eine chemische Vorbehandlung der Hülsoberfläche durchgeführt werden. Dazu wurden die freientwickelten Bereiche der Stahlhülse in einer HCl-Lösung (5 Vol.-%)

angeätzt, um die Stahloberfläche zu aktivieren. Die Verweilzeit im Bad betrug bei Raumtemperatur 10 s.

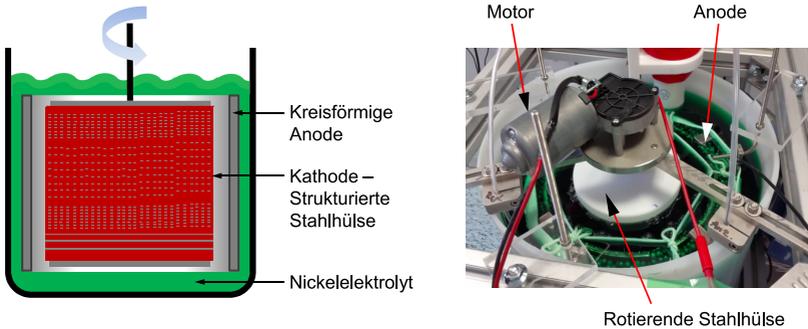


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung des Galvanikaufbaus sowie des realen Aufbaus während einer Abscheidung

Galvanoformung auf der strukturierten Stahlhülse. Durch Drehung der Hülse in einem elektrischen Feld, das durch die Verwendung einer kreisförmigen Anode jederzeit senkrecht zur Oberfläche der Hülse steht, wird ein homogenes Aufwachsen der Nickelschicht erreicht. Die Rotation sorgt für einen verbesserten Abtransport der im Abscheidungsprozess entstehenden Wasserstoffbläschen und beugt einem Verarmen des Bades in der Strukturgeometrie vor.

Um ein homogenes Wachstum der Nickelstrukturen über die gesamte Hülsenmantelfläche hinweg zu gewährleisten, wurde die Hülse auf eine Rotationseinheit gespannt, wodurch die Hülse während des Galvanoformungsprozesses im Nickelsulfamat-Elektrolytbad gleichmäßig innerhalb der kreisförmig angeordneten Anode (siehe Abbildung 5.17) gedreht wurde. Die Anode wurde als ringförmiger, mit Nickelpellets gefüllter Titankorb ausgelegt. Damit konnte eine homogene Verteilung der elektrischen Feldlinien erreicht werden. Die Rotationsgeschwindigkeit der Hülse betrug 10 Umdrehungen pro Minute. Die Rotation der Hülse innerhalb der kreisförmigen Anode ermöglichte eine homogene Stromdichteverteilung und entspricht einer Warenbewegung in der klassischen Galvanoformung auf ebenen Substraten. Sie verbesserte den Elektrolytaustausch in den Resistkavitäten [118], was eine Verarmung des Elektrolyten in Substratnähe verhinderte und so-

mit einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit sicherte. Weiterhin wurde so der Abtransport des sich während der Abscheidung bildenden Wasserstoffs garantiert. Bei dem verwendeten Elektrolyt handelte es sich um einen chloridfreien, borsäurehaltigen Nickelsulfamat-Elektrolyten.

Tabelle 5.2: Parameter und Zusammensetzung des Nickelsulfamat-Elektrolytbades

Nickel	$80 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	$40 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
Tensid	$180 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$
pH-Wert:	3,4...3,6
Badtemperatur:	$52 \text{ }^\circ\text{C}$
Stromdichte:	$0,25 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2} \dots 1 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2}$

Der Nickelsulfamat-Elektrolyt wurde verwendet, um geringe innere Spannungen in den Mikrostrukturen zu gewährleisten und damit die Haftfestigkeit der Strukturen auf dem Stahl zu erhöhen. Über Abscheidezeit und Stromstärke wurde die Nickelhöhe auf maximal  $\frac{2}{3}$  der Höhe des Resists eingestellt, um ein Überwachsen der Resiststrukturen zu verhindern. Die galvanische Abscheidung wurde mit einer Strukturhöhe von  $5 \mu\text{m}$  bei Werkzeug HG5 demonstriert (siehe Abbildung 5.18). Die in der vorliegenden Arbeit Werkzeug HG7 genannte Hülse wurde mit einer Strukturhöhe von  $13 \mu\text{m}$  hergestellt (vgl. Tabelle 5.3). Die Stromdichte während der galvanischen Abscheidung wurde stufenweise von  $0,25 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2}$  bis  $1 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2}$  Gleichstrom erhöht.

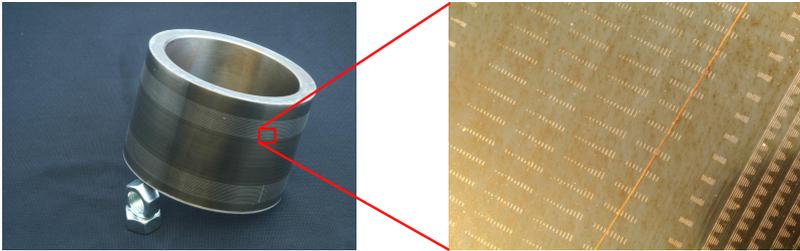


Abbildung 5.18: Stahlhülse mit nahtlos galvanisierten Nickel-Mikrostrukturen; Sechskantmutter M16 (ISO 4032) zum Größenvergleich.  
Detailbild: Makroaufnahme der mikrostrukturierten Oberfläche, Umlaufende und periodische Strukturen; Menschliches Haar zum Größenvergleich.

Durch die Nutzung eines gepulsten Galvanikprozesses ist es möglich, die Oberflächengüte weiter zu verbessern und zusätzlich durch eine Kornfeinung eine Verbesserung der Festigkeitswerte der Nickelstruktur zu erreichen [119].

Nach Beendigung der Galvanoformung wurde der Resist mittels AZ® 400K entfernt und die Stahlhülse anschließend mit DI Wasser gespült und mit Aceton und Isopropanol gereinigt (siehe Abbildung 5.18).

### 5.3.5 Integration der Hülse auf das R2R-Prägewerkzeug

Die strukturierten Hülsen werden im Anschluss an die Galvanoformung der Strukturen mittels eines konischen Klemmechanismus auf einer Trägerwalze montiert (siehe Abbildung 5.8 m). Die Trägerwalze wurde mit Schwerlastlagern in den R2R-Kalender eingebaut. Für ein einfacheres Handling im Prozess, aber auch beim Werkzeugwechsel, wurde das Werkzeugkonzept von Walzen auf Stahlhülsen übertragen. Dabei war eine Fixierung der Hülse auf der Trägerwalze mit einem Radialschlag erforderlich, der deutlich unterhalb der Strukturhöhe liegt. Um diesen Fehler zu minimieren, wurde eine Trägerwalze mit kraftschlüssigem Klemmechanismus für die strukturierten Hülsen konzipiert (siehe Abbildung 5.19). Hülse und Trägerwalze wurden aus dem selben Stahl (1.8550, 34CrAlNi7) gefertigt,

um eine Presspassung durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der Hülse und der Walze während der Heiz- und Kühlzyklen zu vermeiden. Die Nutzung eines Konus erlaubte sowohl eine einfache Montage der Hülse als auch die sichere Demontage der Hülse nach diversen Heiz- und Prägezyklen. So konnte ein Rundlauffehler unter  $1\ \mu\text{m}$  erreicht werden. Mit den geschliffenen Oberflächen der Passung ergibt sich eine gute Wärmeleitung zwischen heizbarer Trägerwalze und der montierten strukturierten Hülse. Die Kombination aus Walze und Spannvorrichtung lässt sich schnell in die Maschine einbauen und ermöglicht Rüstzeiten  $< 15\ \text{min}$  für den Hülsenwechsel. Der Klemmmechanismus zentriert die Hülse in Verbindung mit ihrer Fixierung mittels Wellenmutter auf der Trägerwalze und reduziert so den Rundlauffehler. Weiterhin wurde der optimale Wärmeübergang von der Trägerwalze in die strukturierte Hülse durch die flächige, kraftschlüssige Verbindung und die Wahl des gleichen Materials für Trägerwalze und strukturierte Hülse sichergestellt.

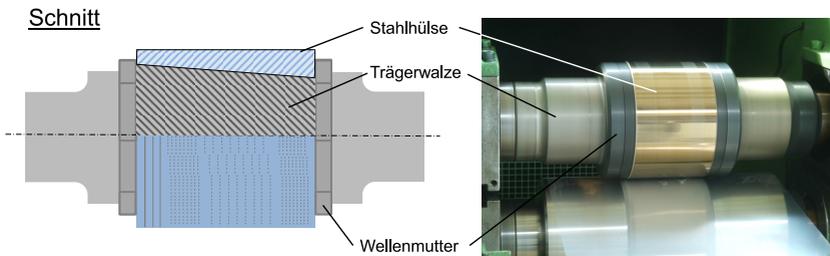


Abbildung 5.19: Schematische und reale Darstellung der Klemmung einer strukturierten Stahlhülse auf der Trägerwalze

## 5.4 Charakterisierung der nahtlos hergestellten Werkzeuge

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl ein positives Werkzeug, im Folgenden als HG5, als auch ein negatives, im Folgenden als HG7 bezeichnet, hergestellt. Die Stahlhülsen konnten aufgrund ihrer Dimensionen nicht direkt mittels Rasterelektronenmikroskop (REM), Weißlichtinterferometer (VSI) (Engl. Vertical Scan-

ning Interferometry) oder Rasterkraftmikroskop (AFM) (Engl. Atomic Force Microscope) charakterisiert werden. Diese Herausforderung besteht auch für größer skalierte industrielle Werkzeugwalzen. Um die Abformqualität beurteilen zu können, wurde von den Werkzeugen jeweils ein PDMS-Abguss eines Umfangssegments angefertigt. Diese PDMS-Abgüsse stellen das Negativ der Werkzeuge dar und konnten mittels der klassischen Methoden charakterisiert werden.

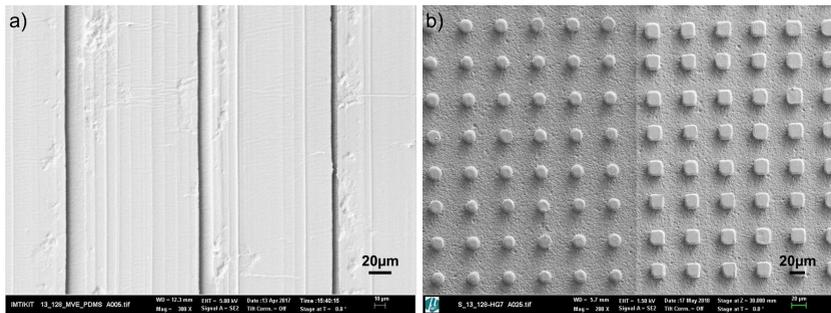


Abbildung 5.20: Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen vom PDMS-Abguss nahtfrei hergestellter Hülsenwerkzeuge

Abbildung 5.20 zeigt REM-Aufnahmen des PDMS-Abgusses der Stahlhülse. In Tabelle 5.3 ist eine Übersicht zu den Werkzeugen HG5 und HG7 gegeben. Das positive Werkzeug HG5 wurde mit periodischen sowie umlaufenden Strukturen hergestellt (siehe auch Abbildung 5.18). Dabei beträgt die Strukturhöhe 5 µm. Die Umfangsstrukturen stellen sich mit lateralen Abmessungen von 8 µm, 12 µm und 18 µm und die freistehenden Strukturen ab 10 µm dar.

Tabelle 5.3: Übersicht zu den verwendeten und nahtlos hergestellten Werkzeugen

	Werkzeug HG5	Werkzeug HG7
Werkzeugart	positiv	negativ
Strukturform	umlaufend	periodisch
Strukturgröße	8; 12; 18 $\mu\text{m}$	18; 20 $\mu\text{m}$
Strukturhöhe	5 $\mu\text{m}$	13 $\mu\text{m}$

Das negative Werkzeug HG7 wurde zur Abformung periodischer Säulen-Strukturen hergestellt. Im Werkzeug wurden Löcher mit kreisförmiger sowie quadratischer Grundfläche im Werkzeug realisiert. Dabei haben die Quadrate eine Kantenlänge von 20  $\mu\text{m}$  und die Kreise einen Durchmesser von 18  $\mu\text{m}$ . Die Strukturtiefe beträgt dabei 13  $\mu\text{m}$ .

## 5.5 Résumé zur Werkzeugherstellung für die R2R-Mikroreplikation

Mit dem Konzept der nahtlos mikrostrukturierten Stahlhülsenwerkzeuge für den kontinuierlichen R2R-Replikationsprozess konnte eine Möglichkeit zur großflächigen lithographischen Mikrostrukturierung zylindrischer Prägewerkzeuge entwickelt werden. Erfolgreich konnten nahtlose Werkzeuge mit positiv und negativ Strukturen für die großflächige Mikrostrukturierung mit der entwickelten und dargestellten Prozesskette zur Herstellung dieser zylindrischen Abformwerkzeuge erzeugt werden. Hierfür wurden flexible Glas-Chrommasken entwickelt und erfolgreich getestet. Die Hülsenwerkzeuge können über die Trägerwalze in den Prägekalender integriert werden und bieten durch die Konus-Passung eine temperierbare und sicher lösbare Verbindung.

*Das Herstellungsverfahren des nahtlos strukturierten Werkzeugs für die Roll-to-Roll Mikroreplikation und die Replikation in thermoplastische Polymere ist veröffentlicht in „Seamless tool fabrication for roll-to-roll-microreplication“,*

*Andreas Striegel, Marc Schneider, Norbert Schneider, Christian Benkel, Matthias Worgull, Microelectronic Engineering, 2018.*



## 6 Mikrostrukturierung von thermoplastischen Folien mittels R2R-Mikroreplikation

Die Vorteile der nahtlosen R2R-Mikroreplikation zeigen sich am deutlichsten bei der Herstellung großflächiger Bauteile auf langen bzw. endlosen Halbzeugmaterialien. Diese können als auf Kerne gewickelte Materialrollen, sog. Coils, in den Prozess eingebracht oder per Extrusion direkt vor dem Prägekalender hergestellt werden. Durch die nahtlose Strukturierung kann das Prägeergebnis im Anschluss bei Bedarf in das gewünschte Format, unabhängig von der Größe der strukturierten Fläche oder des Walzendurchmessers, vereinzelt werden.

Das Prägen von Mikrostrukturen erfolgte in dieser Arbeit mit Hilfe eines modifizierten Laborkalanders (Comerio Ercole, (I)) mit einer maximalen Werkzeugbreite von 300 mm. Die Anlage erlaubt eine maximale Linienlast  $\bar{F}_P$  von  $120 \frac{\text{N}}{\text{mm}}$ , eine Bahngeschwindigkeit  $v_{\text{Bahn}}$  von  $2,2 \frac{\text{m}}{\text{min}}$  bis max.  $39 \frac{\text{m}}{\text{min}}$  und eine mögliche Temperaturregelung der Walzen  $T_{\text{Roll}}$  bis  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ . Um die Temperatur für die Replikation von Hochleistungspolymeren und Metallfolien zu erhöhen, ist das Replikationssystem zusätzlich mit einer Heizstrecke aus IR-Wärmestrahlern aus Keramik ausgestattet worden (siehe Abbildung 6.1). Der Kalender ist mit einem externen Auf- und Abwicklungssystem (Spilker GmbH, (D)) verbunden. Die Strukturierung von kleineren, einzelnen Halbzeuggbögen ist durch manuelles Einführen des Halbzeugs in den Prägespalt ebenfalls möglich. Im Verlauf dieser Arbeit wurden verschiedene Materialien und Materialgruppen mittels R2R-Verfahren strukturiert. Der Großteil der verwendeten Materialien stammt dabei aus der Gruppe der thermoplastischen Kunststoffe.

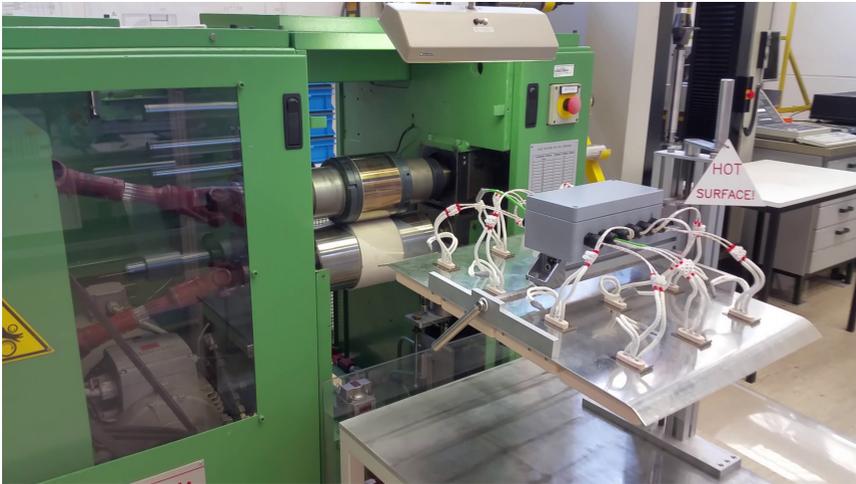


Abbildung 6.1: Kontinuierliche Mikroreplikation auf Polypropylen-Folie unter Verwendung einer nahtfrei strukturierten Stahlhülse. Die Polymerfolie wird vom Abwickler in den Prozess eingebracht und beim Durchlaufen der Vorheizung mittels IR-Strahlern vorgewärmt. Anschließend wird die Folie mit dem geheizten und mikrostrukturierten Werkzeug geprägt. Durch den Aufwickler hinter der Prägeeinheit wird die strukturierte Folie entformt und aufgewickelt.

## 6.1 Kunststoffe und deren Einteilung

Der Begriff Kunststoff ist nach Schwarz et al. (2009) wie folgt definiert:

„Kunststoffe sind künstlich hergestellte Werkstoffe, die mit chemischen Verfahren, entweder durch Umwandlung von Naturstoffen oder in der Mehrzahl aus niedermolekularen Stoffen, «synthetisch» aufgebaut werden. Kunststoffe bestehen aus sehr großen organischen Molekülverbindungen sogenannten Makromolekülen.“ [120].

Je nach Anzahl der Monomere in den Makromolekülen wird die Materialklasse der Kunststoffe in Polymere oder Oligomere unterschieden. Im Fall von Oligomeren bestehen die Makromoleküle aus wenigen Monomeren. Polymere hingegen

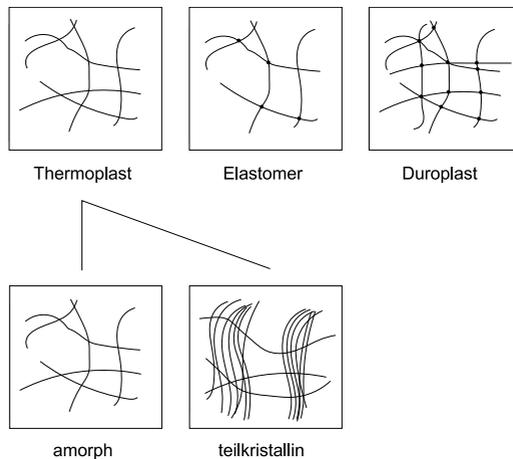


Abbildung 6.2: Einteilung der Polymere nach dem Grad der Vernetzung der Makromoleküle

sind aus vielen Makromolekülen zusammengesetzt, welche wiederum aus vielen Monomeren aufgebaut sind. Aufgrund der hohen Zahl an Monomeren ändert sich durch Hinzufügen oder Entfernen eines Monomers an den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polymere nichts, wohingegen ein Entfernen oder Hinzufügen von Monomeren die Eigenschaften von Oligomeren deutlich verändern kann [27]. Polymere lassen sich durch Polymerisation aus Monomeren synthetisieren und entsprechend ihres Vernetzungsgrades in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste einteilen.

Im Falle von Thermoplasten sind die einzelnen Makromoleküle nicht vernetzt. Bei Elastomeren und Duroplasten hingegen sind die einzelnen Molekülketten chemisch miteinander vernetzt. Elastomere und Duroplaste unterscheiden sich voneinander durch den Vernetzungsgrad der einzelnen Molekülketten miteinander. Weitmaschig vernetzte Ketten heißen Elastomere, engmaschig vernetzte Makromoleküle Duroplaste (siehe Abbildung 6.2). Durch das Vorhandensein bzw. die Ausprägung von Vernetzungen ergibt sich das unterschiedliche Materialverhalten der verschiedenen Polymerklassen.

Thermoplaste zeichnen sich durch einen beliebig oft durchführbaren Wechsel vom Schmelzzustand in den festen Zustand und umgekehrt aus. Sowohl Elastomere als auch Duroplaste, mit Ausnahme der thermoplastischen Elastomere, lassen sich nur während der Synthese plastisch umformen. Sie sind anschließend nicht nochmals aufschmelzbar und nur elastisch oder destruktiv umformbar [29].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche sind aufgrund der oben ausgeführten Materialeigenschaften ausschließlich Kunststoffe aus der Gruppe der Thermoplaste von Bedeutung. Thermoplaste lassen sich weiterhin in amorphe und teilkristalline Thermoplaste einteilen. Amorphe Polymere sind aufgrund ihrer ungeordneten Molekülstruktur in der Regel transparent für Licht im sichtbaren Spektrum. Teilkristalline Thermoplaste dahingegen sind aufgrund der Wechselwirkung des Lichts mit den kristallinen Bereichen opak bis undurchsichtig. Sowohl amorphe als auch teilkristalline Thermoplaste erweichen bei entsprechender Temperaturerhöhung. Der Temperaturbereich, in welchem dies geschieht, wird bei amorphen Polymeren Erweichungsbereich  $\Delta T_E$  genannt und ist durch die Glasübergangstemperatur  $T_g$  charakterisiert. Beim überschreiten von  $T_g$  erweicht das Polymer und geht in einen gummiartigen bis zähflüssigen Zustand über. Teilkristalline Thermoplaste erweichen im Kristallitschmelzbereich. Eine Erhöhung der Temperatur führt dazu, dass die Thermoplaste schmelzflüssig werden. Je größer der kristalline Anteil in den Makromolekülen ist, desto enger ist der Schmelzbereich  $\Delta T_M$ , da die kristallinen Bereiche einen definierten Schmelzpunkt  $T_m$  besitzen (siehe Abbildung 6.3). Oberhalb  $T_m$  und des Schmelzbereichs beginnt der Zersetzungsbereich der Polymere [29].

Die Verwendung des am besten geeigneten Materials und des hierfür angepassten Replikationsprozesses ist der Schlüssel zu funktionellen und erfolgreichen Produkten.

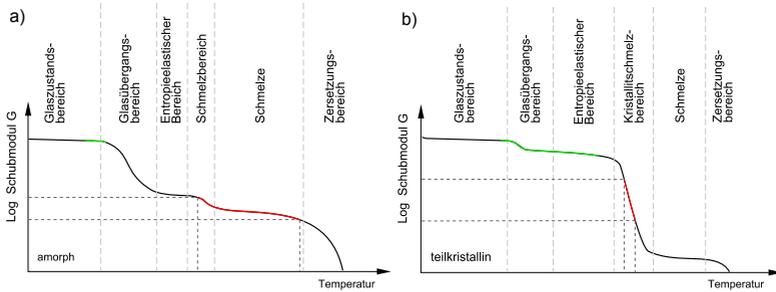


Abbildung 6.3: Thermisches Zustandsdiagramm amorpher und teilkristalliner Thermoplaste mit Prozessfenster für den Replikationsprozess (adaptiert nach [40])

Prozessfenster für den Heißprägeprozess nach [7, 40] (Rot). Das Prozessfenster für teilkristalline Polymere ist deutlich kleiner als das Prozessfenster für amorphe Polymere. Prozessfenster für die R2R-Mikroreplikation von Folienhalbzeug (Grün). Das Prozessfenster für amorphe Thermoplaste ist hier deutlich kleiner als das Prozessfenster für teilkristalline Thermoplaste.

Die Materialklasse der Polymere zeichnet sich durch eine Vielzahl an Eigenschaften aus, die ihren Einsatz in verschiedensten Anwendungen und Umgebungen ermöglichen. Das im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Polypropylen PP  $[CH_2CH(CH_3)]_n$  ist wie viele Polyolefine chemisch sehr beständig und nur mit wenigen Lösungsmitteln lösbar. Des Weiteren ist Polypropylen (PP) durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- Niedrige Dichte
- niedrige Neigung zur Spannungsrisbildung
- vielseitige Möglichkeiten, mechanische Eigenschaften einzustellen
- gute Verarbeitbarkeit
- Lebensmittelechtheit
- Sterilisierbarkeit

Thermoplastische Hochleistungspolymere bieten eine große Vielfalt an chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche sie für verschiedenste Anwen-

dungen in der Optik, der Medizintechnik oder im Rahmen chemischer Anwendungen prädestinieren. Die außerdem in dieser Arbeit verwendeten Polymere Polytetrafluorethylen (PTFE) sowie Fluorethylen-Propylen (FEP) zeigen ein hydrophobes Materialverhalten und eignen sich somit z.B. zur Steuerung des Benetzungsverhaltens durch Mikro- und Nanostrukturierung für superhydrophobe Oberflächen zur Reibungsreduktion in Wasser oder Selbstreinigungseffekte auf Basis des Lotuseffektes. Die spezifischen Materialeigenschaften sowie die Struktur erfordern jeweils spezifische Prägeparameter, um ein optimales Prägeergebnis zu erzielen. Die wichtigsten Parameter stellen die Werkzeuggüte für ein fehlerfreies Entformen sowie die Prägekraft und -temperatur für eine exakte Replikation der Strukturen dar. Eine Einteilung der thermoplastischen Polymere nach ihrem  $T_g$  in Standardpolymere, Technische Polymere und Hochleistungspolymere wurde von Worgull *et al.* [40] vorgenommen.

Die Nutzung der aufgezählten Polymere ist in diskontinuierlichen und seriellen Replikationsprozessen für makroskopische Bauteile sowie beim ebenen Heißprägen von Mikrostrukturen im Gegensatz zur großflächigen R2R-Mikroreplikation bereits Stand der Technik [40]. Die erfolgreiche kontinuierliche und endlose Strukturierung dieser Materialien mittels R2R-Prozess und damit der Zugang zu großflächigen, funktionellen Massenbauteilen wurde im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt und gezeigt. Dies ist im Folgenden ausführlich erläutert.

Um die Werkzeuggüte, Verschleißbeständigkeit und Haftung der Mikrostrukturen bei der Mikroreplikation zu zeigen, wurde die Abformung einer strukturierten Hülse in verschiedenen thermoplastischen Polymeren durchgeführt. Angefangen bei Polypropylen (ETIMEX PURELAY®-Pharm FG-100E, ETIMEX Primary Packaging GmbH, (D)), als Vertreter eines technischen thermoplastischen Polymers, über die fluorierten Kunststoffe PTFE (Bohlender GmbH, (D)) und FEP (FEP500c, DuPont Corp, (USA)) bis hin zu den hochtemperaturbeständigen Materialien wie Polysulfon (PSU) (Lite U, LITE GmbH, (A)), Polyethersulfon (PES) (Lite S, LITE GmbH, (A)), Liquid Crystal Polymer (LCP) (KURURAY CO.,LTD, (J)) und Polyetheretherketon (PEEK) (Lite TK, LITE GmbH, (A)) (siehe Tabelle 6.3 und Abbildung 6.7) wurden verarbeitet [42, 121].

## 6.2 Mikrostrukturierung technischer Thermoplaste mittels R2R-Replikation

Polypropylen (PP) zählt, wie Eingangs bereits erwähnt, zu den teilkristallinen Thermoplasten. Aufgrund seiner Eigenschaften ist PP eines der am häufigsten verwendeten Polymere [122]. Die Polymerisation findet unter Zuhilfenahme von Katalysatoren aus dem Monomer Propen ( $C_3H_6$ ) statt. Aufgrund seiner niedrigen Glasübergangstemperatur ist PP zum Einfahren eines Prägeprozesses hervorragend geeignet. Da die in Kapitel 9 untersuchten Vliesstoffe aus PP-Fasern bestehen, gaben die hier ermittelten Prägeparameter auch den Ausgangspunkt für die Untersuchung der Strukturierbarkeit dieser thermoplastischen Vliesstoffe. Die Replikation der Mikrostrukturen in PP erfolgte auf der in Kapitel 4 beschriebenen und in Abbildung 4.2 sowie Abbildung 6.1 dargestellten R2R-Anlage. Der schematische Prozessablauf für die R2R-Mikroreplikation ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

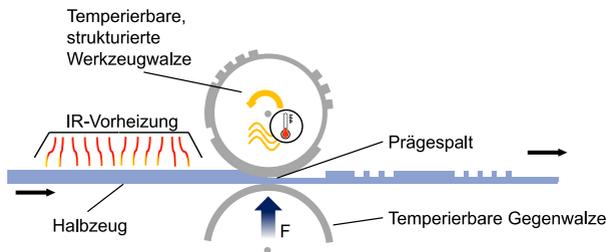


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des R2R-Mikroreplikationsprozessablaufs

Das Halbzeugmaterial wird durch den Abwickler vom Coil gewickelt und durchläuft die IR-Vorheizung, wodurch die Folienoberfläche erwärmt wird, bevor sie im Arbeitsspalt durch Krafteinwirkung zwischen der Werkzeug- und Gegenwalze (beide temperierbar) strukturiert wird. Der Aufwickler ermöglicht über Zugspannung das tangentielle Entformen der strukturierten Folie und wickelt die erhaltene Folie wieder auf einen Kern auf.

Das Halbzeugmaterial wurde durch den Abwickler vom Coil abgewickelt (Bahnspannung 15 N). Die Folie durchlief die IR-Vorheizung, wodurch die Folien-

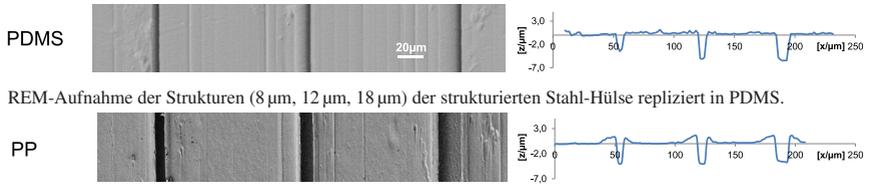
oberfläche auf Prägtemperatur erwärmt wurde, bevor sie im Arbeitsspalt durch Krafteinwirkung geprägt und durch die temperierbare Werkzeugwalze strukturiert wurde. Die Führungsrollen erlaubten das Einstellen des Umschlingungswinkels der Folie an der Werkzeugwalze für einen besseren Wärmeübergang. Nach der Strukturierung der PP-Folie wurde diese durch die Bahnspannung (Bahnspannung 10 N) entformt. Der Aufwickler ermöglichte über Zugspannung das tangential Entformen der strukturierten Folie und wickelte die erkaltete Folie wieder auf einen Kern auf.

Mit dem Werkzeug HG5 (erhabene Linienstrukturen) wurden die Versuche der Mikroreplikation in Folienhalbzeug sowohl aus PP als auch aus Hochleistungspolymeren und Metallfolien durchgeführt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.3 festgehalten und die Ergebnisse bildlich in Abbildung 6.7 dargestellt. Um den Verschleiß des Werkzeugs sowie die Haftfestigkeit der Nickelstrukturen auf der Stahlhülse zu untersuchen, wurde eine Abformung des Werkzeugs in über 130 m PP-Folie durchgeführt. Dabei ergab sich eine durchgehend strukturierte Fläche von 13 m<sup>2</sup>. Die Kanäle konnten unter Verwendung der optimierten Prozessparameter (siehe Tabelle 6.1) mit einer Tiefe von 5 µm repliziert werden. Die Bahngeschwindigkeit betrug dabei 5  $\frac{\text{m}}{\text{min}}$ .

Tabelle 6.1: Prozessparameter für die Strukturierung von PP mittels Positivwerkzeug HG5

Material	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{Roll}$ [°C]	$T_{Pre}$ [°C]	$F_P$ [ $\frac{\text{N}}{\text{mm}}$ ]	$v_{Bahn}$ [ $\frac{\text{m}}{\text{min}}$ ]
Polypropylen (PP) amorph	-20	162	93	95	60	5

Von einem Werkzeugelement wurde nach der Abformung ein Abguss in PDMS angefertigt, um die Strukturen im REM (Zeiss SUPRA 60 VP, Carl Zeiss AG, (D)) untersuchen zu können. Die REM-Aufnahmen des PDMS-Abgusses und die replizierten Mikrostrukturen sind in Abbildung 6.5 gegenübergestellt und zeigen keinen erkennbaren Verschleiß des Werkzeugs.



REM-Aufnahme der Strukturen (8  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$ , 18  $\mu\text{m}$ ) der strukturierten Stahl-Hülse repliziert in PDMS.

REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen in Umfangsrichtung (8  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$ , 18  $\mu\text{m}$ ) repliziert in PP.

Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen der replizierten Strukturen in PP

Im Gegensatz zur Abformung eines Werkzeugs mit positiven/erhabenen Strukturen, muss bei der Abformung eines negativen Werkzeugs das Polymer in die Kavitäten des Werkzeugs hineinfließen bzw. hineingepresst werden. Um dies zu gewährleisten, muss das Polymer eine niedrige Viskosität während des Prägeprozesses haben. Die R2R-Replikation des negativen Werkzeugs HG7 in PP-Folie zeigte bei Verwendung der Prägeparameter PP 12 (siehe Tabelle 6.2) eine Strukturierung vergleichbar dem PDMS-Abguss (vergleiche Abbildung 5.20). Eine Abformung der Kavitäten bis zur vollständigen Strukturfüllung wurde somit nachgewiesen.

Tabelle 6.2: Prozessparameter für die Strukturierung von PP-Folie mittels Werkzeug HG7

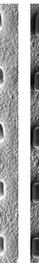
Versuch	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{Roll}$ [°C]	$T_{Pre}$ [°C]	$F_p$ [ $\frac{N}{mm}$ ]	$v_{Bahn}$ [ $\frac{m}{min}$ ]	Replizierte Strukturhöhe [µm]	REM-Aufnahme [ $20\mu m$ ]
PP1	-20	162	95	-	360	2,2	0,28	
PP2	-20	162	95	100	360	2,2	3,5	
PP3	-20	162	95	110	360	2,2	9,0	
PP4	-20	162	95	120	360	2,2	10,67	
PP5	-20	162	95	130	360	2,2	9,5	
PP6	-20	162	95	140	360	2,2	11,17	
PP7	-20	162	95	150	360	2,2	11,25	
PP8	-20	162	95	160	360	2,2	11,75	
PP9	-20	162	95	170	360	2,2	11,75	
PP10	-20	162	95	180	360	2,2	11,42	
PP11	-20	162	120	170	360	2,2	12,67	
PP12	-20	162	130	170	360	2,2	13,0	

Abbildung 6.6 zeigt den Einfluss der verwendeten Prägetemperatur auf das Fließverhalten des Polymers bei ansonsten gleichen Prozessparametern. Das Werkzeug HG7 wurde bei verschiedenen Temperaturen in PP abgeformt. Die REM-Bilder sind jeweils an zufälligen Stellen auf der Probe aufgenommen worden. Die Strukturhöhe wurde anschließend mittels Weißlichtinterferometriemessung (Bruker Contour GT-K, Bruker, (D)) an mehreren zufällig ausgewählten Stellen auf der Probe gemessen. Die Messungen wurden mit der Operationssoftware Vision64® durchgeführt. Anschließend wurden die Daten mit der Software Gwyddion (Version 2.23 und 2.49) [123] ausgewertet. Mit steigender Temperatur nimmt bekanntlich die Viskosität des Polypropylens ab und die Kavitäten des Werkzeuges HG7 konnten unter der aufgebrachten Prägekraft zunehmend bis zur Abformung der gesamten Strukturhöhe (13  $\mu\text{m}$ ) gefüllt werden.

Die Versuche wurden sämtlich bei einer maximaler Prägekraft von  $360 \frac{\text{N}}{\text{mm}}$  und minimaler Bahngeschwindigkeit von  $2,2 \frac{\text{m}}{\text{min}}$  durchgeführt. Der erste Versuch erfolgte unter Verwendung der geheizten Prägwalze (95 °C). Im Anschluss daran wurde die Folie mittels IR-Vorheizung vorgewärmt und mit der auf 95 °C geheizten strukturierten Walze geprägt, bis die Folie durch die Vorheizung bei 180 °C und die aufgebrachte Bahnspannung Falten aufwarf, wodurch das Prägen nicht mehr möglich war. Die Temperatur der Prägwalze wurde so niedrig wie möglich gehalten, um diese im Prozess zur Folienkühlung einzusetzen, sodass die Entformkräfte von der Folie aufgenommen werden konnten. Anschließend wurde die Temperatur über die Vorheizung soweit reduziert (170 °C), bis der Faltenwurf nicht mehr auftrat. Darauf folgend wurde die Prägwalze weiter aufgeheizt, bis die gesamte Strukturtiefe abgeformt werden konnte. Höhere Temperaturen im Prozess haben zu einem vollständigen Aufschmelzen der PP-Folie geführt, sodass der Abformvorgang nicht mehr fehlerfrei ablaufen konnte. Die Folie klebte nach dem Durchlaufen des Prägespaltes an der Werkzeugwalze. Die Haftung des Polymers in den Strukturen des Werkzeugs war größer als die übertragbare Zugspannung. Die Folie konnte die Zugkräfte zum Entformen nicht mehr aufnehmen und es kam zum Bahnabriss.

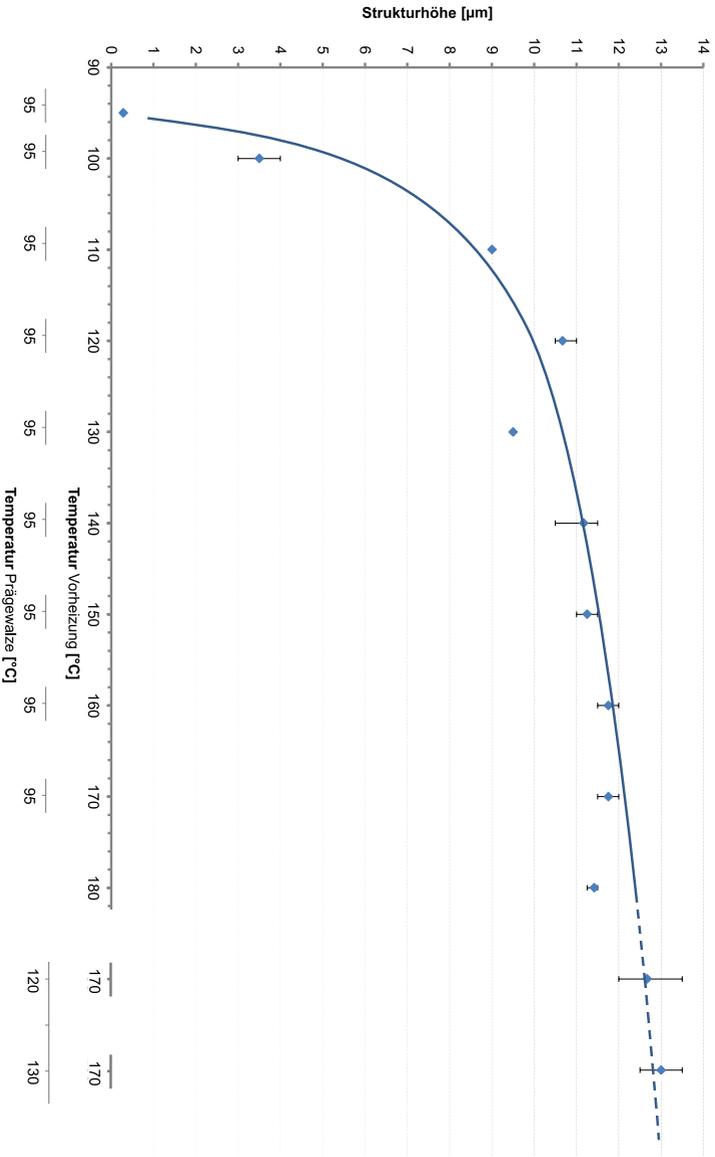


Abbildung 6.6: Auswertung der abgeformten Strukturhöhe unter Verwendung des Negativwerkzeuges HG7. (Trendlinie in blau)

Das Werkzeug HG7 wurde bei verschiedenen Temperaturen in PP abgeformt. Die Strukturhöhe wurde anschließend mittels Weißlichtinterferometrie gemessen. Das Diagramm zeigt die zunehmende Formfüllung der Werkzeugkavitäten bei steigender Prägetemperatur und damit sinkender Polymerviskosität.

Die Folie aus PP wurde sowohl mit dem Positivwerkzeug HG5 als auch mit dem Negativwerkzeug HG7 strukturiert. Die unterschiedlichen Prozessparameter für den erfolgreichen Abformprozess der verschiedenen Werkzeuge zeigen deutlich den Einfluss der Werkzeugart auf den Prägeprozess (vergleiche Tabelle 6.2 und Tabelle 6.1).

### **6.3 Mikrostrukturierung von Hochleistungspolymeren mittels R2R-Replikation**

Um möglichst viele Funktionalitäten und damit Anwendungen zu ermöglichen, ist es notwendig eine möglichst breite Materialpalette verarbeiten bzw. strukturieren zu können. Aus diesem Grund wurden die Abformuntersuchungen auf die Klasse der Hochleistungspolymere ausgeweitet. Diese Materialien zeichnen sich meist durch eine erhöhte  $T_g$  gegenüber technischen Thermoplasten aus. Durch die Abformversuche wurden weitere Erkenntnisse über die Haftfestigkeit der Strukturen auf den Hülsenwerkzeugen sowie über den entwickelten R2R-Prozess gesammelt. Abhängig von der Erweichungstemperatur der untersuchten Polymere erfolgte die Erwärmung der Polymerfolien konduktiv über die geheizte Prägwalze (Hülse) oder zusätzlich durch das IR-Vorheizsystem. Um den Wärmeübergang auf die Folien zu verbessern, wurde die Bahngeschwindigkeit für alle Proben auf  $2,2 \frac{\text{m}}{\text{min}}$  verringert, wodurch das Polymer eine längere Zeitspanne aufgeheizt wurde. Die Temperatur der elastischen Gegenwalze wurde in einem Bereich zwischen  $63 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $68 \text{ }^\circ\text{C}$  geregelt. Durch diese, im Vergleich zu  $T_g$  niedrige Temperatur, wurde ein Aufschmelzen der Folienrückseite vermieden und es kam zu keinem relevanten Abfall der Zugfestigkeit und damit einem Bahnabriss oder einem Aufwellen der unter Zug stehenden Polymerbahn. Weiterhin war die Temperatur der Gegenwalze somit hoch genug, um ein Abkühlen des zu strukturierenden Materials unter die Prägetemperatur zu vermeiden.

Tabelle 6.3: Prozessparameter für die Strukturierung von Hochleistungspolymeren mittels Positivwerkzeug HG5

Material	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{Roll}$ [°C]	$T_{Pre}$ [°C]	$F_p$ [ $\frac{N}{mm}$ ]	$v_{Bahn}$ [ $\frac{mm}{min}$ ]	
Fluorethylenpropylen (FEP)	teilkristallin	80	290	170	350	350	2,2
Polytetrafluorethylen (PTFE)	teilkristallin	115	327	145	180	350	2,2
Polyetheretherketon (PEEK)	teilkristallin	143	343	160	300	360	2,2
Polysulfon (PSU)	amorph	190	-	155	-	300	2,2
Polyethersulfon (PES)	amorph	230	-	166	-	300	2,2
Liquid Crystal Polymer (LCP)	teilkristallin	140	280	170	-	360	2,2
Zum Vergleich: Polypropylen (PP)	amorph	-20	162	93	95	60	2,2

Die Strukturierung der Hochleistungspolymeren erfolgte mit Werkzeug HG5 nahe des jeweiligen Glasübergangsbereichs für amorphe Polymere und oberhalb des Glasübergangsbereichs sowie unterhalb des Schmelzbereichs für teilkristalline Polymere (siehe Abbildung 6.7 und Tabelle 6.3).

Abbildung 6.7 zeigt oben eine REM-Aufnahme eines PDMS-Abguss der galvanisch erzeugten Nickelstrukturen. Dieser Abguss dient als Referenz für die Mikroreplikation in den verschiedenen Hochleistungspolymeren. Die REM-Bilder und korrespondierenden VSI-Scans wurden an zufällig ausgewählten Positionen aufgenommen, um eine statistische Auswertung der gesamten Replikationsqualität zu ermöglichen.

Die Strukturen wurden mittels kontinuierlicher Replikation eines nahtlos strukturierten Hülsenwerkzeugs in den Kunststoff übertragen. Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeiten der Strukturierung verschiedener Polymere mittels R2R-Mikroreplikation unter Verwendung des vorgestellten Werkzeug- und Prozesskonzeptes.

Die Mikrostrukturierung in thermoplastische Folien konnte mit der aufgebauten Anlage erfolgreich umgesetzt werden. Für die verwendeten Materialien wurden optimierte Parameter gefunden, die eine großflächige und kontinuierliche Strukturierung zulassen.

Die Prozessfenster für die replizierten Materialien lassen sich nach Art des verwendeten Thermoplasten gliedern. Die Replikation in PSU und PES als amorphe Thermoplaste erfolgte unterhalb der Glasübergangstemperatur. Dieses Prozessfenster ist für Strukturen mit niedrigem Aspektverhältnis geeignet. Bei dieser Temperatur liegt die erreichte Tiefe der Kanäle dennoch bei ca. 3  $\mu\text{m}$ . Um eine Replikationstiefe von 5  $\mu\text{m}$  zu erreichen, ist eine Temperaturerhöhung erforderlich. Die teilkristallinen Materialien FEP und PTFE mussten für eine erfolgreiche Strukturierung über  $T_g$  erwärmt werden. Die fluorierten Polymere zeigen ein ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten und stellen sich durch die fehlende Nachdruckzeit nach der Replikation im Prägespalt so zurück, dass eine Tiefe von 5  $\mu\text{m}$  nicht über die gesamte Fläche erreicht wurde. Die Hochtemperatur-Polymere LCP, und Polyetheretherketon (PEEK) wurden über  $T_g$  und unterhalb  $T_m$  strukturiert.

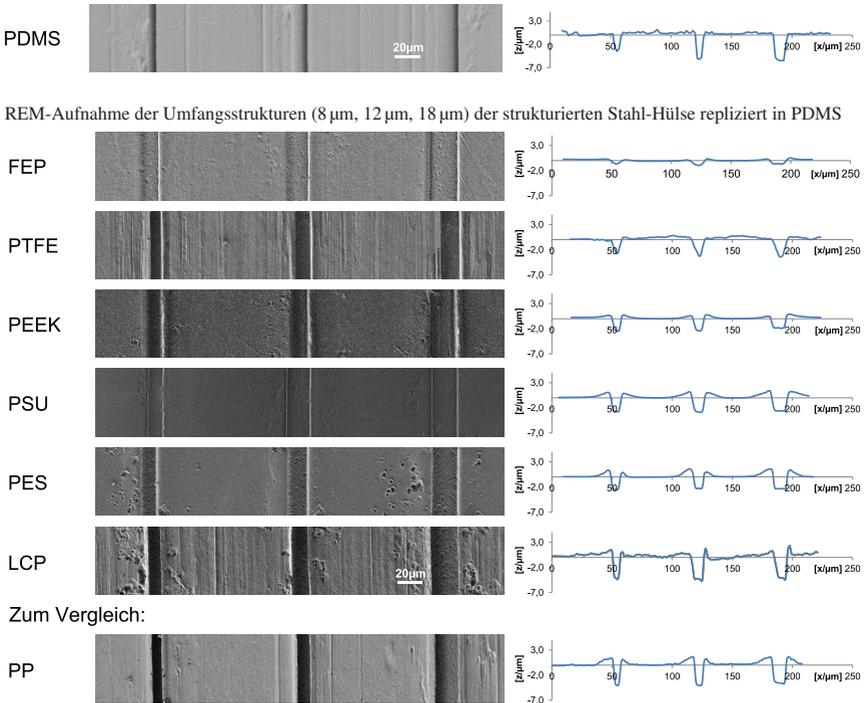


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen der replizierten Strukturen in verschiedenen Polymeren

In beiden Fällen war die Replikation bis zur vollen Tiefe der Kanäle von 5 µm möglich.

Der R2R-Aufbau bringt durch die zum Prägen verwendete Linienlast eine Randüberhöhung in das Prägergebnis ein. Das verdrängte Material kann im Moment des Prägens vor oder hinter den Prägespalt verdrängt werden. Die Randüberhöhung kann durch eine, im Vergleich zur  $T_g$  des Polymers, geringere Prägetemperatur verringert werden, da eine niedrigere Temperatur ein geringeres Fließverhalten des Materials zur Folge hat.

Prozesstechnisch kann der Effekt durch eine Verlängerung der Kontaktzeit zwischen Werkzeug und Halbzeug verringert werden. Dies ließe sich durch die Vergrößerung des Umschlingungswinkels der Werkzeugwalze erreichen. Der Umschlingungswinkel des Halbzeugmaterials um das Werkzeug kann z.B. durch mehrere Gegenwalzen oder durch den Einsatz von Trägerbändern zwischen zwei Gegenwalzen erreicht werden. Dadurch würde sich nach dem Prägen noch eine Nachdruckzeit ergeben.

## **6.4 Résumé zur Mikrostrukturierung thermoplastischer Folien mittels R2R-Mikroreplikation**

Mittels Abformversuchen in verschiedenen Polymerfolien konnte die Funktion der aufgebauten R2R-Anlage sowie der Stahlhülsenwerkzeuge gezeigt und der entwickelte Prozess eingefahren sowie Prozessparameter für die Mikrostrukturierung mittels R2R verschiedener Polymere gefunden werden. Außerdem wurden die Einflüsse der Prägwerkzeugart auf den Prozess untersucht und entsprechende Anpassungen für die Prozessführung abgeleitet. Weiterhin wurden erste Untersuchungen zur Haftfestigkeit der Nickelstrukturen auf den Hülsenwerkzeugen durchgeführt. Die Strukturen zeigten sich dauerhaft haftfest und die Werkzeuge zeigten keinen Verschleiß und bieten so die Möglichkeit, Untersuchungen zur Strukturierung weiterer Materialklassen durchzuführen.

*Das Herstellungsverfahren des nahtlos strukturierten Werkzeugs für die Roll-to-Roll Mikroreplikation und die Replikation in thermoplastische Polymere ist veröffentlicht in „Seamless tool fabrication for roll-to-roll-microreplikation“, Andreas Striegel, Marc Schneider, Norbert Schneider, Christian Benkel, Matthias Worgull, Microelectronic Engineering, 2018.*



## **7 Strukturierung eines Formgedächtnispolymers mittels R2R-Mikroreplikation**

Bei der Verwendung von Mikro- und Nanostrukturen tritt oft die Frage auf, ob die Funktionalität bei mechanisch beschädigten Strukturen verloren gehen kann. Unter Nutzung herkömmlicher Materialien sind die Mikrostrukturen sehr empfindlich gegenüber mechanischer Krafteinwirkung, was zu einem Verlust der Funktionalität führen kann. Durch die Nutzung intelligenter Materialien lässt sich dieser Verlust verhindern.

### **7.1 Formgedächtnispolymere**

Intelligente Werkstoffe oder Smart Materials bezeichnen Materialien, welche auf bestimmte Umwelteinflüsse reagieren [124–128]. Formgedächtnispolymere (FGP) zählen zu diesen Materialien. Sie reagieren auf einen äußeren Reiz und „erinnern“ sich an die ursprünglich programmierte Form. Neben den Polymeren, die durch Wärme ausgelöste Reaktionen zeigen, existieren auch Polymere, welche auf bestimmte Lösungsmittel oder Licht reagieren [124, 129, 130].

Ein FGP ist dahingehend definiert, dass es eine zuvor definierte Form nach bspw. einer Deformation durch Anlegen eines externen Triggers wieder herstellen kann. Das hier verwendete FGP Tecoflex® EG-72D ist ein thermoplastisches amorphes Blockcopolymer aus Polyurethan (TPU) auf Basis von aliphatischen Polyethern in medizinischer Qualität, welches von der Firma Lubrizol (USA) hergestellt wird. Tecoflex® EG-72D zeigt einen thermisch programmierbaren Effekt. Der Programmiervorgang bzw. die Rückstellung basiert auf der molekularen Struktur

des Polymers. Durch die Verarbeitung des Materials über einer bestimmten Temperatur wird das Polymer permanent programmiert. Die so hergestellte Form wird als permanente Form bezeichnet. Die Programmiertemperatur für die permanente Form wird als  $T_{Perm}$  gekennzeichnet. Wird das Polymerbauteil nun bei niedrigeren Temperaturen in eine andere Form gebracht, spricht man von der temporären Form. Durch Wärmeeinwirkung oberhalb der Schalttemperatur  $T_{Schalt}$  wird das Polymer von der temporären in die permanente Form überführt. Das Material „erinnert“ sich an die permanent programmierte Form.

Die Funktion des „Erinnerns“ basiert auf dem inneren Aufbau des Polymers. Dieses ist aus harten und weichen Segmenten aufgebaut (siehe schematische Darstellung in Abbildung 7.1). Harte Segmente sind jeweils für die permanente und weiche Segmente für die Fixierung der temporären Form verantwortlich. Die Netz-Verbindungspunkte sorgen durch ihren Aufbau für die höchste Übergangstemperatur  $T_{Perm}$  im Polymer und stellen die harten Segmente dar. Die permanente Form bleibt im Material gespeichert, bis die harten Segmente neu programmiert werden.

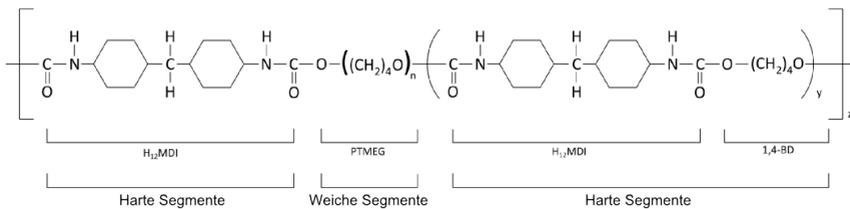


Abbildung 7.1: Darstellung der Strukturformel des chemischen Aufbaus von Tecoflex® EG-72D

Die Makromoleküle bestehen aus H<sub>12</sub>MDI, das die harten Segmente darstellt. Sie sind für die permanente Form des Polymers verantwortlich. Der zweite Teil des Makromoleküls ist Poly(tetramethylen) Glykol (PTMEG) als weiches Segment, das für das Halten der temporären Form verantwortlich ist (nach [131]).

Die Schaltsegmente erweichen unterhalb der Glasübergangstemperatur der Netz-Verbindungs-elemente und stellen die weichen Segmente dar. Wenn ein Wärmeeintrag über die Temperatur zum temporären Programmieren von Formgedächtnispolymer ( $T_{Temp}$ ) stattfindet, löst dies die entsprechende Reaktion, das Erweichen

der weichen Segmente im Polymer aus und das Material nimmt dadurch wieder die permanente Form an.

Die charakteristischen Temperaturen des FGPs Tecoflex® EG-72D sind [132]:

$$T_{Schalt} = 55 \text{ °C} \qquad T_{Perm} \approx 105 \text{ °C}$$

Anwendungen und Beispiele für intelligente Werkstoffe sind dielektrische Elastomeraktoren, welche in der Aktorik, Sensorik sowie Energieumwandlung Anwendung finden [133]. Piezoelektrische Materialien wandeln Kraft in Ladungstrennung um und finden Anwendung als Ultraschallumwandler und elektromechanische Transformatoren z.B. im Automobilbau als Kraftstoffinjektoren für Motoren sowie in der Medizintechnik als Ultraschallsensoren [134]. Chromogene (elektrochrome, photochrome und thermochrome) Materialien, z.B. Werkstoffe mit schaltbarer optischer Transmission, werden im Bereich Architektur und Bau für energieeffiziente Gebäude eingesetzt [135].

Die Anwendungsgebiete von polymeren Formgedächtnismaterialien sind vielfältig und reichen von Gelenken für die Raumfahrttechnik [136] bis in die Medizintechnik in der die Materialien zusätzlich biokompatibel und biologisch abbaubar sein müssen und beispielsweise für Wundverschlüsse mit definierter Kraft verwendet werden [137]. Bisherige Anwendungen für FGP stellen unter anderem Stents in der Medizintechnik dar [138]. Dabei wird der zusammengefaltete Stent in das Blutgefäß eingebracht, bevor ein kontrollierter externer Stimulus ein Entfalten des Geflechts triggert und somit die Blockade öffnet.

Die FGP lassen sich für verschiedene Anwendungen zusätzlich anpassen. Buckley *et al.* (2006) [139] z. B. füllten das FGP mit ferromagnetischen Mikropartikeln. So lässt sich die thermisch induzierte Rückstellung mittels Induktion über ein Magnetfeld herbeiführen.

Durch die Kombination von Formgedächtnispolymeren mit großflächiger Mikrostrukturierung könnten bspw. Anwendungen wie selbstheilende, selbstreinigende Solarzellenbeschichtungen ermöglicht werden. Als aliphatisches Polyurethan bietet sich Tecoflex® EG-72D für optische Anwendungen an, da dieses eine inhärente UV-Stabilität bietet und dadurch keine Vergilbung des Materials auftritt [140].

Die Selbstreinigung wäre über die Anwendung einer superhydrophoben Mikro- bzw. Nanostruktur nach dem Vorbild des Lotuseffekts realisierbar. Wenn die Struktur durch äußere Einflüsse beschädigt werden sollte, stellt sich diese durch Ausnutzung des Formgedächtniseffektes unter Sonneneinstrahlung wieder her.

## 7.2 Prozessführung und Programmierung von Formgedächtnispolymeren

Im Folgenden wird die Strukturierung des FGPs Tecoflex® EG-72D mittels R2R beschrieben. Durch die Untersuchung wird nachgewiesen, dass es möglich ist, Tecoflex® EG-72D mittels R2R-Prozess zu strukturieren und die Formgedächtnisfunktion für die Wiederherstellung der Mikrostrukturen nach mechanischer Deformation zu nutzen.

Wie einleitend beschrieben, bietet die Kombination von Formgedächtnispolymeren mit der R2R-Mikrostrukturierung zahlreiche Möglichkeiten für großflächige Anwendungen.

Den Eigenschaften von Tecoflex® EG-72D muss mit einem angepassten Prägeprozess Rechnung getragen werden (siehe Abbildung 7.3). Der Strukturierungsprozess des Formgedächtnismaterials unterscheidet sich von der Strukturierung von herkömmlichen Thermoplasten. Die Folie muss zunächst über  $T_{Perm}$  aufgeheizt, in den Prägespalt eingebracht und geprägt werden. Der Prägevorgang unter Kraftereinwirkung muss bei  $T > T_{Perm}$  stattfinden, um das Polymer in die permanente Form zu programmieren. Es muss daher sichergestellt werden, dass das Entformen unterhalb von  $T_{Perm}$  stattfindet, um die Rückstellung auf eine durch den Entformvorgang evt. deformierte Struktur zu vermeiden. Dies kann auf mehrere Arten sichergestellt werden.

- Variante 1: Verwendung einer Vorheizung für das Heizen über  $T_{Perm}$  und das Prägen mit einer Walze  $T \approx T_{Perm}$  mit einer anschließenden Abkühlung der Tecoflex®-Folie mittels eines Kaltluftstroms auf die Folienrückseite. Dabei wird die Folie unter  $T_{Perm}$  abgekühlt und kann entformt werden.

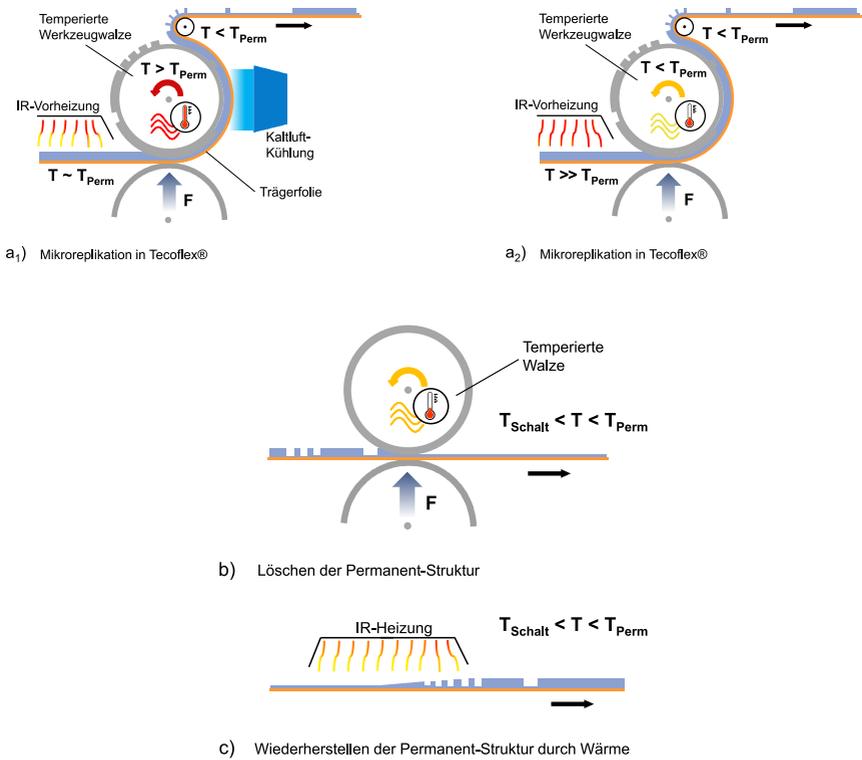


Abbildung 7.3: Schematischer Ablauf des R2R-Prägeprozesses für das FGP Tecoflex® EG-72D

- a<sub>1</sub>) Prozessvariante 1: Tecoflex® mittels Vorheizung auf  $T > T_{perm}$  aufheizen und mittels Kraft über die geheizte Prägewalze strukturieren. Nach dem Prägespalt wird die Folie durch einen Kaltluftstrom unter  $T_{perm}$  abgekühlt
- a<sub>2</sub>) Prozessvariante 2: Tecoflex® mittels Vorheizung auf  $T > T_{perm}$  aufheizen und mittels Kraft über die Prägewalze strukturieren. Nach dem Prägespalt wird die Folie durch die kalte Prägewalze unter  $T_{perm}$  abgekühlt
- b) Löschen der Permanent-Struktur mittels Prägen bei  $T_{Schalt} < T < T_{perm}$
- c) Wiederherstellen der temporär zerstörten/gelöschten Permanent-Struktur durch Wärme

- Variante 2: Verwendung der Vorheizung für das Heizen auf  $T \gg T_{perm}$  und das Prägen mit einer Walze  $T < T_{perm}$ . Somit wird die Folie schon während

des Prägevorgangs im Prägespalt gekühlt und ist durch den anpassbaren Umschlingungswinkel nach einer an die Prozesstemperaturen anpassbare Kühlstrecke auf der Prägewalze auf  $T < T_{Perm}$  abgekühlt, um entformt werden zu können.

Die im untersuchten Fall genutzte Foliendicke von 250  $\mu\text{m}$  machte die Verwendung einer Trägerfolie aufgrund der geringen Festigkeit der Tecoflex® EG-72D-Folie bei  $T > T_{Perm}$  notwendig. Die auf  $T > T_{Perm}$  und damit über  $T_g$  aller Polymerbestandteile aufgeheizte Folie konnte die Zugkräfte des Auf- und Abwicklers nicht mehr aufnehmen. Im untersuchten Fall wurde als Trägerfolie eine 100  $\mu\text{m}$  starke Polyimid-Folie (Kapton® 500 HN, DuPont, (USA)) verwendet. Diese weist eine hohe Oberflächengüte sowie thermische Beständigkeit bis 400 °C auf [141] und bildet im R2R-Prägeprozess keinen Verbund mit Tecoflex® EG-72D, sodass die Folien nach der Programmierung leicht voneinander lösbar sind.

Um die verwendete Formgedächtnisfolie permanent zu strukturieren, muss diese auf  $T > T_{Perm}$  aufgeheizt werden. Dies kann auf unterschiedliche Weisen geschehen. Abbildung 7.3 zeigt die verschiedenen Stadien und Prozessvarianten des Prozesses zur Mikroreplikation und Programmierung von FGP. Die Varianten unterscheiden sich darin, wie die Folie zum permanenten Programmieren auf  $T > T_{Perm}$  gebracht wird sowie für das Entformen der Strukturen auf  $T < T_{Perm}$  abgekühlt wird. Entsprechend des verwendeten Werkzeuges und der Foliendicke, kann Prozessvariante a<sub>1</sub>) oder a<sub>2</sub>) verwendet werden. Je dünner die verwendete Folie ist, desto besser lässt sich die Folie vor dem Entformen der Strukturen mittels Kaltluftkühlung auf  $T < T_{Perm}$  abkühlen.

Das Löschen der Permanent-Struktur mittels Prägen bei  $T_{Schalt} < T < T_{Perm}$  stellt die temporäre Zerstörung der permanent programmierten Struktur dar. Dabei kann die Zerstörung rein mechanisch oder in Kombination mit Temperaturen von  $T_{Schalt} < T < T_{Perm}$  geschehen. Durch die Anwendung des Triggers  $T > T_{Perm}$  wird die permanent programmierte Struktur wieder hergestellt.

### 7.3 Mikrostrukturierung von Formgedächtnispolymeren

Die durchgeführten Untersuchungen basieren auf Prozessvariante 2 (Abbildung 7.3 a<sub>2</sub>). Der Verbund aus Kapton®-Trägerfolie und Tecoflex®-Halbzeugfolie konnte nach dem Abkühlen der Folien auf Raumtemperatur ( $T_{RT}$ ) wieder voneinander getrennt werden. Die verwendeten Prozessparameter zum Prägen von Tecoflex® EG-72D Folie können der Tabelle 7.1 entnommen werden.

Tabelle 7.1: Prozessparameter für die Strukturierung des FGPs Tecoflex® EG-72D mittels R2R-Mikroreplikation unter Verwendung der HG7 Werkzeugwalze

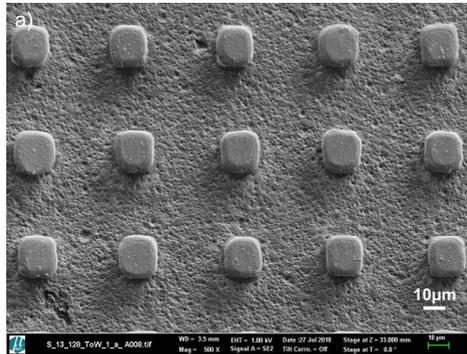
Prozessschritt	Material	$T_{Roll}$ [°C]	$T_{Pre}$ [°C]	$F_P$ [ $\frac{N}{mm}$ ]	$v_{Bahn}$ [ $\frac{m}{min}$ ]
1. Struktur permanent prägen	Tecoflex® EG-72D	123	215	360	2,2
2. Struktur temporär löschen	Tecoflex® EG-72D	96	-	360	2,2
3. Struktur wiederherstellen	Tecoflex® EG-72D	-	105	-	2,2

Im Anschluss an den Prägevorgang wurde das Polymer auf  $T < T_{Perm}$  abgekühlt, bevor es entformt werden konnte. Andernfalls wird eine mögliche Verformung der Struktur durch den Entformprozess permanent programmiert. Da die Folie innerhalb einer Werkzeugumdrehung von  $T > T_{Perm}$  für den Programmiervorgang auf  $T < T_{Perm}$  vor dem Entformen gekühlt werden muss, ergibt sich für das erfolgreiche Abformen und Programmieren von Tecoflex im R2R-Prozess ein Prozessfenster von wenigen °C.

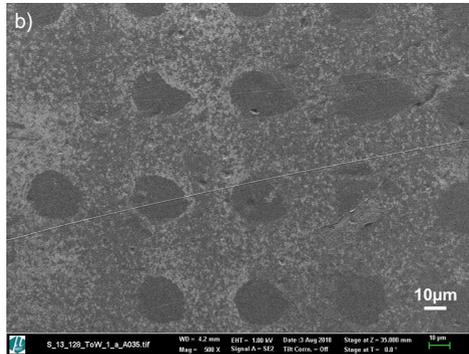
Analog zum Prozessschema sind in Abbildung 7.4 die Prägeergebnisse dargestellt. Abbildung 7.4 a) zeigt eine REM-Aufnahme des Prägeergebnisses für eine Abformung des Werkzeugs HG7 bei  $T > T_{Perm}$ . Die Kavitäten konnten vollständig

gefüllt werden. Abbildung 7.4 b) stellt das temporäre Programmieren, das Prägen einer zweiten Struktur, die temporäre Entfernung der Struktur oder beispielhaft eine mögliche mechanische Deformation der Mikrostruktur durch äußere Einflüsse dar. Abbildung 7.4 c) zeigt die wiederhergestellten Mikrostrukturen, nachdem die Folie mittels IR-Strahlung auf  $T > T_{Schalt}$  erwärmt wurde. Durch die Erwärmung der Folie auf  $T > T_{Schalt}$  wurde die Rückstellung in die permanente Struktur aktiviert.

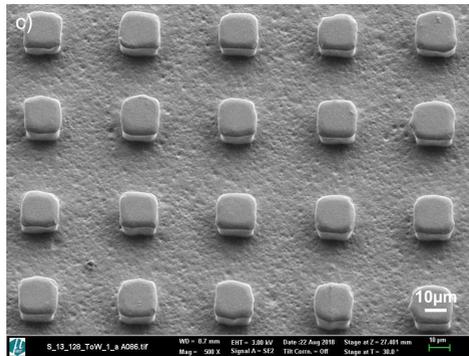
Die Qualität der R2R-Replikation des Werkzeugs HG7 in Tecoflex® EG-72D Folie ist mit den Ergebnissen der Replikation in andere Polymere wie bspw. PP (siehe Abbildung 5.20) vergleichbar. Bei Streckversuchen konnten Schmidt *et al.* (2011) [142] ein Wiederherstellen der Form bis zu 95% nachweisen. Im Fall der 13  $\mu\text{m}$  hohen Strukturen konnten keine Abweichungen nach dem Wiederherstellen innerhalb des Messfehlers festgestellt werden.



REM-Aufnahme der durch Prozessvariante a<sub>2</sub> abgeformten Mikrostrukturen in Tecoflex®



REM-Aufnahme der gelöschten bzw. temporär zerstörten Tecoflexfolie®



REM-Aufnahmen der durch Wärme wiederhergestellten Mikrostrukturen in Tecoflex®

Abbildung 7.4: Ergebnisse der Mikroreplikation in Tecoflex® EG-72D Folie sowie die Verifikation der Formgedächtniseigenschaft bei Verwendung von Prozessvariante a<sub>2</sub>

## 7.4 Résumé zur Mikrostrukturierung eines Formgedächtnispolymeres mittels R2R-Mikroreplikation

Für die Nutzung der Formgedächtniseigenschaft von Tecoflex® EG-72D war die Weiterentwicklung des R2R-Replikationsprozesses für Folienhalbzeuge not-

wendig. Der entwickelte und dargestellte Prozess (a<sub>2</sub>-b-c)(siehe Abbildung 7.3) erlaubt die kontinuierliche Strukturierung sowie die erfolgreiche Programmierung des Formgedächtnismaterials Tecoflex® EG-72D mittels R2R-Mikroreplikation. Dabei wird die Tecoflex®-Folie mittels Vorheizung auf  $T > T_{perm}$  aufgeheizt und mittels Kraft über die Prägewalze strukturiert. Nach dem Prägespalt wird die Folie durch die kalte Prägewalze unter  $T_{perm}$  abgekühlt und erst danach wird die Struktur entformt. So bleibt die Programmierung auf die Mikrostruktur des Werkzeuges erhalten. Die großflächige funktionelle Oberfläche der hier beispielhaft genannten Anwendung auf einer Photovoltaikzelle kann so durch die auftreffende Sonneneinstrahlung und damit einhergehende Erwärmung der Oberfläche autark wieder heilen.

## **8 Strukturierung von Glas und Metallen mittels R2R-Mikroreplikation**

Polymere sind im Bereich der kostengünstigen Fertigung von Massenprodukten oder Bauteilen für Forschung und Industrie etabliert und können durch ihre breite Vielfalt eine große Bandbreite von Anwendungen abdecken. Sobald allerdings hohe mechanische, thermische oder chemische Beständigkeiten sowie eine hohe optische Transparenz gefordert werden, ist Quarzglas den Polymeren deutlich überlegen [143].

Ebenso bieten Metallbauteile deutliche Vorteile gegenüber Polymerbauteilen, sollten Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Duktilität von den zu verwendenden Werkstoffen gefordert werden. In nachfolgendem Kapitel wird die Strukturierung von Quarzglas durch die Nutzung von Quarzglas-Nanokomposit, sogenanntem Glassomer [98] sowie die Strukturierung von Metallfolien aus Aluminium und Kupfer [121], vorgestellt.

### **8.1 Quarzglas**

Bisher wird Quarzglas hauptsächlich für optische Anwendungen verwendet, wie bspw. Glasfasern für die Lichtleitung zum schnellen Datentransfer, Glasrohre und Platten für Solar- und Photovoltaikanwendungen [144].

Quarzglas ist mit seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften eines der interessantesten und wichtigsten Materialien in der Forschung sowie im Bereich von thermisch hochbelasteten Anwendungen, wie bspw. optische Zugänge zur Detektion und Analyse von Strömungen und Einspritzvorgängen, wie sie bei

motorischen Verbrennungen vorkommen [145] sowie als Sichtfenster in der Luft- und Raumfahrttechnik oder in solarthermischen Anlagen.

Einige der herausragenden Eigenschaften von Quarzglas sind:

- Hohe chemische Reinheit und Beständigkeit
- hohe Erweichungstemperatur und Temperaturbeständigkeit
- niedrige thermische Ausdehnung und hohe Temperaturwechselbeständigkeit
- hohe Transparenz vom ultravioletten bis in den infraroten Spektralbereich sowie
- hohe Strahlungsbeständigkeit

Aufgrund seiner chemischen und thermischen Beständigkeit sowie der mechanischen Festigkeit (Mikrohärte  $8600 - 9800 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$  [144]) des Materials stellt die Bearbeitung von Quarzglas eine besondere Herausforderung. Mechanische Methoden wie Schleif- oder Polierverfahren sind nach wie vor die vorherrschenden Techniken zur Herstellung und Bearbeitung großer Quarzglasbauteile, während Trocken- und Nassätzverfahren die Technologie der Wahl für die industrielle Mikrostrukturierung von Quarzglas sind [146]. Des Weiteren kann Quarzglas direkt mit  $\text{CO}_2$ -Lasern oder mittels lasergestützter Ätzverfahren [146–151] strukturiert werden. Sollte eine hohe optische Qualität der Oberflächen gefordert sein, müssen mit Laser bearbeitete Oberflächen in aller Regel umfangreich nachbearbeitet werden [152]. Zu den industriell etablierten subtraktiven Bearbeitungstechniken für Quarzglas gehören Bohren, Ultraschallbearbeitung, Pulverstrahlschneiden und Wasserstrahlschneiden [153–157]. Da diese Verfahren jedoch nur für einfache 2D-Geometrien im Makrobereich verwendet werden können und eine raue und somit opake Oberfläche erzeugen, finden sie in der Bearbeitung von Bauteilen für optische Anwendungen keine Verwendung.

## 8.2 Mikrostrukturierung von Quarzglas-Halbzeug

Das hier verwendete Glassomer ist ein Quarz-Nanokomposit Werkstoff. Der Kompositwerkstoff besteht aus Glas-Nanopulver (Partikeldurchmesser  $\sim 100$  nm), welches in einer Polymermatrix aus Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) eingebettet ist. Der flüssige Nanokomposit kann in Abhängigkeit des verwendeten Initiators mit Hilfe von Licht oder durch Hitze polymerisiert werden. Durch die Polymerisation entsteht ein festes, milchig weißes, polymeres Halbzeug, der sog. Grünling. Das Verfahren zur Herstellung der Grünlinge und die in dieser Arbeit verwendeten Grünlinge wurden von Frederik Kotz (NeptunLab, IMT) entwickelt [158] und hergestellt. Der Nachweis der möglichen Mikrostrukturierung von Glasbauteilen mittels der Nutzung von Glas-Nanokompositmaterial ist das Ziel der dargestellten Untersuchung. Nach der Strukturierung wird das strukturierte Glassomerbauteil thermisch entbindert. Dabei wird die Polymermatrix vollständig entfernt und es entsteht der sogenannte Braunling. In einem abschließenden Prozessschritt wird der Braunling bei  $1300$  °C gesintert. Dabei verdichtet sich das bisher poröse und daher opake Material und ein hochwertiges dichtes, transparentes Quarzglasbauteil entsteht. Die Mikrostrukturierung von Glassomer bietet so, wie die Mikrostrukturierung von anderen Materialien, die Möglichkeit, die materialspezifischen Eigenschaften zu nutzen und weitere Funktionalitäten hinzuzufügen. Der Prozess der Quarzglasverarbeitung auf die von Kotz *et al.* 2018 gezeigte Art und Weise bietet verschiedene Vorteile [98]. Während des Sinterprozesses schwindet das Material und damit verringern sich auch die Dimensionen der Strukturen. Dieses Schrumpfen erlaubt beispielsweise die Nutzung von  $\mu\text{m}$ -Werkzeugen vor dem Sinterprozess, um nach dem Sinterprozess sub- $\mu\text{m}$  Strukturen zu erhalten. Durch Nutzung von Glassomer sowie dem entsprechenden Verarbeitungsverfahren nach Kotz *et al.* [98, 143, 159], kann die aufwändige Bearbeitung von Glas durch bewährte Standardbearbeitungsprozesse für Polymere substituiert werden. Dies eröffnet ein deutlich breiteres Anwendungsspektrum für Quarzglasbauteile, als es bisher möglich war. Glassomer lässt sich beispielsweise mittels 3D-Druck verarbeiten. [159]

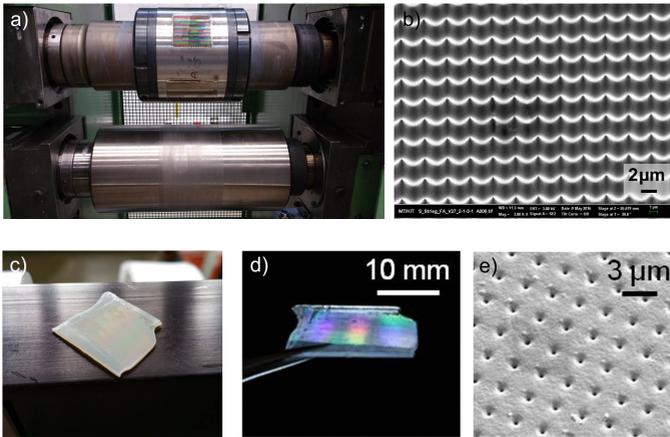


Abbildung 8.1: Thermoplastische Mikroreplikation in Glaskompositmaterial

- a) Dargestellt ist das für die Replikation verwendete Werkzeug
  - b) REM-Aufnahme der Werkzeugstruktur
  - c) Die Mikrostrukturen werden in den thermoplastischen Grünling (milchig weiß) geprägt
  - d) Im Anschluss wird der Grünling gesintert und es entsteht das transparente Quarzglasbauteil. Durch die periodischen 1 µm Strukturen ergibt sich bei Lichteinfall ein Schimmern auf der strukturierten Oberfläche
  - e) Die REM-Aufnahme zeigt die abgeformte Struktur, als negativ der Werkzeugstruktur
- Teile mit Erlaubnis aus [98] entnommen. ©John Wiley & Sons

Die Glassomergrünlinge wurden mit dem in Kapitel 4 vorgestellten Prägekalender mit einem positiven Werkzeug (Abbildung 8.1 b)) strukturiert. Durch Anpassung der Material- und Prozessparameter konnte die Struktur abgeformt und die Glassomerbauteile anschließend zu dichten Glasbauteilen gesintert werden [98]. Das Halbzeug wurde durch die auf 110 °C geheizten Prägewalzen strukturiert. Die Prozessgeschwindigkeit sowie der angepasste hohe Füllgrad (Prozentualer Volumenanteil) von Quarzglas Nanopartikeln in der Polymermatrix sind beim R2R-Prägen von Glassomer entscheidend für den Erfolg. Bauteile mit einem Füllgrad von 58 vol% Zandasil in HEMA konnten mit einer Geschwindigkeit von bis zu  $5 \frac{\text{m}}{\text{min}}$  erfolgreich mikrostrukturiert werden. Bei der Strukturierung niedrigerer Füllgrade führte die Prozessgeschwindigkeit zu inneren Spannungen im thermo-

plastischen Grünling, was zu Bruch und Rissen während des Entbinderns geführt hat [98]. Mit dem verwendeten Prägekalander konnten Prägegeschwindigkeiten unter  $2,2 \frac{\text{m}}{\text{min}}$  nicht durchgeführt werden.

Die thermische Ausdehnung des gesinterten Glassomers von  $\alpha_{30-500} = 0,56 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$  wurde mit Hilfe eines Dilatometers (DIL402E, Netzsch-Gerätebau GmbH, (D)) gemessen und ist mit der thermischen Ausdehnung von herkömmlichem Quarzglas vergleichbar [98, 144].

Abbildung 8.1 zeigt den Aufbau der R2R-Anlage sowie die Ergebnisse des Prägeprozesses für den Quarzglas-Nanokomposit-Werkstoff Glassomer. Die bisherigen Versuche wurden mit Materialproben von ungefähr 20 mm x 20 mm durchgeführt, zeigen aber die prinzipielle Strukturierbarkeit von Nanokompositwerkstoffen mittels R2R-Mikroreplikation und öffnen damit auch den Weg hin zu mikrostrukturierten Quarzglasbauteilen auf größeren Flächen.

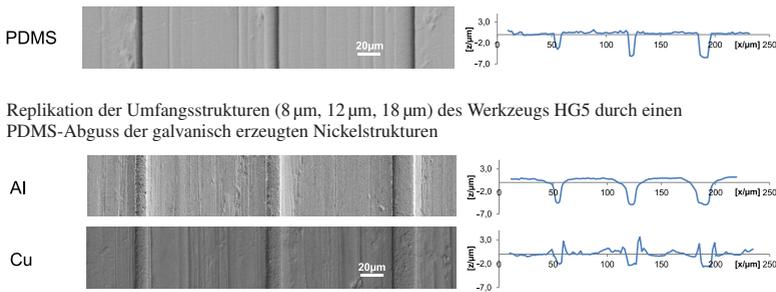
### 8.3 Mikrostrukturierung von Aluminium und Kupferfolie

Die Strukturierung von Metall erfordert aufgrund der kristallinen Gefügestruktur des Metalls eine hohe Festigkeit der Formwerkzeuge. Um die Haftfestigkeit der Nickelstrukturen auf den hergestellten Stahl-Hülsenwerkzeugen zu untersuchen, wurde die Abformung in Metallfolien mittels Werkzeug HG5 (siehe Kapitel 5.4) durchgeführt. Hierbei wurde die Strukturierung zweier Metallfolien untersucht, einer 50  $\mu\text{m}$  dicken Aluminiumfolie (HV-W17 99,9% AL) und einer 200  $\mu\text{m}$  dicken Kupferfolie (CW004A 99,9% CU). Um die Festigkeit der Aluminiumfolie zu reduzieren, wurde sie weichgeglüht. Durch das Weichglühen konnte eine Replikation der gesamten Strukturhöhe von 5  $\mu\text{m}$  ohne verformte Kanten erreicht werden. Da das Prägen der Metallfolien nur in deutlich geringerem Maß durch einen Materialfluss charakterisiert ist, treten die für die Replikation von Thermoplasten charakteristischen Kantenverformungen nicht in Erscheinung (vergleiche Abbildung 6.7 und Abbildung 8.2).

Im Gegensatz dazu war die Tiefe der Strukturierung von Kupfer aufgrund der limitierten Walzentemperatur und der damit verwendeten Prägetemperatur auf ca. 3  $\mu\text{m}$  (siehe Abbildung 8.2) begrenzt. Entsprechend dem Temperaturbereich von Aluminium wird für Kupfer eine vollständige Strukturierung mit einem Temperaturanstieg auf ca. 700  $^{\circ}\text{C}$  erwartet. Darüber hinaus zeigte die Strukturierung von Metallfolien aus Aluminium und Kupfer, dass die in Nickel hergestellten Mikrostrukturen den auftretenden Kräften während der Abformung standhalten und haftfest auf die Stahlhülle galvanisiert werden konnten.

Tabelle 8.1: Prozessparameter für die Strukturierung von Aluminium und Kupferfolie

Material	$T_m$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{Roll}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{Pre}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$F_P$ [ $\frac{\text{N}}{\text{mm}}$ ]	$v_{Bahn}$ [ $\frac{\text{m}}{\text{min}}$ ]
Aluminium	660	170	300	360	2,2
Kupfer	1084	170	400	360	2,2



Replikation der Umfangsstrukturen (8  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$ , 18  $\mu\text{m}$ ) des Werkzeugs HG5 in Aluminium- und Kupferfolien

Abbildung 8.2: REM-Bilder und korrespondierende VSI-Scans an zufällig ausgewählten Positionen aufgenommen. Dies ermöglicht eine statistisch relevante Darstellung der Qualität der Replikation.

Auf den REM-Aufnahmen und den aufgenommenen Profilen ist deutlich zu erkennen, dass die Metallfolien bei der Abformung zwar strukturiert werden, aber im Vergleich zu den in Kapitel 6 verwendeten Polymeren, nicht so stark fließen und dadurch keine Randüberhöhung auftritt (siehe Abbildung 8.2). Dieser Effekt entsteht durch die deutlich niedrigeren Prägetemperaturen gegenüber der hohen  $T_m$  der beiden Metalle (vergleiche Tabelle 8.1). Die Rauheit an der Oberfläche der Metallfolie resultierte aus der gewalzten Halbzeugqualität und wird durch den Prägeprozess nicht verändert, da der Strukturgrund bei den verwendeten Prozessparametern nicht abgeformt wird.

## **8.4 Résumé zur Mikrostrukturierung von Quarzglas und Metallfolien mittels R2R-Mikroreplikation**

Die Strukturierbarkeit von niedrigschmelzenden Metallfolien und Nanokompositwerkstoffen wurde zur Erweiterung der mittels R2R bearbeitbaren Produktpalette untersucht. Dabei konnte die Strukturierbarkeit von Aluminium und Kupferfolien gezeigt werden. Weiterhin konnten durch die Versuche die Haftfestigkeit der Nickelstrukturen auf Stahlhülsevenwerkzeugen auch für Materialien außerhalb der Materialklasse der Polymere demonstriert werden. Durch eine Prozessanpassung für höhere Temperaturen ergibt sich damit ein breites Anwendungsfeld. Die Mikrostrukturierung von Aluminiumfolien ist bspw. für großflächige Kondensatorbauteile von Interesse.

Die R2R-Mikrostrukturierung von Glas, vorliegend als Nanokomposit-Werkstoff Glassomer, konnte erstmals erfolgreich durchgeführt werden. Erste Parameterstudien haben ergeben, dass eine vollständige Strukturübertragung mit einem Positivwerkzeug bis zu einer Strukturtiefe von  $1,5\ \mu\text{m}$  bei einem Aspektverhältnis von eins möglich ist. Weiterführende Untersuchungen und Anpassungen in der Materialzusammensetzung sind erforderlich, um die Stabilität der Halbzeuge im Prägeprozess zu verbessern. Durch die Nutzung von Glassomer ist bspw. die einfache Herstellung hochleistungsfähiger Quarzglaslinsen für Smartphones und

diffraktive und refraktive optische Bauteile möglich. Außerdem ergeben sich durch die Oberflächenfunktionalisierung dieses Materials neue Möglichkeiten im Biotech- und Medizintechnik-Bereich.

*Die Replikation von nahtlos umlaufenden Mikrostrukturen in Metallfolie mittels R2R-Mikroreplikationsprozess ist veröffentlicht in „Seamless tool fabrication for roll-to-roll-microreplication“, Andreas Striegel, Marc Schneider, Norbert Schneider, Christian Benkel, Matthias Worgull, Microelectronic Engineering, 2018.*

*Die Strukturierung von Glas mittels Roll-to-Roll Mikroreplikation ist veröffentlicht in „Glassomer - Processing Fused Silica Glass Like a Polymer“, Kotz, F., Schneider, N., Striegel, A., Wolfschläger, A., Keller, N., Worgull, M., Bauer, W., Schild, D., Milich, M., Greiner, C., Helmer, D., und Rapp, B. E., Advanced Materials, 2018.*

## **9 Strukturierung von thermoplastischen Vliesstoffen mittels R2R-Mikroreplikation**

Für die vorliegende Arbeit war die Verwendung von thermoplastischen Vliesstoffen in Medizinprodukten sowie in Produkten der persönlichen Pflege und in Hygieneprodukten von Interesse [160, 161]. Die umfassende Untersuchung der thermischen Mikrostrukturierung von thermoplastischen Nonwoven-Material wurde in Zusammenarbeit mit der Kimberly-Clark Cooperation (Neeah, USA) durchgeführt. Durch die Strukturierung der thermoplastischen Vliesstoffe sollte das Fluidmanagement in Hygieneprodukten für den Anwender verbessert werden, ohne die bisherigen Eigenschaften des Vliesstoffs zu verändern.

Insgesamt 10 Milliarden US-Dollar setzt Kimberly-Clark jährlich mit saugfähigen Produkten um. Dieser Umsatz ist auf verschiedene Produkte und Marken verteilt. In nahezu jedem der Produkte werden Vliesliner als Schnittstelle zwischen der menschlichen Haut und dem Produkt verwendet. Um bei der Verwendung der Produkte den notwendigen Tragekomfort für den Anwender oder Patienten zu gewährleisten, muss der Liner weich sein und eine angenehme Haptik aufweisen. Unterhalb des Liners befindet sich ein saugfähiges Material, welches die Flüssigkeit aufnimmt und bindet. Die Aufgabe des Liners ist es, strömende Flüssigkeiten wie Urin oder Blut schnell zu kontrollieren und so zu verteilen, dass die Flüssigkeit nicht aus dem Produkt austritt. Dabei muss die Flüssigkeit durch den Liner zur saugfähigen Ebene durchtreten können. Bei einigen Produkten soll sich die Flüssigkeit außerdem kurzzeitig über die Oberfläche verteilen, um die Wirkung des darunter liegenden absorbierenden Materials zu maximieren und die Überflutung eines kleinen Areals des absorbierenden Materials zu verhindern. In der vorlie-

genden Arbeit wurde die örtliche Steuerung der Benetzbarkeit des Vliesliners untersucht. Durch diese Steuerung des Fluids kann ein zusätzlicher Freiheitsgrad in der Produktentwicklung erschlossen werden, sodass die Bewegung und Verteilung der Flüssigkeit in einem Produkt präziser reguliert werden kann. Wenn dies gelingt, könnte eine neue Generation von Linern für ein neu entwickeltes absorbierendes Produkt, wie bspw. trockene Windeln gegen Hautirritationen oder feuchtigkeitsspendende, kühlende Pflaster oder Wundauflagen im medizinischen Umfeld, entwickelt werden. Um diese Neuentwicklungen ökonomisch zu realisieren, ist hierfür eine Verarbeitung der Materialien mittels R2R notwendig. Diese lässt sich problemlos in bestehende Fertigungsabläufe integrieren und mit keinem anderen Verfahren kann der erforderliche Flächendurchsatz bewerkstelligt werden.

## 9.1 Nonwoven Material - Definition und Verwendung

Vliesstoffe, engl. Nonwoven bzw. Nonwoven Materials (NW), sind aufgrund der vielfältigen Herstellungsmethoden sowie den unterschiedlichen Rohstoffen und Eigenschaften in der DIN EN ISO9092: 2011 Norm wie folgt definiert: „Strukturen textilen Materials, wie Faserstrukturen, Endlosfilamente oder Kurzfasergarne unabhängig von ihrer Eigenschaft oder Herkunft, die durch irgendein Verfahren zu einem Flächengebilde geformt wurden und durch irgendein Verfahren verbunden wurden, ausgenommen die Verflechtung von Garnen wie in gewobene Gewebe, geknüpfte Gewebe, Maschenware, Spitze oder getuftetem Gewebe. ANMERKUNG: Film- und Papierstrukturen werden nicht als Vliesstoffe angesehen.“ [162].

Entsprechend dieser Definition handelt es sich bei Vliesstoffen um flache, poröse Strukturen, die aus einzelnen Fasern oder Endlosfasern aus der Kunststoffschmelze aufgebaut sind. Eigenschaften wie Festigkeit, Dehnbarkeit oder Porosität lassen sich je nach Material, Faserart und -dichte, Faserdurchmesser, Faserlänge, Faserherstellungsmethode und Faserorientierung oder Mehrschichtaufbau sowie der Art der Vliesverfestigung einstellen [160, 161]. Dadurch sind Vliesstoffe eine

Halbzeugart mit vielfältigem Anwendungsspektrum und finden in verschiedensten Produkten Verwendung.

Die Nutzung diverser Faserrohstoffe sowie unterschiedlicher Faserarten erlaubt eine breite Eigenschaftsvielfalt des Vlieses, wodurch Vliesstoffe unter anderem als Filter- und Dämmmaterial, Verpackungsmaterial in Bekleidung und Heimtextilien aber auch Konstruktionswerkstoff in verschiedensten Bereichen Einsatz finden. So zum Beispiel als absorbierende Produkte in Landwirtschaft und Gartenbau, im Bereich Automotive, als Kabelummantelung, Schalldämmung und Wärmeisolierung, im Gebäude- und Tiefbau, als Geotextilien sowie Schutzkleidung [163]. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Spinnvliesstoff aus PP findet Anwendung in Windeln, aber beispielsweise auch im Automobilbereich als Dämmmaterial und zeugt somit von seinem breiten Anwendungsspektrum [163].

Die Materialeigenschaften des Vlieses lassen sich in großem Maß durch den verwendeten Faserrohstoff und seine intrinsischen Eigenschaften beeinflussen. Weitere Einflussparameter auf thermoplastische Vliesstoffe sind im Bereich der Prozessführung der Fertigung der Fasern zum Halbzeug oder fertigen Produkt zu finden. Drylaying, Meltblowing, Spunbonding, Wasserstrahlverfestigung, Airlaying und Carding, thermisches Bonden und Needlepunching sind nur einige der möglichen Prozessschritte, welche bei der Herstellung der Vliesstoffe Verwendung finden [164]. Durch die gezielte Nutzung und Abstimmung der verschiedenen Teilprozesse können die Eigenschaften des Endproduktes in einem großen Rahmen sehr präzise eingestellt werden. Diese Vielseitigkeit sowie niedrige Produktionskosten sind einige der Gründe für die Beliebtheit von thermoplastischen Vliesstoffen.

NW stehen aufgrund dieser Eigenschaften auch im Fokus der Forschung zur Gewebezüchtung in der Petrischale, dem Tissue Engineering und dem Ziel der Erzeugung von Organen aus dem Labor. Für diese medizintechnischen Anwendungen sind insbesondere die Möglichkeiten der geringen Dehnungsgrade, einer einstellbaren Permeabilität und Absorptionsvermögen sowie eines hohen Grades an Gewebeeinwuchs von Vorteil und Interesse [165–168]. Weiterhin bieten die strukturierten Faserstoffe ein großes Anwendungspotential auf dem Gebiet der gezielt dosier-

ten Medikamentengabe über die Haut. Die Strukturkavitäten dienen hierbei als Medikamentenreservoir für die Langzeitversorgung mittels Pflaster [169–171]. Im Folgenden wird die Entwicklung eines weiteren Bearbeitungsprozesses für thermoplastische Vliesstoffe beschrieben. Das entwickelte kontinuierliche Prägeverfahren für Mikrostrukturen auf Fasern bzw. Faserstoffen lässt sich in den bisherigen Herstellungsprozess des Vliesstoffhalbzeugs integrieren. Im untersuchten Prägeverfahren soll die Faseroberfläche durch das Einbringen von Mikrostrukturen in die Vliesstofffasern vergrößert werden. Die durch die Mikrostrukturierung der Fasern entstehenden Kavitäten bzw. die damit einhergehende Oberflächenvergrößerung könnte dann beispielsweise eine erhöhte Aufnahme von Medikamenten als Depot für Drug-Delivery-Systeme erlauben [171, 172]. Neben der Oberflächenvergrößerung kann auch der Kontaktwinkel zu Wasser durch die Strukturierung der Faseroberfläche modifiziert werden [173].

Der Fokus dieser Untersuchung liegt auf dem Fluidmanagement im und auf dem Vliesstoff für die Anwendung in Hygieneprodukten. Durch die Mikrostrukturierung der Faseroberfläche sollte das Fluidmanagement verbessert werden. Dabei waren folgende Kriterien zu beachten:

- Der mikrostrukturierte Vliesstoff soll im Vergleich zum unstrukturierten Vliesstoff das Fluid ortsabhängig leiten, verteilen, hindurchtreten lassen oder abweisen
- Die Mikrostrukturierung muss in die Vliesstoffproduktion bzw. das Herstellungsverfahren der jeweiligen Produkte integrierbar sein
- Das Produkt soll verbesserte funktionelle Eigenschaften erhalten und gleichzeitig chemische Zusätze (z.B. Tenside) für die Hydrophobisierung verschiedener Bereiche einsparen
- Die Eigenschaften des Vliesstoffs bezüglich der Durchlässigkeit für Wasser und Luft sowie eine für den Nutzer angenehme Haptik müssen trotz zusätzlicher Bearbeitung erhalten bleiben

Die Vliesstoffschicht, welche hier von Interesse ist, wird in diesem Zusammenhang als „Topsheet“ bezeichnet. Für Fluid absorbierende Produktanwendungen liegt das Augenmerk darauf, die Grenzfläche zwischen dem Vliesstoff und den Flüssigkeiten, welche das Produkt steuern soll, zu modifizieren. Zusätzlich soll sichergestellt werden, dass die Flüssigkeit nicht in der Lage ist, durch den Liner zurückfließen zu können und aus dem Produkt auf die Haut oder Kleidung des Trägers zu gelangen.

Im Gegensatz zu einem UV- härtenden Kunststoffmonomer birgt die Mikrostrukturierung mittels thermischem R2R nicht das Risiko von Irritationen, Unverträglichkeiten oder dergleichen Körperreaktionen oder Wechselwirkungen mit der Haut des Anwenders. Dies stellt im Zusammenhang des direkten Kontaktes mit dem Produkt einen Vorteil für die Gesundheit des Nutzers sowie eine Risikoreduktion für den Hersteller dar. Weiterhin kann durch die Verwendung der Mikrostrukturierung mittels R2R der Einsatz von bisher verwendeten Tensiden reduziert werden, was auch Vorteile für den Kunden und die Umwelt hat.

## **9.2 Nonwoven Material - Herstellung**

Vliesstoffe sind als flächige Halbzeuge aus Fasern und/oder Filamenten aufgebaut. Der erforderliche Stoffzusammenhalt wird durch form-, reib- oder stoffschlüssige Verbindungen der Fasern hergestellt. Vliesstoffe sind im Gegensatz zu Gewebestoffen nicht nach einem festen Muster vernetzt. Die Verbindung der Fasern miteinander kann auf verschiedene Arten und an statistisch verteilten Orten hergestellt werden. Vliesstoffe können des Weiteren aus Fasern verschiedenster Materialien und beliebiger Länge hergestellt werden. Einige Beispiele sind Fasern aus Polyester, Polyamid, Aramid, Polyacrylat, Polypropylen, Polyethylen, Polytetrafluorethylen, Viskose sowie hochfeste, chlorhaltige oder Mehr-Komponenten-Fasern [174]. Ähnlich viele Möglichkeiten ergeben sich durch unterschiedliche Faserdurchmesser. Das Herstellen von Fasern mit Durchmessern von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren hundert Mikrometern ist mit verschiedenen Faserherstellungsverfahren möglich. Je nach Anwendung ist in einem Vliesstoff

sowohl die Verwendung eines einzelnen als auch einer Kombination verschiedener Faserdurchmesser möglich. Aufgrund des höheren Fläche-Masse-Verhältnisses geht der Trend in der Vliesstoffherstellung hin zur Verwendung von Nanofasern [175]. Mittels Strukturierung lässt sich auch die Oberfläche der Fasern vergrößern.

Die Herstellung der Vliesstoffe lässt sich in drei Teilprozesse gliedern:

- Vliesbildung bzw. Gewebebildung
- Vliesverfestigung bzw. Gewebe-/ Faserverbindung
- Vliesveredelung bzw. End-/ Nachbehandlung

Für den zu untersuchenden Strukturierungsprozess sind Vliesstoffe aus thermoplastischem Grundwerkstoff von Bedeutung. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur der Herstellungsprozess dieser thermoplastischen Vliesstoffe erläutert.

In Abbildung 9.1 wird eine Übersicht über die verschiedenen Prozesse zur Vliesstoffherstellung gegeben. Die Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen in der Rohstoffaufbereitung sowie der Vliesbildung. Es besteht die Möglichkeit das Erzeugen der Fasern aus dem Rohstoff im Trocken-, Nass- oder durch Extrusionsverfahren aus der Schmelze durchzuführen. Das Ziel der Rohstoffaufbereitung ist es, den Rohstoff bzw. die Fasern so aufzubereiten, dass sie für den anschließenden Vliesbildungsprozess geeignet vorliegen. Dies gilt speziell für die Verarbeitung von längenbegrenzten Fasern im Trockenverfahren. Während der Vliesbildung ist es von großer Bedeutung, die Fasern in ein homogenes, gleichmäßiges, flächiges Vlies zu formen. Der Stoffzusammenhalt innerhalb dieses Rohvliesstoffes ist bis zu diesem Prozessschritt lediglich durch die zwischen den Fasern wirkenden Reibungskräfte gegeben. Der Vliesbildungsprozess kann auf vier unterschiedliche Arten erfolgen. Die mechanische, die aerodynamische und die hydrodynamische Vliesbildung sowie die Ablage auf ein Siebband nach dem Extrusionsverfahren. Vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit verwendeten Vliesmaterialien wird an dieser Stelle lediglich auf das Extrusionsverfahren, mit welchem die bearbeiteten Vliesstoffe hergestellt wurden, näher eingegangen.

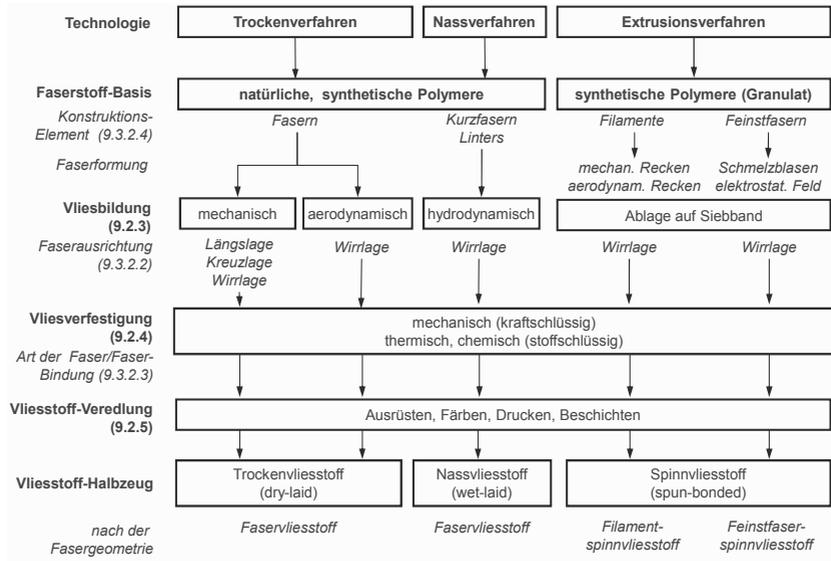


Abbildung 9.1: Übersicht zu Herstellungsverfahren und Bezeichnungen für Vliesstoff-Halbzeuge © Springer-Verlag Berlin Heidelberg [160]

Das Extrusionsverfahren erzeugt aus dem in Granulatform vorliegenden Polymerrohstoff direkt extrudierte Endlosfasern. Der Extruder plastifiziert das Granulat. Eine große Anzahl an Spinndüsen, welche sich über die gesamte Arbeitsbreite erstrecken, extrudieren das Granulat in die Faserform. Nachdem das schmelzflüssige Polymer die Spinndüse verlassen hat, werden die Fasern durch einen gerichteten Luftstrom verwirbelt und verstreckt. Durch die Verstreckung der noch schmelzflüssigen Fasern werden die Molekülketten des Polymers in eine Vorzugsrichtung ausgerichtet. Dieser Vorgang beeinflusst die späteren mechanischen Eigenschaften der Vliesstoffe entscheidend. Die durch den Luftstrom nahezu erstarrten Fasern gelangen auf ein Siebband und werden dort abgelegt und verdichtet. Mittels Unterdruck wird dafür gesorgt, dass das damit gebildete Vlies diese Lage beibehält [160]. Unter dem Oberbegriff des Extrusionsverfahrens lassen sich zwei Verfahren, das Spunbond- sowie das Meltblown-Verfahren, zusammenfassen

(schematisch in Abbildung 9.2). Das Spunbond-Verfahren ist das am häufigsten verwendete Verfahren um NW herzustellen. Annähernd 50% der weltweiten NW Produktion geschieht mittels Spunbond-Verfahren [122]. Im Gegensatz zum Spunbound-Verfahren lassen sich durch den Meltblown-Prozess feine Mikrofasern herstellen, indem die Polymerschmelze durch eine spezielle Düse geblasen wird. Mithilfe der Düse und einem Hochgeschwindigkeitsheißluftstrom wird die Schmelze zu Mikrofasern zerblasen. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes ist es mit Hilfe des Elektrospinn-Verfahrens möglich, Fasern im nanoskaligen Bereich zu erzeugen [176].

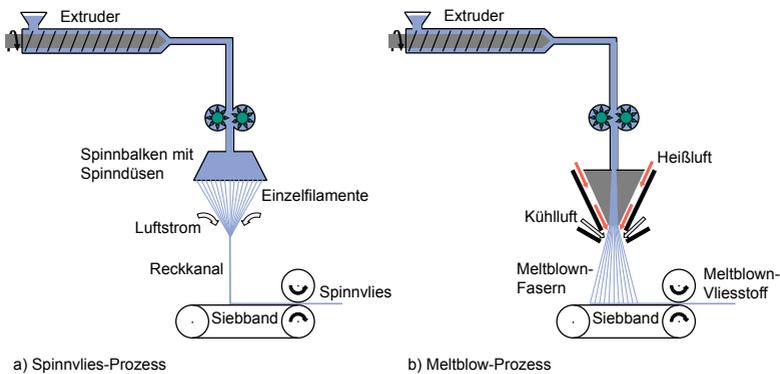


Abbildung 9.2: Grundschemata des Spinnvlies-Prozesses und des Meltblow-Prozesses (nach [160])

Die so hergestellten Rohvliesstoffe sind in ihren mechanischen Eigenschaften noch weit von den Eigenschaften des Endprodukts entfernt. Der Zusammenhalt des Geleges lässt sich hauptsächlich auf die Reibung zwischen den einzelnen Fasern zurückführen.

Um die mechanische Festigkeit der Vliesstoffe zu erhöhen, folgt der Prozessschritt der Vliesstoffverfestigung. Die Methoden der Verfestigung lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Chemische Verfestigung → beruhend auf Adhäsion
- Thermische Verfestigung → beruhend auf Kohäsion
- Mechanische Verfestigung → beruhend auf Reib- und/oder Formschluss

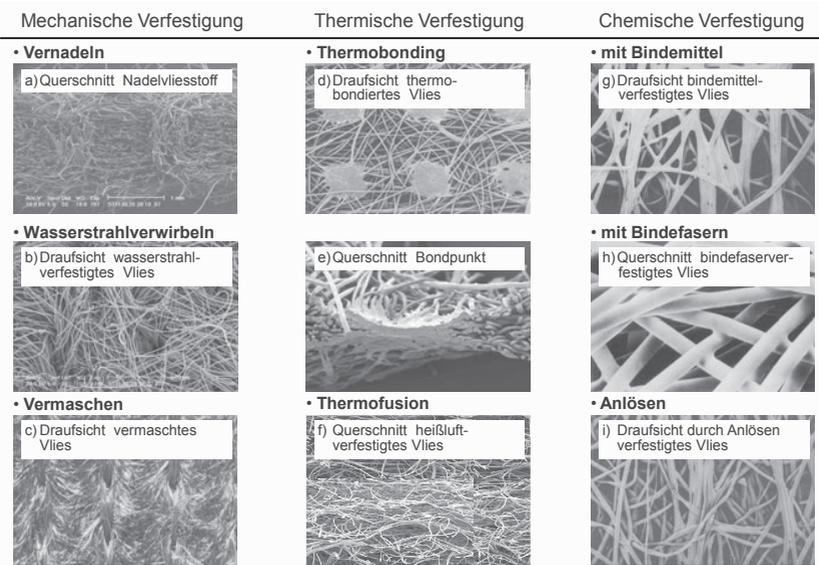


Abbildung 9.3: Übersicht der Verfestigungsverfahren und der damit erzielten Vliesstoffstrukturen (Fotos: Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V.) © Springer-Verlag Berlin Heidelberg [160]

Beispiele zu jeder Methode sind in Abbildung 9.3 aufgeführt. Zu beachten ist jedoch, dass die jeweils verwendete Verfestigungstechnik die späteren Verwendungsmöglichkeiten beeinflusst und beschränkt, da die einzelnen Verfahren zu unterschiedlichen Vliesstoffeigenschaften bezüglich Elastizität, Permeabilität oder chemischer Beständigkeit des Endproduktes führen. Im vorliegenden Fall wurde der Vliesstoff thermisch mittels Thermobonding und unterschiedlichen Bondpunktgeometrien und Abständen verfestigt.

Der finale Prozessschritt auf dem Weg vom Polymergranulat zu den Vliesstoff-Halbzeugen ist die Stoffveredelung. Durch Beschichten kann ein Vliesstoff antibakterielle, hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften erhalten. An diesem Punkt ist auch der Prägeprozess zur Mikrostrukturierung der Faseroberfläche angesiedelt. Je nach Fertigungsprozess können bis zu drei der oben beschriebenen Prozessschritte annähernd gleichzeitig ablaufen. Jede Herstellungsmethode hat ihre eigenen Vor- und Nachteile bzw. spezifischen Eigenschaften, weshalb die entsprechende Wahl des Herstellungsprozesses bereits beträchtlichen Einfluss auf die späteren Eigenschaften des Vliesstoffs hat [160, 161].

### 9.3 Charakterisierung der verwendeten Vliesstoffe

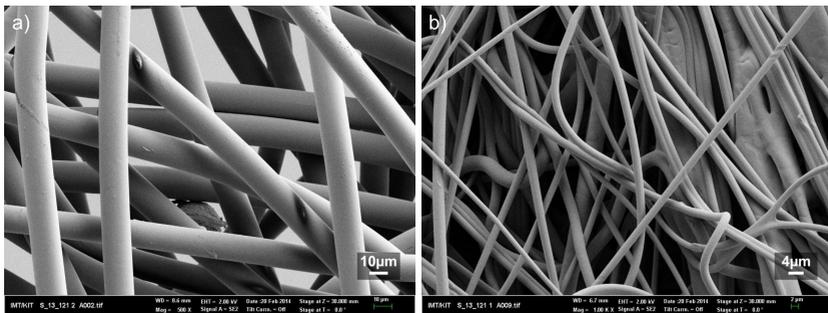


Abbildung 9.4: REM-Aufnahmen von unstrukturiertem PP Vliesstoffhalbzeug verschiedener Dichte

- a) Spunbond Vliesstoff  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , unstrukturiert (500 x)
- b) Meltblown Vliesstoff  $16 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , unstrukturiert (1000 x)

Ausgangspunkt für die hier untersuchte Mikrostrukturierung von Vliesstoffen und Fasern sind Spunbond- und Meltblown-Vliesstoffe auf Basis von Polypropylen, hergestellt durch die Kimberly-Clark Corporation (USA) (siehe Abbildung 9.5). Insgesamt wurden mehrere unterschiedliche Materialien untersucht und strukturiert. Die Vliesstoffe wurden anhand der Angabe für das Gewicht pro Quadratmeter sowie dem zur Herstellung verwendeten Extrusionsverfahren unterschieden. Die

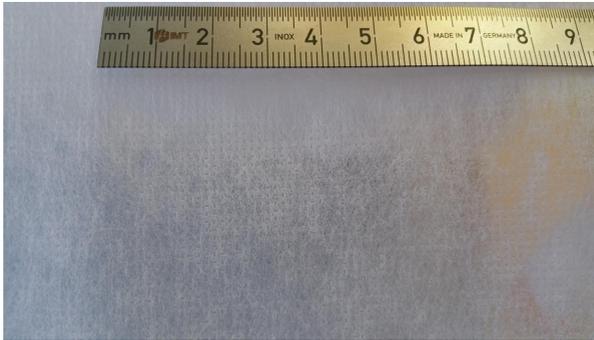


Abbildung 9.5: Aufnahme von unstrukturiertem PP  $17 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Spunbond Vliesstoffhalbzeug

Materialproben mit einem Gewicht von  $17 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  -  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  wurde mittels des Spunbond-Verfahrens hergestellt und thermisch mittels Thermobonding verfestigt. Die Bondingpunktweite ist der Abstand der Bondingpunkte für die thermische Verfestigung voneinander. Darüber kann die freie Faserlänge eingestellt werden. Die Fasern des  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Spunbond-Vliesstoffs haben laut Hersteller einen mittleren Durchmesser von  $\approx 15 \mu\text{m}$  -  $25 \mu\text{m}$ . Die Abbildung 9.4 a) zeigt eine REM-Aufnahme des  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Vliesstoffs bzw. der unbehandelten Fasern in 500-facher Vergrößerung.

Außerdem wurde ein weiterer Vliesstoff mit einem Gewicht von  $16 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  verwendet, welcher mit Hilfe des Meltblow-Verfahrens hergestellt wurde und dessen Fasern einen durchschnittlichen Durchmesser von  $< 10 \mu\text{m}$  haben. Dieser Vliesstoff ist dichter gelegt als der  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Vliesstoff. Dadurch ist die Ausdehnung des  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Vliesstoff in z-Richtung größer. Die REM-Aufnahme in Abbildung 9.4 b) zeigt diesen Vliesstoff im unbehandelten Zustand bei 1000-facher Vergrößerung.

Klassische Folie aus Polypropylen weist einen Kontakwinkel von ca.  $100^\circ$  auf [43, 177] und ist damit hydrophob. Die verwendeten Vliesstoffe sind im unbehandelten Zustand ebenfalls hydrophob. Der Kontakwinkel des unbehandelten  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Vliesstoffs betrug  $\approx 123^\circ$  (5 Messungen). Die Bestimmung des Kontakwinkels wurde mit einem KRÜSS Mobile Surface Analyzer (KRÜSS GmbH, (D)) unter Verwendung der Krüss ADVANCE Software und der "Ellipse (Tangent-1)"-Methode durchgeführt.

Die Permeabilität des unbehandelten  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Vliesstoffs betrug  $\approx 5,2 \frac{\text{m}^3}{\text{Minute}}$  (3 Messungen). Die Permeabilität wurde mit dem Frazier Air Permeability Test gemessen. Die standardisierte Vorgehensweise zur Messung der Permeabilität entspricht dem Verfahren 5450 der Textil Test Methoden mit der Federal Test Methods Standard Nr. 191A. Durchgeführt wurden die Messungen auf dem Frazier Differential Pressure Air Permeability Tester (Frazier Precision Instrument Company Inc., (USA)). Die Vliesstoffdicke des unbehandelten  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Vliesstoffs betrug  $\approx 0,37$  mm. Die statistische Verteilung der Fasern im Vliesstoff schlägt sich in der Verteilungsbreite der Messwerte nieder (siehe Abbildung 9.13).

Die Materialoberfläche von unstrukturiertem Vliesstoff verschiedener Dichte und Herstellungsverfahren ist in Abbildung 9.4 dargestellt. Eine Enthalpiemessung zur Ermittlung der Schmelztemperatur sowie zur Ermittlung des Erweichungsbereichs wurde zu Beginn der Untersuchung zur Strukturierbarkeit durchgeführt. Dabei betrug für den  $16 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Meltblown- Vliesstoff die Schmelztemperatur  $155,6^\circ\text{C}$  sowie  $151,4^\circ\text{C}$  für den  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Spunbound-Vliesstoff. Der Erweichungsbereich für den  $16 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Meltblown- Vliesstoff beginnt bei einer Temperatur von  $121^\circ\text{C}$  sowie bei  $111,9^\circ\text{C}$  für den  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Spunbound-Vliesstoff und endet jeweils bei den jeweiligen Schmelztemperaturen. Die DSC-Diagramme zur Enthalpiemessung sind im Anhang A.26 und Anhang A.27 zu finden.

## 9.4 Prozessführung zur Mikrostrukturierung von thermoplastischen Vliesstoffen

Der bisher vorgestellte R2R-Prozess bezieht sich auf die Abformung von Strukturen in Folienhalbzeugen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Versuche zur kontinuierlichen Mikroreplikation mittels R2R-Prozess auf thermoplastische Vliesstoffe ausgedehnt.

Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Faserstrukturierung haben die prinzipielle Machbarkeit gezeigt. Dabei ist aber die bisher gezeigte Abbildungsqualität der Strukturen begrenzt. In den Patentschriften [178, 179] ist ein Verfahren zur Herstellung eines Regenbogeneffektes und Hologrammstrukturen auf einem Faser-

material theoretisch beschrieben. Hafeez *et al.* [173] haben eine Größenvariation der Strukturen auf gewebten Polyesterfasern durchgeführt und eine Erhöhung der Rauigkeit der Oberfläche des gewebten Stoffes und damit des Kontaktwinkels gemessen. Die durchgeführten Untersuchungen beziehen sich auf die Strukturierung kleiner Flächen gewebter Materialien und wurden mittels zyklischer Heißpräprozesse durchgeführt.

Die Verwendung von Vliesstoffen bringt neue Herausforderungen und Möglichkeiten der Strukturierung mit sich. Durch die Lockerheit der Vliesstoffe ergibt sich bspw. die Möglichkeit der mehrfachen Strukturierung und damit der Erhöhung der strukturierten Faserfläche gegenüber einem einfach strukturierten Material.

Um die Vliesstoffe einfach oder mehrfach strukturieren zu können, ohne die bestehende Haptik zu zerstören, ist die Beachtung verschiedener Randbedingungen notwendig. So ist die Struktur und Elastizität der Gegenwalze wesentlich für die Strukturierung von Vliesstoffen. Dabei sollen die einzelnen Fasern nicht zerstört sowie der Vliesstoff nicht zu stark verdichtet werden. Dafür ist eine Gegenwalze nötig, die den Vliesstoff während des Prägens flächig an die Werkzeugwalze presst, die einzelnen Fasern aber nicht deformiert. Für die R2R-Mikroreplikation in thermoplastischem Vliesstoff wurde für die gewünschte Luft- und Wasserdurchlässigkeit sowie der gewünschten Haptik und Stärke des Materials verschiedene Materialien getestet (siehe Kapitel 4.4). Im vorliegenden Fall wird dafür mehrlagig thermoplastischer Vliesstoff oder eine mit Filz bezogene (uncarbonisiertes Wollfilz, 4 mm Materialstärke,  $0,375 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) Gegenwalze (siehe Abbildung 4.5) verwendet.

Die Intention hinter der Mikrostrukturierung der Vliesstoffe ist die Änderung der Benetzungseigenschaften des Vliesstoffs. Dabei sollen die bisherigen Eigenschaften des Vliesstoffmaterials nicht durch die Strukturierung verändert werden. Da die Vliesstoffe auch im Bereich der persönlichen Hygieneprodukte eingesetzt werden, dürfen sich insbesondere die Eigenschaften des Vliesstoffs bezüglich der Haptik und der Durchlässigkeit für Luft und Flüssigkeiten wie Wasser bzw. wässrige Lösungen nicht ändern.

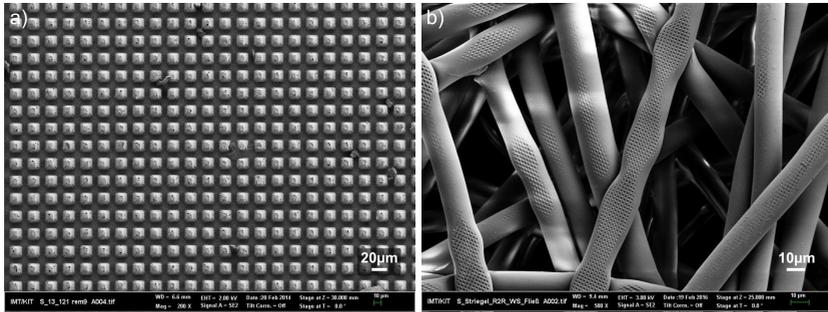


Abbildung 9.6: Vergleich der Prägeparameter und resultierender Prägeergebnisse zur Mikroreplikation von  $25 \frac{g}{m^2}$  PP-Vliesstoff mittels  
 a) klassischem Heißprägen, bei typischen PP-Prägetemperaturen  
 b) R2R-Prägen, bei entsprechend angepassten Prägeparametern

Dies stellt einen der zentralen Punkte im Prägeprozess dar und ist die größte Herausforderung bei der Erarbeitung des möglichen Prozessfensters. Eine zu hohe Temperatur kann während des Prägeprozesses von einem Verkleben einzelner Fasern bis zum vollständigen Verschmelzen des Vliesstoffes zu einer Folie führen. Dadurch wird der Stoffzusammenhang verfestigt und die Durchlässigkeit für Wasser oder Luft verringert. Gleiches gilt für die verwendete Prägekraft. Ist diese zu hoch bzw. die Gegenwalze ungeeignet, werden die Fasern ebenfalls verformt und verkleben miteinander bis zur vollständigen Umverteilung des Fasermaterials zu einer Folie (siehe Abbildung 9.6).

Tabelle 9.1 stellt die zu beachtenden Prozessparameter und Einflüsse zur Mikrostrukturierung von Vliesstoffen und Folienhalbzeug gegenüber.

Das Abformen von Mikrostrukturen auf thermoplastische Vliesstofffasern zeigt deutlich andere Anforderungen an den Prozess, als das klassische Heißprägen von Folienhalbzeug. Abbildung 9.6 a) zeigt das Ergebnis des Heißprägens von Spunbond PP-Vliesstoff. Dabei wird das Halbzeug deutlich über die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des verwendeten Polymers erwärmt, um die Mikrokavitäten im Werkzeug gut mit Polymer füllen zu können bzw. Strukturen in die Oberfläche zu prägen und so eine gute Abformqualität zu erreichen. Unter Verwendung die-

Tabelle 9.1: Gegenüberstellung der Prozessparameter zur R2R-Mikroreplikation von Folien- und Vliesstoffhalbzeugen

Prägeparameter Folienhalbzeug	Prägeparameter Vliesstoffhalbzeug
- Vorheiztemperatur	- Vorheiztemperatur
- Prägetemperatur	- Prägetemperatur
- Prägekraft/Prägedruck	- Prägekraft/Prägedruck
	- Verhältnis $\frac{\text{Faserdurchmesser}}{\text{Strukturgröße/Volumen}}$
- Werkzeugart (positiv / negativ)	- Werkzeugart (positiv / negativ)
- Prägegeschwindigkeit	- Bahngeschwindigkeit
	- Gegenwalzenmaterial
	- Bahnspannung
	- Anzahl der Prägeschritte
	- Auflockerung des Vliesstoffs nach Prägevorgang

ser Parameter entsteht so aus dem Vliesstoff eine mikrostrukturierte Folie. Die Strukturierung von thermoplastischem Vliesstoff macht die Nutzung neuer Prägeparameter für das Heißprägen, sowie die Ermittlung entsprechender Parameter für die R2R-Mikroreplikation notwendig.

Durch die Wahl der entsprechenden Parameter, welche im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet wurden (siehe Tabelle 9.2), können die Vliesstoffe geprägt werden ohne diese zu zerstören, wobei die dem Vliesstoff eigenen Eigenschaften bezüglich Permeabilität oder Flexibilität und Haptik erhalten bleiben (siehe Abbildung 9.6 b)).

Das Ziel der Strukturierung von Vliesstoffen war die Vliesstoffe mit zusätzlichen Funktionalitäten auszustatten, ohne die bisherigen Eigenschaften des Materials zu zerstören. Aus diesem Grund sind neben den maschinenseitigen Prägeparametern beim Abformen der Strukturen in Fasern oder Vliesstoff insbesondere auch die Eigenschaften des Halbzeugs zu beachten und müssen neben der Abformqua-

lität parallel untersucht werden, um eine Balance zwischen Funktionalität des Vliesstoffes und der abgeformten Strukturqualität zu finden.

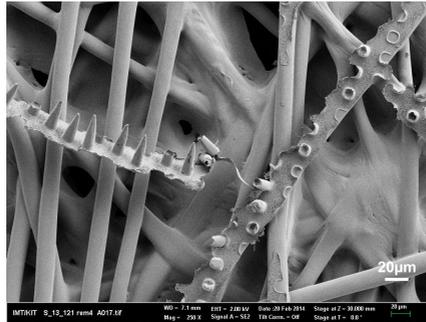


Abbildung 9.7: REM-Aufnahme von mittels Heißprägen mikrostrukturisiertem  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  thermoplastischem Vliesstoff

Die dargestellten Fasern sind ohne Berücksichtigung des Verhältnisses von in der Faser verfügbarem Polymervolumen und benötigtem Volumen zur Strukturfüllung geprägt worden. Das Resultat sind teilweise ideal gefüllte Mikrokavitäten und entsprechende Strukturen. Die Faser hingegen ist flach geprägt und für die mehrfache Strukturierung nicht mehr geeignet, da jede weitere Bearbeitung die Struktur zerstören würde. Der Vliesstoff im Hintergrund ist durch die herrschende Prozesstemperatur stark zusammengeschmolzen und zeigt nicht mehr den lockeren und permeablen Aufbau des Ausgangsvlieses.

Das Prozessfenster für die Strukturierung von thermoplastischen Vliesstoffen oder Geweben wird von mehreren Parametern beeinflusst. Der wichtigste Prozessparameter ist, wie beim Heißprägen, die Prägetemperatur. Die Temperatur des Polymers bestimmt die Viskosität des Materials und damit die benötigte Kraft, um das Material zu strukturieren. Während die Prägetemperatur beim Heißprägen oberhalb von  $T_g$  liegen muss, um die Nano- und Mikrokavitäten vollständig zu füllen, ist für das Strukturieren von Fasern, Vliesstoff oder Gewebe aus thermoplastischem Polymer das Prozessfenster eingeschränkt auf ein  $\Delta T$  von wenigen °C, in denen die Fasern weich genug sind, um strukturiert zu werden. Andererseits müssen die Fasern noch soviel Festigkeit aufweisen, um im Laufe des Prägeprozesses strukturell nicht soweit deformiert zu werden, dass die Fasern bzw. der Vliesstoff seine ursprünglichen Eigenschaften durch Deformation verliert. Je

größer der Faserdurchmesser und damit das Faservolumen, desto höher kann die Prägetemperatur eingestellt werden ohne die Fasern zu deformieren. Dies gilt jedoch nur bei gleicher Strukturgröße und gleicher Prägekraft.

Ähnlich stellt sich der Zusammenhang mit dem Verhältnis  $\frac{\text{Faserdurchmesser}}{\text{Strukturgröße}/-\text{Volumen}}$  dar. Das Volumen an Polymer in der Faser pro einzelner Strukturfläche muss deutlich größer sein, als das Volumen, welches benötigt wird, um die Werkzeugkavität zu füllen. Ist dies nicht der Fall, werden die Fasern beim Prägen zu stark deformiert, um die Struktur mehrfach vollständig abformen zu können bzw. die Struktur kann nicht erfolgreich abgeformt werden. Der auf Abbildung 9.7 dargestellte Vliesstoff wurde ohne Berücksichtigung des Verhältnisses von in der Faser verfügbarem Polymervolumen und zur Strukturfüllung benötigtem Volumen heißgeprägt. Das Resultat zeigt teilweise ideal abgeformte Mikrostrukturen. Die einzelnen Fasern hingegen sind flach geprägt und für die mehrfache Strukturierung nicht mehr geeignet, da jede weitere Bearbeitung die Struktur zerstören würde. Der Vliesstoff im Hintergrund ist durch die herrschende Prozesstemperatur und Dauer stark zusammengeschmolzen und zeigt nicht mehr den lockeren und permeablen Aufbau des Ausgangsvlieses.

Das hat wiederum zur Folge, dass die Möglichkeit zur mehrfachen bzw. hierarchischen Strukturierung stark eingeschränkt wird, da die Faserausrichtung sowie das verfügbare Polymervolumen dabei eine entscheidende Rolle spielt. Sobald die Fasern im Anwendungsfall umorientiert werden, geht der Effekt der perfekt replizierten Strukturen funktionell verloren, da die Fasern so nur in eine Richtung ihre Funktionalität bieten. Weiterhin wird die Haptik sowie die Vliesstoffdicke und Permeabilität durch das Verkleben der Fasern sowie das Zerstören der Faserstruktur negativ beeinflusst. Abbildung 9.8 zeigt eine Variation des  $\frac{\text{Faserdurchmesser}}{\text{Strukturgröße}/-\text{Volumen}}$ -Verhältnisses. Die Qualität der abgeformten Struktur steigt mit einem steigenden  $\frac{\text{Faserdurchmesser}}{\text{Strukturgröße}/-\text{Volumen}}$ -Verhältnis an. Weiterhin lässt sich bei Nutzung von Positivwerkzeugen eine höhere Strukturqualität erkennen.

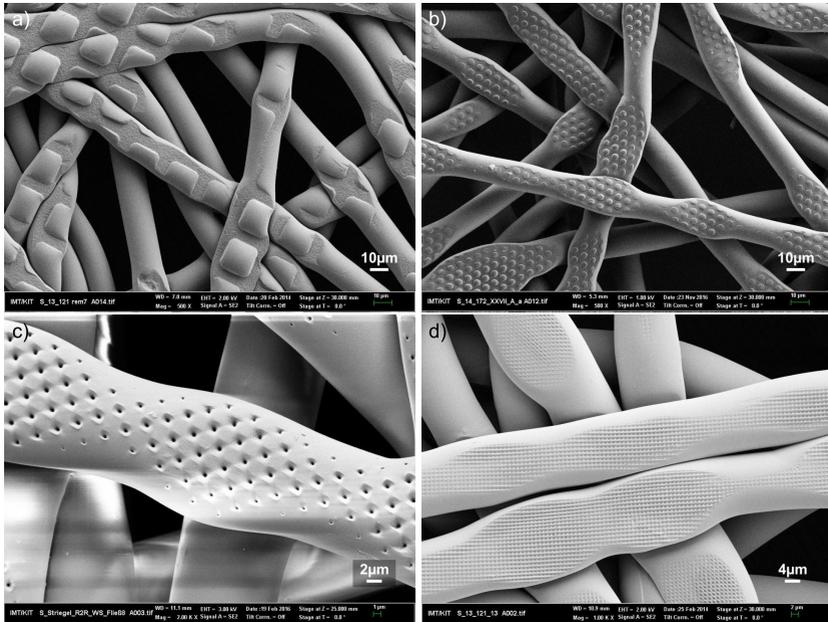


Abbildung 9.8: REM-Aufnahmen von strukturierten PP-Vliesstofffasern

Die REM- Aufnahmen zeigen Spunbond Vliesstoff, welcher mit verschiedener Strukturgrößen strukturiert wurde. Die Abbildungsqualität steigt mit steigendem Verhältnis von  $\frac{\text{Faserdurchmesser}}{\text{Strukturgröße/Volumen}}$

- a) Spunbond Vliesstoff  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , Strukturierung mit  $18 \mu\text{m}$  Kantenlänge
- b) Spunbond Vliesstoff  $17 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , Strukturierung mit  $\varnothing 4 \mu\text{m}$
- c) Spunbond Vliesstoff  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , Strukturierung mit  $\varnothing 1\text{-}1,5 \mu\text{m}$
- d) Spunbond Vliesstoff  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , Strukturierung mit  $400 \text{ nm}$  Kantenlänge

Der R2R-Prozess bietet im Gegensatz zum Heißprägen die Möglichkeit, die benötigte Energie auch mittels IR-Vorheizung einzubringen und das Werkzeug so zum Kühlen nutzen zu können. Durch die IR-Strahlung kann der Vliesstoff berührungslos erwärmt werden, um im Anschluss mit dem kälteren Werkzeug geprägt zu werden. Das Polymer kühlt dadurch schneller wieder ab und die Fasern werden durch das Werkzeug nicht weiter deformiert.

Durch eine Variation der Prägekräfte ist das Strukturieren der Fasern sowohl mehrfach (siehe Abbildung 9.11) als auch hierarchisch mit unterschiedlichen Werkzeugen möglich (siehe Abbildung 9.9).

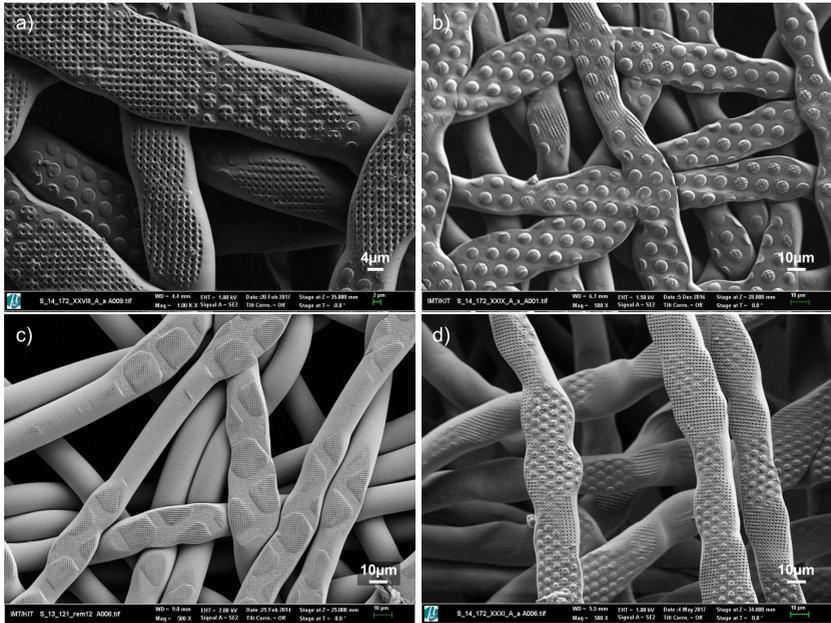


Abbildung 9.9: REM-Aufnahmen von hierarchisch geprägtem PP-Vliesstoff

Die REM-Aufnahmen zeigen Polypropylen Spunbond Vliesstoff in verschiedenen Werkzeugkombinationen und Reihenfolgen hierarchisch mittels R2R-Prozess geprägt.

- a) Spunbond Vliesstoff  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , 1. Strukturierung mit  $\varnothing 4 \mu\text{m}$ , 2. Strukturierung mit  $\varnothing 1 \mu\text{m}$
- b) Spunbond Vliesstoff  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , 1. Strukturierung mit  $\varnothing 4 \mu\text{m}$ , 2. Strukturierung mit  $\varnothing 1 \mu\text{m}$
- c) Spunbond Vliesstoff  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , 1. Strukturierung mit  $13 \mu\text{m}$  Kantenlänge, 2. Strukturierung mit  $400 \text{nm}$
- d) Spunbond Vliesstoff  $17 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , 1. Strukturierung mit  $\varnothing 1 \mu\text{m}$ , 2. Strukturierung mit  $\varnothing 4 \mu\text{m}$

Da das Vliesstoffhalbzeug, je nach Bondingpunktweite und damit einstellbarer freier Faserlänge, flexibel ist, können die einzelnen Fasern bei Laständerungen umorientiert werden, wodurch sich die Orientierung der Faseroberfläche im Bezug

zur Flüssigkeit ändern kann. Um die Eigenschaften des strukturierten Vliesstoffs auch bei wechselnder Last beizubehalten, ist somit auch die Strukturierung einer möglichst großen Fasermantelfläche unter Beibehaltung der Flexibilität, Haptik und Durchlässigkeit für Luft und Wasser, notwendig. Da die strukturierte Fläche nicht durch die Erhöhung der Prägekraft vergrößert werden kann, ohne den Verlust der vliesstoffeigenen Charakteristika, muss der Vliesstoff bei speziell angepassten Prägeparametern mehrfach geprägt werden. Um bei einem wiederholten Prägevorgang ein erneutes Strukturieren der Fasern an den selben Stellen zu verhindern, müssen die Fasern zwischen aufeinanderfolgenden Prägevorgängen umorientiert bzw. gedreht werden.

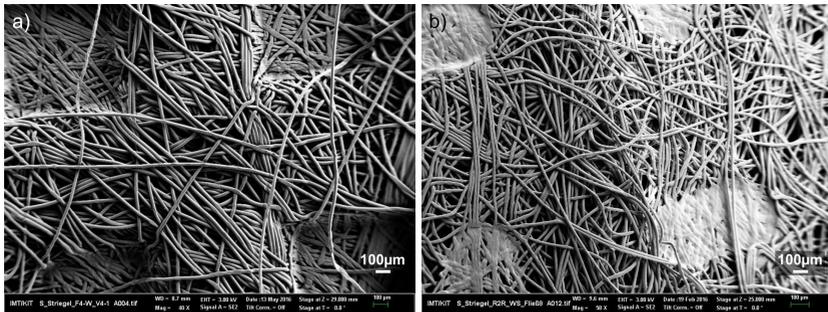


Abbildung 9.10: Unterschiedliche thermische Bondingpunkte in thermoplastischem Vliesstoff

Durch die unterschiedlichen Formen, Größen, Abstände und Aufschmelzcharakteristika kann über die Bondingpunkte großer Einfluss auf die Vliesstoffeigenschaften genommen werden. Dies bietet weiteres Potential zur Optimierung der Funktion der strukturierten Vliesstoffe von Seiten des Herstellers.

Um die Fasern möglichst stark umorientieren zu können, ist eine möglichst große Freiheit der Fasern, also ein möglichst großer Bondingpunktabstand erforderlich. Für eine Gewährleistung des Stoffzusammenhalts werden allerdings Bondingpunkte benötigt, was die freie Faserlänge begrenzt. Durch Variation der Bondingpunktgeometrie und ihres Abstandes sowie der Aufschmelzcharakteristik (siehe Abbildung 9.10) können die Vliesstoffeigenschaften beeinflusst werden. Die Abstände der Bondingpunkte wurden während der Arbeit erhöht, um die freie Faserlänge zu erhöhen. Dies erleichterte die Umorientierung der Fasern durch das

Auflockern des Vliesstoffes nach einem Prägeschritt. Eine Neuorientierung der Fasern wurde durch mehrere Lastwechsel sowohl in Bahnrichtung, unter  $45^\circ$  und  $90^\circ$  zur Bahnrichtung, in der Vliesstoffebene nach dem Prägeschritt erreicht.

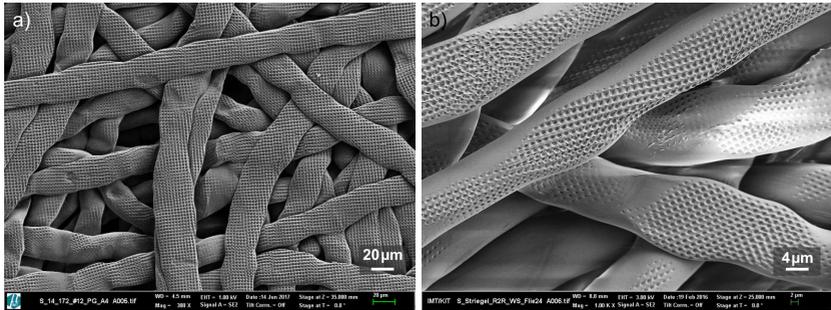


Abbildung 9.11: REM-Aufnahme von mehrfach strukturiertem Vliesstoff

- a) Mehrfach strukturierter Vliesstoff ohne Auflockerung des Faserzusammenhaltes zwischen den Prägeschritten. Der Vliesstoff verliert dadurch seinen lockeren Zusammenhalt, wird eben, verdichtet und die einzelnen Fasern werden deformiert.
- b) Mehrfach strukturierter Vliesstoff mit Auflockerung des Faserzusammenhaltes zwischen den Prägeschritten. Die strukturierten Fasern liegen in unterschiedlichen Ebenen. Weiterhin ist die Strukturierung mehrerer Faserseiten durch die Umorientierung der Fasern nach jedem Prägeschritt sichtbar. Der lockere Faserzusammenhalt konnte durch die Abstimmung der Prägeparameter beibehalten werden.

Dadurch wurden durch den Prägeprozess hervorgerufene leichte Verbindungen bzw. Bonds gelöst, die Fasern konnten sich drehen und auch aus dem Vliesstoff an die Vliesstoffoberfläche befördert werden. So konnten im folgenden nächsten Prägeschritt weitere Fasern strukturiert werden. Darüber hinaus wurde durch ein Drehen der Fasern die Strukturierung eines Großteils des Faserumfangs ermöglicht. Die strukturierte Faseroberfläche konnte so deutlich erhöht und Fasern aus verschiedenen Materialebenen strukturiert werden. Abbildung 9.11 zeigt die Auswirkungen des Auflockerns des Vliesstoffes zwischen den Prägeschritten. Mehrfache Prägeschritte ohne Auflockern des Vliesstoffes zwischen den einzelnen Strukturierungen führten zu einer Verdichtung des Vliesstoffes sowie zu starken Faserdeformationen und Faserbonding. Der Vliesstoff verliert dadurch seine Permeabilität sowie die Haptik. Durch das Anpassen der Prägeparameter Prägekraft

und Prägtemperatur war die mehrfache Strukturierung der Fasern auf mehreren Umfangssegmenten möglich. Außerdem konnte der lockere Vliesstoffzusammenhalt und die Haptik erhalten werden. Die REM-Aufnahmen dienen als Kontrolle der Prägeparameter und lassen die Qualität der Abformung bzw. den Zustand des Vliesstoffes erkennen.

Tabelle 9.2 fasst die Prozessparameter für die erfolgreiche R2R-Mikrostrukturierung der PP-Fasern im Vliesstoffverbund zusammen. Dargestellt ist das Prozessfenster für die gleichzeitige Mikrostrukturierung und Kontaktwinkelerhöhung der PP-Fasern und des Vliesstoffs bei weitgehendem Beibehalt der Vliesstoffeigenschaften bezüglich der Dicke, der Permeabilität sowie der Haptik durch Auflockern des Vliesstoffs nach dem Prägen. Die Prozessparameter variieren je nach verwendeter Werkzeugart, Ausgangsmaterial und freier Faserlänge.

Tabelle 9.2: Zusammenfassung der Prozessparameter für die Strukturierung von PP-Vliesstoff mittels R2R-Mikroreplikation

Die Prozessparameter variieren je nach verwendeter Werkzeugart, Ausgangsmaterial und freier Faserweglänge. Die Tabelle stellt das Prozessfenster für die gleichzeitige Mikrostrukturierung und Kontaktwinkelerhöhung der PP-Fasern und des Vliesstoffs bei weitgehendem Beibehalt der Vliesstoffeigenschaften bezüglich der Dicke, der Permeabilität sowie der Haptik durch Auflockern des Vliesstoffs nach dem Prägen dar.

Vliesstoff	Gegenwalze [Material]	$F_P$ [ $\frac{N}{mm}$ ]	$T_{Roll}$ [°C]	$T_{Gegenwalze}$ [°C]	$v_{Bahn}$ [ $\frac{m}{min}$ ]	Anzahl Prägungen [ # ]
17-25 $\frac{g}{m^2}$	Filz	35-50	89-92	$T_{RT}-50$	2,2	bis 4

Die Tabellen 9.1 und 9.2 sind im Zusammenhang zu betrachten und ergeben bei Beachtung der Prozesseinflüsse das Prozessfenster.

Die Abformungen, welche in den Abbildungen 9.6 b), 9.8 c), 9.11 a) und b) gezeigt sind, sowie die in Abbildung 9.9 a) und b) gezeigte 2. Strukturierung wurden mit den in Abbildung 9.12 dargestellten Shimstrukturen erzielt.

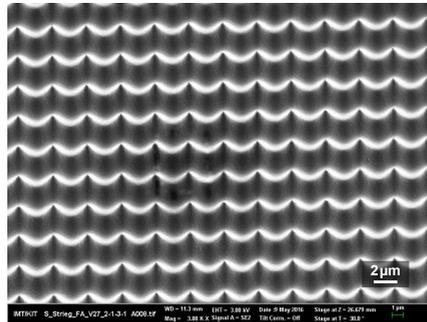
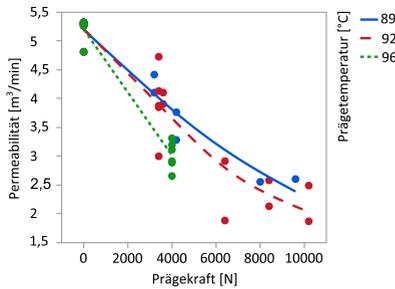


Abbildung 9.12: REM-Aufnahme des verwendeten Shims zur mehrfachen Mikrostrukturierung des Vliesstoffes

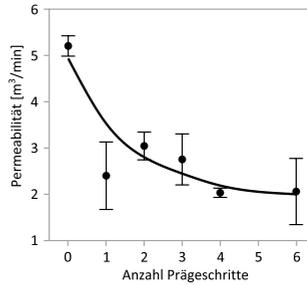
Die abgebildeten Strukturen sind Teil eines Nickelshims, welcher in eine Tasche in eine Stahlhülle (vergleiche Abbildung 5.5 c)) eingelassen wurde. Mit diesem Werkzeug wurden die Versuche zum mehrfachen Strukturieren der Vliesstofffasern durchgeführt.

Bestätigt werden die mittels REM aufgenommenen Prägergebnisse durch die Resultate der Charakterisierung der geprägten Vliesstoffe bezüglich Vliesstoffdicke, Kontaktwinkel zu Wasser und Permeabilität (siehe Abbildung 9.13). Die Messungen zu Permeabilität, Vliesstoffdicke und Kontaktwinkel zeigen eine direkte Abhängigkeit der Funktionalität zur Deformation des Vliesstoffs bzw. der Fasern. Durch eine erhöhte Prägetemperatur werden die Fasern stärker deformiert und es ergibt sich bei gleicher Prägekraft eine geringere Permeabilität (vergleiche Abbildung 9.13 a). Ebenso wirkt sich die Prägekraft direkt auf die Faserdeformation und die Verdichtung des Vliesstoffes und die damit einhergehende Reduzierung der Permeabilität und Vliesstoffdicke aus (vergleiche Abbildungen 9.13 a - d).

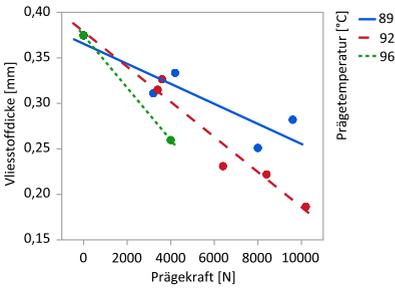
9 Strukturierung von thermoplastischen Vliesstoffen mittels R2R-Mikroreplikation



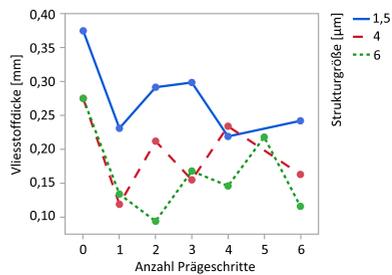
(a) Permeabilität des Vliesstoffs in Abhängigkeit der Prägetemperatur und Prägekraft



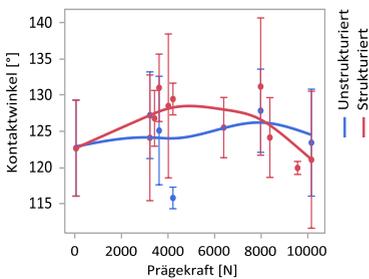
(b) Permeabilität des Vliesstoffs in Abhängigkeit der Anzahl der Prägeschritte



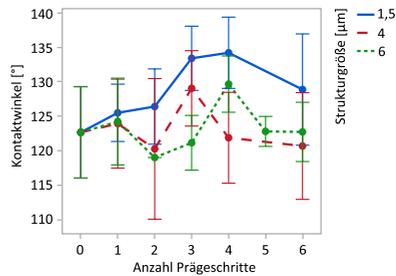
(c) Dicke des Vliesstoffs in Abhängigkeit der Prägetemperatur und Prägekraft



(d) Dicke des Vliesstoffs in Abhängigkeit der Anzahl der Prägeschritte und der verwendeten Strukturgrößen



(e) Kontaktwinkel von Wasser auf dem geprägten Vliesstoff in Abhängigkeit der Prägekraft



(f) Kontaktwinkel von Wasser auf dem geprägten Vliesstoff in Abhängigkeit der Anzahl der Prägeschritte und der verwendeten Strukturgrößen

Abbildung 9.13: Messungen der Vliesstoffeigenschaften nach dem Prägen

Diagramme a), c) und e): Messungen von einfach geprägten Vliesstoffproben mit 1,5  $\mu\text{m}$ -Pin Strukturen. Die Messungen beziehen sich auf eine Bahnbreite von 100 mm. Diagramme b), d) und f): Messungen der Vliesstoffeigenschaften in Abhängigkeit der Anzahl an Prägeschritten.

Das Kontaktwinkelmaximum stellt sich bei allen untersuchten Strukturgrößen nach 3- bzw. 4-facher Strukturierung ein. Nach der Strukturierung wurden die Vliesstoffe jeweils aufgelockert, um die Fasern umzuorientieren und so die strukturierte Faserfläche zu maximieren. Der Kontaktwinkel des  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Vliesstoffes zu Wasser konnte durch eine 3- bzw. 4-fache Strukturierung mit  $1,5 \mu\text{m}$  Pins unter Verwendung eines positiven Werkzeugs im Mittel um  $12^\circ$  erhöht werden (siehe Abbildung 9.13 f)). Der mikrostrukturierte zeigt somit ein hydrophoberes Verhalten als der unstrukturierte Vliesstoff. Die Strukturierung der Fasern mittels eines negativen Werkzeugs mit Strukturgrößen von  $4 \mu\text{m}$  bzw.  $6 \mu\text{m}$  zeigt im Mittel keine signifikante Veränderung des Kontaktwinkels durch die Strukturierung verglichen mit der Strukturierung mittels positivem  $1,5 \mu\text{m}$  Werkzeug. Das Maximum des Kontaktwinkels liegt jedoch ebenfalls bei 3- bzw. 4-facher Prägung. Bezüglich des Kontaktwinkels gibt es ein Optimum der zu verwendenden Prägekraft (siehe Abbildung 9.13 e)). Insgesamt betrachtet sollte die Prägekraft so niedrig wie möglich sein (bei gleichzeitiger erfolgreicher Abformung der Struktur), um Permeabilität, Vliesstoffdicke und Kontaktwinkel zu optimieren (Siehe Abbildung 9.13 e) + f)).

Die Messungen zeigen deutlich, dass es für die Kontaktwinkelerhöhung durch die Strukturierung ein Maximum gibt. Nach mehr als 4 Prägeschritten bzw. bei einer Prägekraft über  $4000 \text{ N}$ , bezogen auf die  $100 \text{ mm}$  Bahnbreite, fällt der Kontaktwinkel wieder. Dies ist auf die zunehmende Deformation der Fasern und des Vliesstoffs zurückzuführen. Dabei lassen sich durch eine Anpassung der Prägekräfte an die Anzahl der Prägeschritte die Prägeergebnisse und damit die Permeabilität, die Vliesstoffdicke und den Kontaktwinkel noch optimieren.

## 9.5 Résumé zur Mikrostrukturierung thermoplastischer Vliesstoffe mittels R2R-Mikroreplikation

Untersucht wurde die Strukturierbarkeit von faserbasierten, thermoplastischen Vliesstoffen mittels R2R-Mikrostrukturierung. Ziel der Untersuchung war eine

örtlich aufgelöste Kontaktwinkelerhöhung bei gleichzeitiger Beibehaltung der Permeabilität für Luft und Wasser. Für die Mikrostrukturierung der Fasern konnte ein Prozess entwickelt und Prozessparameter für eine erfolgreiche Strukturierung des Vliesstoffs gefunden werden. Der Strukturierungsprozess konnte durch die Nutzung einer filzbezogenen Gegenwalze für einfache, mehrfache und hierarchische Strukturierung entwickelt werden. Bezüglich des Kontaktwinkels gibt es ein Optimum der zu verwendenden Prägekraft. Ganzheitlich betrachtet sollte die Prägekraft so niedrig wie möglich sein, um Permeabilität, Vliesstoffdicke und Kontaktwinkel zu optimieren. Ein Auflockern der Faserstruktur nach den Strukturierungsvorgängen ist notwendig, um ein mehrfaches Prägen auf dem Faserumfang zu ermöglichen. Weiterhin wird dadurch die Permeabilität sowie die Vliesstoffdicke nach dem Prägen wieder erhöht. Der Prozess ist voll in den derzeitigen rollenbasierten Herstellungsprozess der Vliesstoffherstellung integrierbar. Der Kontaktwinkel von Wasser zum Vliesstoffverbund aus PP-Fasern konnte vom Ausgangsmaterial, durch die Bearbeitung, um über 12° erhöht werden.

*Im Anhang sind die REM-Aufnahmen zur Faserstrukturierung nochmals vergrößert in den Abbildungen A.28-A.43 gezeigt.*

*Vorarbeiten zur Strukturierung von Polypropylen Vliesstoffen wurden im Verlauf der Diplomarbeit „Mikrostrukturierung von polymeren Fasermaterialien durch Heißprägen und Transfer auf Roll-to-Roll-Prozesse“, Andreas Striegel, 2014 durchgeführt. [180]*

*Der Prozess zur mehrfachen Roll-to-Roll-Strukturierung von Polypropylen Vliesstoffen ist zum Patent eingereicht worden. „PROCESS FOR PRODUCING MICRO- AND NANO-STRUCTURED FIBER-BASED SUBSTRATES“, Andreas Striegel, Marc Schneider, Matthias Worgull, Anmeldenummer beim Europäischen Patentamt vom 10.07.2018: 18182690.0*

## 10 Exkurs: Mikrostrukturierung von Papier

Neben den bisher gezeigten polymeren Fasermaterialien ist es außerdem möglich, pflanzenbasierte Fasermaterialien wie Papier durch eine Strukturierung ortsaufgelöst zu funktionalisieren. Papier wird seit über 2000 Jahren intensiv genutzt. In der Mikrofluidik gewinnen papierbasierte Systeme aufgrund ihrer Einfachheit, Rezyklierbarkeit, Kompostierbarkeit und leichten Verfügbarkeit immer mehr an Bedeutung. Der Einsatz von Papier, als biogenes, aus nachwachsenden Rohstoffen wie z.B. Laub- und Nadelhölzern oder Baumwolle hergestelltes Substrat für mikrofluidische Geräte in der Diagnostik hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Die Diagnose ist der erste und entscheidende Schritt zur Behandlung von Krankheiten. Stand der Technik zur Sicherung der Diagnose sind teure, durch geschultes Personal zu bedienende Geräte [181]. Diese Geräte haben häufig spezielle Anforderungen an die Umgebung, wie die Versorgung mit Strom, Prozessstoffen, geregelte Temperaturumgebung etc. Hier haben Mikrofluidiksysteme aus Papier Vorteile. Sie ermöglichen kostengünstige Nachweissysteme und sind auch ohne komplexe und energieintensive Infrastruktur nutzbar [182]. Der Hauptgrund für diese Entwicklung ist die poröse Struktur des Papiers, die den Flüssigkeitstransport durch Kapillarkräfte ohne Verwendung eines externen Pumpsystems ermöglicht [183]. Papier ist recycle- und kompostierbar und hat eine flächige Struktur, die ein Biegen und Falten aber auch eine einfache Oberflächenmodifikation z.B. durch Drucken ermöglicht [184].

Diese Diagnosesysteme, die oft als Papier-Mikrofluidik-Analysegeräte ( $\mu$ PDA) bezeichnet werden, bestehen aus strukturiertem Papier, auf dem sich ein kleines

Flüssigkeitsvolumen durch Kapillarwirkung bewegt und so als passives System keine Energie benötigt [182]. Darüber hinaus ist Papier nicht nur ein kostengünstiges und handliches Material, sondern auch ein sehr leichtes Substratmaterial, das sich einfach transportieren lässt.

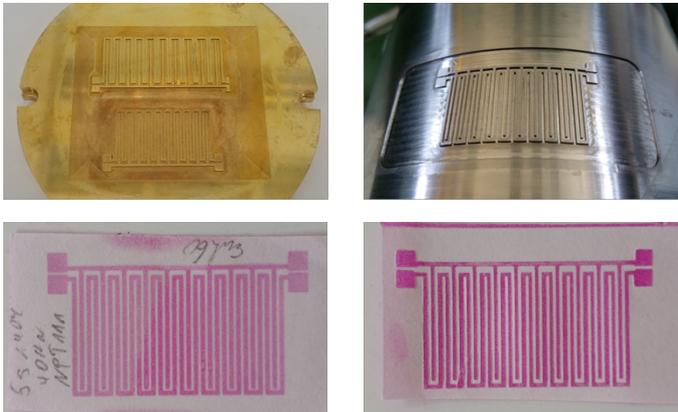


Abbildung 10.1: Gegenüberstellung der Werkzeuge und Bauteile zu den Versuchen papierbasierter Mikrofluidik.

Links: Werkzeug (oben) und Bauteil (unten) aus dem klassischen Heißprägeprozess  
Rechts: Werkzeug (oben) und Bauteil (unten) aus dem R2R-Prozess  
Der magentafarbene Wachsdruck auf dem Papiersubstrat erzeugt die Mikrofluidikkanäle

In der papierbasierten Mikrofluidik werden in das Papiersubstrat Kanäle und Barrieren für das zu analysierende Fluid eingebaut. Zur einfachen Hydrophobisierung kann Papier z.B. mit Wachs beschichtet werden. Hierfür kann dabei ein handelsüblicher Drucker verwendet werden, um Wachs auf Papier im gewünschten Design zu modellieren [185]. Diese Technik ist schnell und kostengünstig, hat aber aufgrund der Isotropie des geschmolzenen Wachses im Papier eine relativ geringe Auflösung. Dahingehend wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie & Papierchemie an der TU Darmstadt erste Versuche zur Kombination von wachsbedruckten Papieren mit Heißprägen und R2R-Prägen mittels mikrostrukturierter Werkzeuge durchgeführt [186].

Im dargestellten Fall entstehen die Kanäle durch eine einfache und effiziente Kombination des Wachsdruckverfahrens mit der Mikrostrukturierung mittels Heißprägen. Mit dem Wachsdruckverfahren wird Papier einseitig flächig mit Wachs beschichtet. Anschließend wird das Papier im Heißprägeaufbau mit aufgeheiztem Werkzeug auf der Papierseite strukturiert. Die Kanalweite im Prägewerkzeug betrug dabei 600  $\mu\text{m}$ . Das verflüssigte Wachs (magentafarben) tritt an den durch die Werkzeugstruktur über  $T_g$  des Wachses aufgeheizten Stellen durch das Papier (siehe Abbildung 10.1 unten) und bildet so hydrophobe Barrieren, die in Verbindung mit der porösen und hydrophilen Struktur des Papiers Kanäle bilden. In die Mikrofluidikkanäle können zusätzlich funktionelle Bereiche für die Analyse der wässrigen Lösung eingebracht werden.

Das R2R-Verfahren bietet hier einen Prozess mit hohem Durchsatz zur kostengünstigen Herstellung papierbasierter, mikrofluidischer Chips oder Systeme, um den steigenden Bedarf an tragbaren, preiswerten, medizinischen Diagnosesystemen zu decken. Abbildung 10.1 zeigt die Werkzeuge und Ergebnisse der Versuche zum Heißprägen und R2R-Prägen anhand zweier Bauteile. Die visuelle Gegenüberstellung der mittels klassischem Heißgeprägen sowie mittels R2R-Prägen hergestellten Bauteilen zeigt eine vergleichbare Qualität der geprägten Fluidikkanäle mit entsprechend scharfen Papier-Wachs-Grenzen. Die Machbarkeit konnte mit den Versuchen gezeigt werden und gibt damit ein weiteres Beispiel für eine Anwendung in Bezug auf den R2R-Mikroreplikationsprozess.

*Das Verfahren der funktionellen Strukturierung von Papier ist veröffentlicht in „Combining wax printing with hot embossing for the design of geometrically well-defined microfluidic papers“, Niels Postulka, Andreas Striegel, Marcel Krause, Dario Mager, Dieter Spiehl, Tobias Meckel, Matthias Worgull und Markus Biesalski, ACS Applied Materials & Interfaces, 2019.*



# 11 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein breites Spektrum an Materialien für funktionelle, mikrostrukturierte Oberflächen zugänglich zu machen und zugleich Limitierungen in den Dimensionen der strukturierten Oberflächen zu eliminieren, um somit funktionelle Oberflächen für ein breites Anwendungsspektrum zu erschließen. Ein weiteres Ziel der Arbeit war die nahtlose Mikrostrukturierung auf industriell relevanten Flächen zu zeigen.

Zunächst wurde der R2R-Prozess bezüglich der Nutzbarkeit für die Mikroreplikation auf industriell relevanten Flächen untersucht. Analysiert wurde der komplette Prozess vom Verfahrensablauf und der Konzeption bis hin zur Entwicklung neuer nahtloser Werkzeuge und der Validierung der Nutzbarkeit sowie der Strukturierbarkeit verschiedener Halbzeug- und Werkstoffklassen.

Hierfür wurde eine Anlage zur kontinuierlichen Replikation von Mikrostrukturen konzipiert und aufgebaut. Die Anlage besteht aus einem Prägekalender mit Auf- und Abwickler für die verwendeten Halbzeuge. Um eine möglichst große Materialvielfalt strukturieren zu können, wurde die Anlage modular aufgebaut. Neben den heizbaren Walzen wurde eine IR-Vorheizung installiert, mit dem Zweck, einen größeren Temperaturbereich für die Strukturierung zu ermöglichen. Weiterhin wurde dadurch eine Prozessführung bspw. mittels Vorheizung und kalten Walzen ermöglicht, um die Prägeparameter auf das jeweilige zu prägenden Material anzupassen. Darüber hinaus wurden speziell an die Eigenschaften und Limitierungen verschiedener Halbzeuge angepasste Gegenwalzen für die Verarbeitung entwickelt und deren Funktionalität untersucht. Die modulare R2R-Anlage ermöglicht die Forschung und Entwicklung auf einer kompakten, kostengünstigen und hochflexiblen Plattform (Spezifikationen siehe Tabelle 11.1), um die Lücken zwischen

Laborforschung, Pilotproduktion und den anschließenden Produktionsprozessen für die großflächige Mikrostrukturierung einer breiten Palette von Materialien zu schließen.

Tabelle 11.1: Spezifikation der am IMT aufgebauten R2R-Anlage

Max. Prägwalzenbreite	300 mm
Walzendurchmesser	150 mm
Vorheiztemperatur $T_{Pre}$	25 °C - 750 °C
Bahngeschwindigkeit $v_{Bahn}$	2,2 $\frac{m}{min}$ - 39 $\frac{m}{min}$
Walzentemperatur $T_{Roll}$	25 °C - 260 °C
Max. Prägekraft $F_P$	120 $\frac{N}{mm}$
Mögliche Gegenwalzen	Stahl, Elastomer-, Filzbeschichtung
Bahnspannung	4 N - 100 N
Replizierbare Strukturdimensionen	gezeigt 1 $\mu m$ - 900 $\mu m$
Replizierbares Aspektverhältnis	gezeigt $\leq 1$

Um eine nahtlose Mikrostrukturierung von Folienmaterial zu realisieren, wurden verschiedene Verfahren zur Strukturierung der Prägwalze untersucht. Angefangen bei eben hergestellten Nickelshims, welche hierfür auf Stahlsubstraten durch Kombination von UV-Lithographie und Galvanoformung Nickelstrukturen hergestellt wurden. Diese Shims werden magnetisch auf der Prägwalze fixiert. Eine magnetische Fixierung der Shims auf der Prägwalze ermöglicht jedoch keine nahtlose Abformung der Struktur. Um eine endlose, unterbrechungs- und nahtfreie Strukturierung zu ermöglichen, wurde eine durchgehend strukturierte Stahlhülse als Werkzeug für die nahtlose Strukturierung entworfen und erarbeitet. Diese Stahlhülsen werden über einen Klemmechanismus kraftschlüssig auf einer Trägerwalze befestigt.

Die notwendigen Prozesse für die lithographische Strukturierung dieser Werkzeuge sowie die galvanotechnischen Prozesse zum nahtlosen Aufwachsen von Nickelstrukturen auf Stahl samt aller dafür notwendigen Teilprozesse für gekrümmte

Oberflächen wurden hierfür entwickelt, aufgebaut und getestet. Die entwickelten nahtlosen Werkzeuge ermöglichen dabei die Replikation von Mikrostrukturen unter 10  $\mu\text{m}$ .

Es wurde ein Vorbehandlungsverfahren entwickelt, welches eine gute Haftung der Werkzeugstruktur auf der Stahlhülse sicherstellt. Die Stahlhülsen wurden zunächst durch Polieren mechanisch vorbehandelt, um als Substrat mit entsprechender Oberflächenrauigkeit für die Mikrostrukturierung genutzt werden zu können. Chemisches und elektrolytisches Entfetten der Stahlhülse sowie die Desorption der Wassermoleküle ermöglicht eine haftfeste Galvanoformung von Nickel auf den Stahlhülsen. Vor dem Belacken wurde ein Haftvermittler aufgebracht. In diesem Zustand konnte die Stahlhülse mit Photolack beschichtet werden. Die Beschichtung erfolgte auf einem Rotationstisch durch eine speziell entwickelte Rakel, die Resistdicken bis 1  $\mu\text{m}$  ermöglicht. Der Softbake des Resists erfolgte unter ständiger Rotation der Hülse, wodurch Inhomogenitäten in der Lackschichtdicke vermieden werden. Der Belichtungsprozess wurde im UV-Spektrum mittels Quecksilberdampfampe und verschiedenen Masken auf einem Präzisionsdrehstisch durchgeführt. Für diesen Prozess wurden im Rahmen der Arbeit spezielle, flexible und gekrümmte Glas-Chrommasken entwickelt. Unter Verwendung dieser neuartigen gekrümmten Masken konnte ein Step-by-Step-Verfahren entwickelt werden, mit dem Hülsen auf dem äußeren Umfang nahtlos lithographisch strukturierbar sind. Nach der nasschemischen Entwicklung wurde die verbliebene Resiststruktur als Master für die direkte Galvanoformung von Nickel auf den Stahlhülsen verwendet. Die Höhe der aufgalvanisierten Nickel-Strukturen wurde in Abhängigkeit der Zeit und der anliegenden Stromstärke dabei maximal auf  $\frac{2}{3}$  der Höhe des Resists eingestellt. Anschließend wurden die Resiststrukturen nasschemisch von der Hülse entfernt. Auf diesem Weg wurden mehrere nahtlos strukturierte Werkzeuge hergestellt. Abbildung 11.1 zeigt eine auf die Trägerwalze gespannte, mit dem entwickelten Verfahren hergestellte, nahtlose Stahlhülse sowie REM-Aufnahmen der Strukturen der hergestellten Werkzeuge in PDMS.

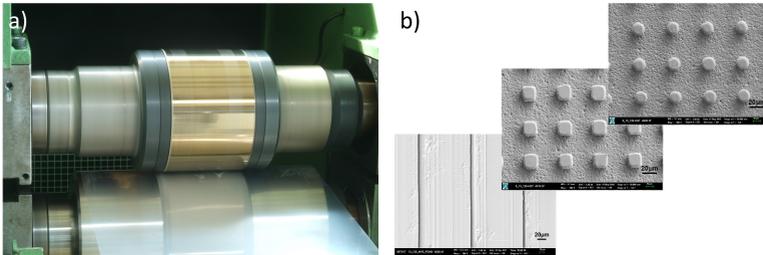


Abbildung 11.1: a) Darstellung der auf die Trägerwalze gespannten Werkzeughülse im Kalandrierprozess  
b) REM-Aufnahmen der hergestellten und in PDMS kopierten Strukturen auf den Hülsewerkzeugen HG5 und HG7

Die Funktionalität der hergestellten Werkzeuge in Hinblick auf Strukturgrößen, Belastbarkeit bzw. die Haftfestigkeit der Nickel-Strukturen wurde durch den Einsatz bei einer Vielzahl von Replikationsexperimenten in unterschiedlichen Materialien evaluiert. In Abbildung 11.2 sind die verwendeten Materialien bezüglich des Elastizitätsmoduls und der maximalen Einsatztemperatur dargestellt und zeigen eine breite nutzbare Materialpalette. Über die gesamte Reihe von Replikationsversuchen wurden folgende Materialien erfolgreich strukturiert:

- thermoplastische Polymerfolien
- Hochleistungspolymere
- Aluminium und Kupferfolien
- Formgedächtnispolymer
- (Glas-) Nanokompositmaterial
- thermoplastische Vliesstoffe

Die Ergebnisse aus dem Werkzeugherstellungsprozess wurden durch die Untersuchung der hergestellten Werkzeuge in Hinblick auf Strukturgrößen, Belastbarkeit und Haftfestigkeit der Strukturen auf den Prägewalzen geprüft. Dies geschieht

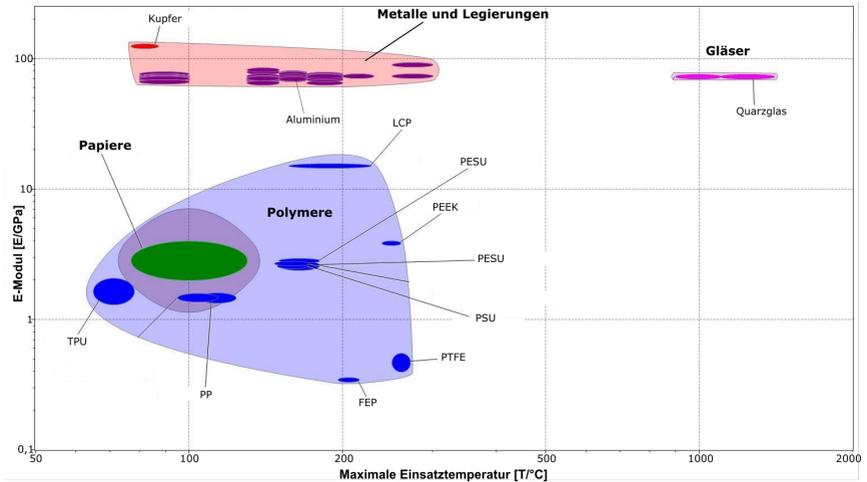


Abbildung 11.2: Darstellung der strukturierten Materialien in einem Werkstoffdiagramm. Dargestellt ist der Elastizitätsmodul der verwendeten Materialien aufgetragen gegen die maximale Nutzungstemperatur.

Die verarbeitbaren Materialien decken einen weiten Bereich verschiedener Werkstoffklassen ab und zeigen die Nutzbarkeit der hergestellten Werkzeuge für eine große Materialvielfalt und damit viele Anwendungsbereiche. [© CES Edupack2017, Granta Design Ltd.]

durch die Abformung der Strukturen und Werkzeuge über eine möglichst breite Materialpalette von thermoplastischen Kunststoffen über Metallfolien bis zu Glas-Nanokompositwerkstoff.

Es konnte die Strukturierung mittels des R2R-Verfahrens mit hohem Flächen- bzw. Bauteildurchsatz gezeigt werden. Durch die Verwendung des Nanokompositmaterials Glassomer lassen sich die bisherigen Glasbearbeitungsmethoden durch vergleichsweise einfache Standard Polymerbearbeitungsmethoden ersetzen. Die Halbzeuge konnten erfolgreich strukturiert und anschließend zu transparenten Glasbauteilen gesintert werden. Die Strukturierung von Quarzglas mittels R2R-Verfahren öffnet neue Anwendungsfelder im Bereich optischer Bauteile und medizinischer Anwendungen für Forschung und Industrie.

Die nahtfreie Strukturierung von Metallfolien, z.B. für die Herstellung von Kondensatorbauteilen konnte in Aluminium und Kupfer gezeigt werden. Die Prägeversuche dienten auch der erfolgreichen Haftfestigkeitsprüfung der Nickelstrukturen auf dem Stahlsubstrat der Hülse.

Für das Formgedächtnispolymer Tecoflex® EG-72D wurde eigens ein R2R-Abformprozess entwickelt. Dieser Prozess ermöglicht, dass die Programmierung bei  $T > T_{Perm}$  durchgeführt und das Entformen der Strukturen bei  $T < T_{Perm}$  stattfinden kann. Mit dieser Prozessführung konnte die permanente Form erfolgreich programmiert werden und diese nach dem Löschen der Strukturen erfolgreich durch Wärme wiederhergestellt werden. Das ermöglicht bspw. selbstheilende, mikrostrukturierte Oberflächen von Solarzellen mit einer selbstreinigenden Mikrostruktur und Funktionalität. [42]

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Untersuchung zur Strukturierbarkeit von polymerem Fasermaterial. Hierfür wurde die großflächige Mikrostrukturierung thermoplastischer Vliesstoffe aus PP mit dem Ziel der Manipulation der Benetzungseigenschaften untersucht. Für den Vliesstoff wurde eine neue R2R-Prozessvariante erarbeitet, mittels derer es möglich war, die Fasern des Vliesstoffs zu strukturieren, ohne die vorgegebenen Eigenschaften wie Stoffdicke und Durchlässigkeit für Wasser und Luft zu verändern. Für die Anpassung des Prägeprozesses wurde die Gegenwalze mit Filz bezogen sowie die Mikrostruktur an die zu strukturierenden Fasern angepasst. Die Untersuchung hat eine starke Abhängigkeit der Abformqualität vom Zusammenhang  $\frac{\text{Faserdurchmesser}}{\text{Strukturgröße/Volumen}}$  gezeigt. Das Volumen an Polymer in der Faser muss deutlich größer sein als das Volumen der Werkzeugkavität. Wird dies nicht beachtet, werden die Fasern beim Prägen deformiert. Für die Übertragung der Säulenstrukturen in die Oberfläche der Fasern wurde ein Prozessfenster für mehrfaches Strukturieren erarbeitet, bei dessen Nutzung die Vliesstoffeigenschaften wie Permeabilität für Wasser oder Luft, die Vliesstoffdicke sowie die Haptik nahezu beibehalten wurden. Durch die Strukturierung konnte eine Kontaktwinkelerhöhung von über  $12^\circ$  erzielt werden.

Zusammenfassend konnte in der vorgestellten Arbeit ein Prozess sowie die notwendigen Anlagen zur Herstellung nahtfrei mikrostrukturierter Werkzeuge für die großflächige Mikrostrukturierung erfolgreich entwickelt und angewendet werden. Mittels dieser Werkzeuge wurden Untersuchungen zur Mikroreplikation in verschiedene thermoplastische und metallische Folien-Halbzeug-Materialien durchgeführt. Die nahtlose Strukturierung wurde beispielhaft auf 130 m PP-Folie gezeigt. Für die Mikrostrukturierung und Programmierung von Formgedächtnispolymerfolie wurde ebenfalls erfolgreich ein Abformprozess entwickelt. Für thermoplastische Fasermaterialien wurde ein in den Herstellungsprozess integrierbares Verfahren zur R2R-Mikroreplikation entwickelt. Dabei konnte der Kontaktwinkel von Wasser auf dem PP-Vliesstoff über  $12^\circ$  erhöht werden.

## Ausblick

Aus den Erkenntnissen der Arbeit haben sich neue Projekte und Kooperationen entwickelt. Weiterhin stellt die Arbeit die Grundlage für eine weitergehende Untersuchung des R2R-Verfahrens für die Mikroreplikation dar. Um die Fertigung der strukturierten Hülsen weiter zu verbessern bzw. zu vereinfachen, könnten aufbauende Untersuchungen die folgenden Optimierungen durchführen und deren Wirksamkeit untersuchen. Außerdem werden Abhängigkeiten und Anwendungen der großflächigen Mikrostrukturierung, welche im Verlauf der Arbeit aufgetaucht sind, jedoch die prinzipielle Nutzbarkeit der entwickelten Prozesse nicht belangen, im Folgenden kurz dargestellt.

Mögliche Optimierungen des vorgestellten Verfahrens bzw. der vorgestellten Parameter:

- Die Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Resistschichtdicken. Hierzu wären weitergehende Arbeiten zum Rakeln für Schichten  $> 50 \mu\text{m}$  sowie zum Spraycoating für Schichtdicken  $< 5 \mu\text{m}$  mit homogenen Übergängen zwischen Start und Endpunkt der Beschichtung interessant und zu verfolgen.
- Anpassung der Kufen der Rakel, um ein gleichmäßigeres Gleiten zu ermöglichen. Für die gleichmäßigen Übergänge von Start- und Endzone der Belackung auf der Hülse ist gleichfalls eine Beschichtung der Rakelkontur mit PTFE zu untersuchen. Dies soll die Resistmenge reduzieren, welche an der Rakeloberfläche haftet. So kann die benötigte Resistmenge exakt berechnet werden und so eine Überhöhung der Resistschicht durch eine mögliche Überlappung der belackten Mantelfläche zu vermeiden. Besonderer Fokus sollte bei einer solchen Untersuchung darauf gelegt werden, wie sich eine PTFE-Beschichtung der Abrisskante auswirkt.
- Nutzung verschiedener Energiequellen in der Lithographie. Für die schnellere Herstellung der Werkzeuge könnte die zukünftige Verwendung eines maskenlosen Laser-Lithographie-Systems von Vorteil sein. Durch die Los-

lösung von der Maske kann eine höhere Strukturgenauigkeit bis auf 1  $\mu\text{m}$  bei Aspektverhältnissen bis 4 erreicht werden [187]. Weiterhin erlaubt die Verwendung maskenloser Lithographie-Systeme die Veränderung der Struktur über den Umfang, was auch komplexe Mikrostrukturen auf der Rolle ermöglicht. Zusammen mit der Firma Heidelberg Instruments GmbH laufen derzeit erste Untersuchungen zum Bau eines Prototypen für die maskenlose Laserlithographie zur Herstellung nahtloser R2R-Werkzeuge.

Für die Erzeugung von umlaufenden Strukturen mit hohem Aspektverhältnis ist die Nutzung von Röntgenstrahlung aufgrund ihrer höheren Energie notwendig. Die Nutzung von hochenergetischer Strahlung ermöglicht das Herstellen von qualitativ hochwertigen Werkzeugen mit senkrechten Seitenwänden und den benötigten niedrigen Seitenwandrauhigkeiten, um bspw. die Abformung von großflächigen, sehr hochaspektigen Strukturen in Metallfolie zu ermöglichen. R2R-Mikrostrukturierte Aluminiumfolie kann beispielsweise als Kondensatorbauteil in mobilen Energieversorgungsanwendungen Verwendung finden und das bisher übliche Ätzen dieser Strukturen ersetzen.

- Durch die Nutzung verschiedener galvanischer Abscheidprozesse, z.B. Puls-Platings und Reverse-Puls-Platings [119], kann die Härte des abgeschiedenen Nickels sowie die Oberflächenqualität verbessert werden.

Mögliche Einführung zusätzlicher Prozessschritte sowie die ganzheitliche Betrachtung der Prozessführung vom Granulat zur mikrostrukturierten Oberfläche:

- Für die Prozessierung verschiedener Materialien sowie spezieller Strukturen kann die Nutzung des Extrusionsprozesses, unter dem Schlagwort Raw-to-Roll, als Materialzuführung sinnvoll sein. Hierbei wird das thermoplastische Polymer als Granulat in den Extrusionsprozess eingebracht und zur Folie extrudiert. Diese Folie wird unmittelbar in den Arbeitsspalt der R2R-Anlage geführt [188]. Diese Prozessvariante senkt den Gesamtenergieverbrauch des Prozesses zur Mikrostrukturierung von Folienoberflächen enorm. Die

höhere Temperatur der Folie am Prägespalteingang würde das Füllen der Werkzeugkavitäten deutlich vereinfachen, wobei die Walzen als Kühlung eingesetzt werden, um ein Entformen zu ermöglichen.

- Auf der Anwendungsseite ergeben sich für die Mikrostrukturierung von Nonwoven-Vliesstoffen nicht nur die bisherigen Verwendungsmöglichkeiten der Stoffe für Hygieneprodukte, Filter sowie als Konstruktionswerkstoff oder zur Dämmung. Die erfolgreiche Mikrostrukturierung der Vliesstofffasern erlaubt weiterhin den Sprung in ein neues Anwendungsfeld für strukturierte Faserstoffe. Auf dem Gebiet des Tissue Engineering werden verschiedene Fasermaterialien als sog. Scaffold (Grundgerüst für das Zellwachstum) verwendet, um das Zellwachstum gezielt zu fördern oder punktuell zu hemmen. Durch die Funktionalisierung der Nonwoven-Vliesstoffe bieten sich hierzu weitere Anwendungsmöglichkeiten [167, 189–191].

Im Laufe der Arbeit wurden neue Projekte für verschiedene Anwendungen wie selbstreinigende Oberflächen für Photovoltaikanwendungen, papierbasierte mikrofluidische Systeme oder lufthaltende Schichten zur Reibungsreduktion an Grenzflächen abgeleitet. Durch den entwickelten Werkzeugherstellungsprozess auf Stahlbasis ist der Prozess sehr flexibel bezüglich Strukturen und Materialien und bietet damit die Basis für zukünftige Entwicklungen, Anwendungen und Produkte.

# Literaturverzeichnis

- [1] Vukusic, P., und Sambles, J. R. Photonic structures in biology, *Nature*, **2003**, *424*, S. 852–855.
- [2] Vüllers, F., Gomard, G., Preinfalk, J. B., Klampaftis, E., Worgull, M., Richards, B., Hölscher, H., und Kavalenka, M. N. Bioinspired Superhydrophobic Highly Transmissive Films for Optical Applications, *Small*, **2016**, *12*, S. 6144–6152.
- [3] Zhang, J., Sahli, M., Gelin, J. C., und Barrière, T. Roll manufacturing of polymer microfluidic devices using a roll embossing process, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2015**, *230*, S. 156–169.
- [4] Fontana, F., Ferreira, M. P. A., Correia, A., Hirvonen, J., und Santos, H. A. Microfluidics as a cutting-edge technique for drug delivery applications, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **2016**, *34*, S. 76–87.
- [5] Chiu, D. T., deMello, A. J., Di Carlo, D., Doyle, P. S., Hansen, C., Maceiczky, R. M., und Wootton, R. C. R. Small but Perfectly Formed? Successes, Challenges, and Opportunities for Microfluidics in the Chemical and Biological Sciences, *Chem*, **2017**, *2*, S. 201–223.
- [6] Kooy, N., Mohamed, K., Pin, L. T., und Guan, O. S. A review of roll-to-roll nanoimprint lithography, *Nanoscale Research Letters*, **2014**, *9*, S. 320–320.
- [7] Worgull, M. *Hot embossing: theory and technology of microreplication*; William Andrew: Oxford, **2009**.

- [8] JENOPTIK Laser, Optik, Systeme GmbH, DATA SHEET HEX04 Hot Embossing, **2005**.
- [9] Kavalenka, M. N., Vüllers, F., Lischker, S., Zeiger, C., Hopf, A., Röhrig, M., Rapp, B. E., Worgull, M., und Hölscher, H. Bioinspired air-retaining nanofur for drag reduction, *ACS Appl Mater Interfaces*, **2015**, 7, S. 10651–10655.
- [10] AIRCOAT, <https://aircoat.eu/>. **2018**; zuletzt aufgerufen am: 07.12.2018.
- [11] Schneider, N., Zeiger, C., Kolew, A., Schneider, M., Leuthold, J., Hölscher, H., und Worgull, M. Nanothermoforming of hierarchical optical components utilizing shape memory polymers as active molds, *Optical Materials Express*, **2014**, 4, S. 1895–1902.
- [12] Liedert, R., Amundsen, L. K., Hokkanen, A., Maki, M., Aittakorpi, A., Pakanen, M., Scherer, J. R., Mathies, R. A., Kurkinen, M., Uusitalo, S., Hakalahti, L., Nevanen, T. K., Siitari, H., und Soderlund, H. Disposable roll-to-roll hot embossed electrophoresis chip for detection of antibiotic resistance gene *mecA* in bacteria, *Lab on a Chip*, **2012**, 12, S. 333–339.
- [13] Bhushan, B. Biomimetics: lessons from nature-an overview, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, **2009**, 367, S. 1445–1486.
- [14] Banerjee, I., Pangule, R. C., und Kane, R. S. Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms, *Adv Mater*, **2011**, 23, S. 690–718.
- [15] Ashby, M. F. *Materials Selection in Mechanical Design*; Materials Selection in Mechanical Design; Butterworth-Heinemann: Oxford, **2011**; Vol. 4.
- [16] Ashby, F. M., und Cebon, D. Materials selection in mechanical design, *J. Phys. IV France*, **1993**, 03, S. C7–1–C7–9.

- [17] Hecke, M., Bacher, W., und Müller, K. D. Hot embossing - The molding technique for plastic microstructures, *Microsystem Technologies*, **1998**, *4*, S. 122–124.
- [18] Becker, H., und Heim, U. Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2000**, *83*, S. 130–135.
- [19] Dittrich, H. Werkzeugentwicklung für das Heißprägen beidseitig mikrostrukturierter Formteile. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2004**.
- [20] Hecke, M., und Schomburg, W. K. Review on micro molding of thermoplastic polymers, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2004**, *14*, S. R1–R14.
- [21] Neuenschwander, B., Bucher, G. F., Nussbaum, C., Joss, B., Muralt, M., Hunziker, U. W., und Schuetz, P. Processing of metals and dielectric materials with ps-laserpulses: results, strategies, limitations and needs, *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing XV*, **2010**; S. 99 – 112.
- [22] Bordatchev, E. Fabrication of Moulds and Dies Using Precision Laser Micromachining and Micromilling Technologies, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, **2008**, *3*, S. 175–181.
- [23] Lopez, J., Mishchik, K., Mincuzzi, G., Audouard, E., Mottay, E., und Kling, R. Efficient Metal Processing Using High Average Power Ultrafast Laser, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, **2017**, *12*, S. 296–303.
- [24] Jaeggi, B., Remund, S., Streubel, R., Goekce, B., Barcikowski, S., und Neuenschwander, B. Laser Micromachining of Metals with Ultra-Short Pulses: Factors Limiting the Scale-Up Process, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, **2017**, *12*, S. 267–273.

- [25] Schroers, J., Pham, Q., und Desai, A. Thermoplastic Forming of Bulk Metallic Glass - A Technology for MEMS and Microstructure Fabrication, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **2007**, 16, S. 240–247.
- [26] Mehne, C., Steger, R., Koltay, P., Warkentin, D., und Hecke, M. P. Large-area polymer microstructure replications through the hot embossing process using modular moulding tools, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, **2008**, 222, S. 93–99.
- [27] Röhrig, M. Konzeptentwicklung und Erprobung einer universellen Fixierung von Formeinsätzen für die Mikro- und Nanoreplikation. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Karlsruher Institut für Technologie, **2009**.
- [28] Zwick GmbH & Co. KG, [www.zwick.de/](http://www.zwick.de/). **2018**; zuletzt aufgerufen am: 08.02.2018.
- [29] Domininghaus, H. In *DOMININGHAUS - Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 8. Aufl.; Elsner, P., Eyerer, P., und Hirth, T. H., (Hrsg.); VDI-Buch; Springer: Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [30] Gale, M. T. Replication techniques for diffractive optical elements, *Microelectronic Engineering*, **1997**, 34, S. 321–339.
- [31] Ehrenstein, G. W. *Polymer-Werkstoffe : Struktur, Eigenschaften, Anwendung*, 3. Aufl.; Hanser: München, **2011**.
- [32] Heilig, M. Mikro-Thermoformen von sub-m-strukturierten Folien. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Karlsruher Institut für Technologie, **2008**.
- [33] Risse, A. *Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätetechnik*; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, **2012**.

- [34] Heneka, J. Prozessentwicklung eines industrietauglichen Verfahrens zur Fertigung von vereinzelt LIGA-Mikrobauteilen. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2015**.
- [35] ARBURG GmbH + Co KG, [www.arburg.com/de/de/leistungsspektrum/spritzgiessen/spritzgiessmaschinen/](http://www.arburg.com/de/de/leistungsspektrum/spritzgiessen/spritzgiessmaschinen/). **2019**; zuletzt aufgerufen am: 20.02.2019.
- [36] Mallon, J. *Advances in Automation for Plastics Injection Moulding*; Rapra Technology: Shrewsbury, **2001**.
- [37] Jaroschek, C. *Spritzgießen für Praktiker*; Carl Hanser Verlag: München, **2008**.
- [38] Stitz, S., und Keller, W. *Spritzgießtechnik*; Carl Hanser Verlag: München, **2001**.
- [39] Hopmann, C., und Michaeli, W. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*; Carl Hanser Verlag: München, **2015**; Vol. 7., aktualisierte Auflage; S. 109–242.
- [40] Worgull, M., Kolew, A., Heilig, M., Schneider, M., Dinglreiter, H., und Rapp, B. Hot embossing of high performance polymers, *Microsystem Technologies*, **2010**, 17, S. 585–592.
- [41] Ehrenstein, G. W., und Pongratz, S. *Beständigkeit von Kunststoffen*; Carl Hanser Verlag: München, **2007**.
- [42] Vüllers, F., Fritz, B., Roslizar, A., Striegel, A., Guttmann, M., Richards, B. S., Hölscher, H., Gomard, G., Klampaftis, E., und Kavalenka, M. N. Self-Cleaning Microcavity Array for Photovoltaic Modules, *ACS Appl Mater Interfaces*, **2018**, 10, S. 2929–2936.
- [43] Kolew, A. Heißprägen von Verbundfolien für mikrofluidische Anwendungen. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2012**.

- [44] Ebert, K.-H., Ammer, D., Hoffstetter, M., und Wintermantel, E. In *Medizintechnik: Life Science Engineering*; Wintermantel, E., und Ha, S.-W., (Hrsg.); Springer: Berlin, Heidelberg, **2009**; S. 641–663.
- [45] Piotter, V., und Ruprecht, R. Stand und Entwicklungen beim Spritzgießen von Mikrobauteilen, *Spritzgießen 2006: Werkzeugtechnik und Werkzeugbeschaffung - Mikro- und Kleinstteilespritzgießen*; VDI-K Fachtagung Spritzgießen 2006, Baden-Baden, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf, **2006**.
- [46] Ruprecht, R., Gietzelt, T., Müller, K., Piotter, V., und Haußelt, J. Injection molding of microstructured components from plastics, metals and ceramics, *Microsyst Technol*, **2002**, 8, S. 351–358.
- [47] Yang, C., Yin, X.-H., und Cheng, G.-M. Microinjection molding of microsystem components: new aspects in improving performance, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2013**, 23, S. 093001.
- [48] ARBURG GmbH + Co KG, [www.arburg.com/de/leistungsspektrum/spritzgiessen/verfahren/mikro-spritzgiessen/](http://www.arburg.com/de/leistungsspektrum/spritzgiessen/verfahren/mikro-spritzgiessen/). **2018**; zuletzt aufgerufen am: 12.03.2018.
- [49] Becker, H., und Gartner, C. Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems, *Anal Bioanal Chem*, **2008**, 390, S. 89–111.
- [50] Johannaber, F., und Michaeli, W. *Handbuch Spritzgießen*; Carl Hanser Verlag: München, **2004**.
- [51] ARBURG GmbH + Co KG, [www.arburg.com/de/leistungsspektrum/spritzgiessen/verfahren/spritzpraegen/](http://www.arburg.com/de/leistungsspektrum/spritzgiessen/verfahren/spritzpraegen/). **2018**; zuletzt aufgerufen am: 13.04.2018.
- [52] Schüle, H., Bille, H., Emmerich, R., Hegemann, B., Ziegler, L., Diemert, J., Gittel, D., Göttke, S., Kauffmann, A., Knoblauch-Xander, M., Rohr, A., und Tröster, S. *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*; Springer: Berlin, Heidelberg, **2008**; S. 211–435.

- [53] Sumitomo (SHI) Demag Plastics Machinery GmbH, <https://www.sumitomo-shi-demag.eu/de/verfahren/praegetechnologie.html>. **2018**; zuletzt aufgerufen am: 07.12.2018.
- [54] Jiang, W., Liu, H., Ding, Y., Shi, Y., Yin, L., und Lu, B. Investigation of pattern coating on mould roller in roller-reversal imprint process, *Microelectronic Engineering*, **2009**, 86, S. 2412 – 2416.
- [55] Park, S., Choi, K., Kim, G., und Lee, J. Nanoscale patterning with the double-layered soft cylindrical stamps by means of UV-nanoimprint lithography, *Microelectronic Engineering*, **2009**, 86, S. 604–607.
- [56] Lim, H., Choi, K.-b., Kim, G., Lee, S., Park, H., Ryu, J., Jung, S., und Lee, J. Roll-to-roll nanoimprint lithography for patterning on a large-area substrate roll, *Microelectronic Engineering*, **2014**, 123, S. 18–22.
- [57] Ahn, S. H., und Guo, L. J. High-Speed Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography on Flexible Plastic Substrates, *Advanced Materials*, **2008**, 20, S. 2044–2049.
- [58] Hwang, S.-Y., Hong, S.-H., Jung, H.-Y., und Lee, H. Fabrication of roll imprint stamp for continuous UV roll imprinting process, *Microelectronic Engineering*, **2009**, 86, S. 642–645.
- [59] Morse, J. D. Nanofabrication Technologies for Roll-to-Roll Processing - Report form the NIST-National Nanomanufacturing Network Workshop, Boston, **2011**.
- [60] Wilken, R., Pollex, I., Stahl, S., Dörsam, E., Klein, R., und Miletic, M. Paper and Board Converting and Printing, In: *Handbook of Paper and Board*, Holik, H.(Hrsg.); Wiley-Blackwell, Weinheim, **2013**, S. 911-981.
- [61] Koenig & Bauer AG, [www.koenig-bauer.com/unternehmen/geschichte/](http://www.koenig-bauer.com/unternehmen/geschichte/). **2018**; zuletzt aufgerufen am: 28.06.2018.

- [62] Internationaler Arbeitskreis für Druck- und Mediengeschichte e.V., [www.arbeitskreis-druckgeschichte.de/downloads/061004vortragstandundentwicklungendesmodernent.pdf](http://www.arbeitskreis-druckgeschichte.de/downloads/061004vortragstandundentwicklungendesmodernent.pdf), **2018**; zuletzt aufgerufen am: 14.09.2018.
- [63] Ting, C.-J., Chang, F.-Y., Chen, C.-F., und Chou, C. P. Fabrication of an antireflective polymer optical film with subwavelength structures using a roll-to-roll micro-replication process, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2008**, *18*, S. 075001.
- [64] Jabbour, G. E., Kololuoma, T. K., Rantala, J. T., Tuomikoski, M., Makela, T., Heilmann, J., Haring, T., Kallioinen, J., Hagberg, J., Kettunen, I., und Kopola, H. K. Towards roll-to-roll fabrication of electronics, optics, and optoelectronics for smart and intelligent packaging, *Proceedings of the SPIE*, **2004**, *5363*, S. 77–85.
- [65] John, J., Tang, Y., Rothstein, J. P., Watkins, J. J., und Carter, K. R. Large-area, continuous roll-to-roll nanoimprinting with PFPE composite molds, *Nanotechnology*, **2013**, *24*, S. 505307–505318.
- [66] Wittel, H., Muhs, D., Jannasch, D., und Voßiek, J. *Roloff/Matek Maschinenelemente - Normung, Berechnung, Gestaltung*, 22. Aufl.; Springer Vieweg: Wiesbaden, **2015**.
- [67] Grote, K.-H., und Feldhusen, J. H., (Hrsg.) *DUBBEL - Taschenbuch für den Maschinenbau*; Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2011**; Vol. 23.
- [68] Lackmann, J., und Villwock, J. In *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*, 23. Aufl.; Grote, K.-H., und Feldhusen, J., (Hrsg.); Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2014**; S. 118–119.
- [69] Niggeloh GmbH, <http://niggeloh-online.de/heizen/keramikstrahler.html>, **2018**; zuletzt aufgerufen am: 06.02.2017.

- 
- [70] Meschede, D. In *Gerthsen Physik*, 25. Aufl.; Meschede, D., (Hrsg.); Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2015**; S. 533–583.
- [71] Horvath, B. Entwicklung einer optischen Messmethode zur Analyse lateraler Mikrostrukturoberflächen. Dissertation, Technische Universität Ilmenau, **2007**.
- [72] Dornfeld, D., Min, S., und Takeuchi, Y. Recent Advances in Mechanical Micromachining, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **2006**, 55, S. 745–768.
- [73] Chae, J., Park, S. S., und Freiheit, T. Investigation of micro-cutting operations, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **2006**, 46, S. 313–332.
- [74] Ageev, O. A., Smirnov, V. A., Solodovnik, M. S., Rukomoikin, A. V., und Avilov, V. I. A study of the formation modes of nanosized oxide structures of gallium arsenide by local anodic oxidation, *Semiconductors*, **2012**, 46, S. 1616–1621.
- [75] Snow, E. S., und Campbell, P. M. Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope, *Applied Physics Letters*, **1994**, 64, S. 1932–1934.
- [76] Weng, L., Zhang, L., Chen, Y. P., und Rokhinson, L. P. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene, *Applied Physics Letters*, **2008**, 93, S. 093107.
- [77] Tsai, S.-W., und Lee, Y.-C. Fabrication of ball-strip convex microlens array using seamless roller mold patterned by curved surface lithography technique, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2014**, 24, S. 015014.
- [78] Tsai, S.-W., Chen, P.-Y., Huang, S.-R., und Lee, Y.-C. Fabrication of seamless roller mold with 3D micropatterns using inner curved surface photolithography, *Microelectronic Engineering*, **2016**, 150, S. 19–25.

- [79] Koo, N., Bender, M., Plachetka, U., Fuchs, A., Wahlbrink, T., Bolten, J., und Kurz, H. Improved mold fabrication for the definition of high quality nanopatterns by Soft UV-Nanoimprint lithography using diluted PDMS material, *Microelectronic Engineering*, **2007**, 84, S. 904–908.
- [80] Plachetka, U. Wafer scale patterning by soft UV-Nanoimprint Lithography, *Microelectronic Engineering*, **2004**, 73-74, S. 167–171.
- [81] Yang, S.-Y., Cheng, F.-S., Xu, S.-W., Huang, P.-H., und Huang, T.-C. Fabrication of microlens arrays using UV micro-stamping with soft roller and gas-pressurized platform, *Microelectronic Engineering*, **2007**, 85, S. 603–609.
- [82] Velten, T., Schuck, H., Haberer, W., und Bauerfeld, F. Investigations on reel-to-reel hot embossing, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **2010**, 47, S. 73–80.
- [83] Mäkelä, T., Haatainen, T., Majander, P., Ahopelto, J., und Lambertini, V. Continuous Double-Sided Roll-to-Roll Imprinting of Polymer Film, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2008**, 47, S. 5142–5144.
- [84] Shan, X. C., Lau, S. K., Mohahidin, M. B., Liu, T., und Lu, A. C. W. Formation of large format functional films via roll-to-roll (R2R) ultraviolet (UV) embossing, 2011 IEEE 13th Electronics Packaging Technology Conference, Singapore, **2011**; S. 521–524.
- [85] Chang, C.-Y., und Tsai, M.-H. Development of a continuous roll-to-roll processing system for mass production of plastic optical film, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2015**, 25, S. 125014.
- [86] Mäkelä, T., Haatainen, T., und Ahopelto, J. Roll-to-roll printed gratings in cellulose acetate web using novel nanoimprinting device, *Microelectronic Engineering*, **2011**, 88, S. 2045–2047.

- 
- [87] Schlesinger, M., und Paunovic, M. *Modern Electroplating; Modern Electroplating*; John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [88] Chen, H. W., Lee, Y. C., und Hsiao, F. B. Fabrication of seamless patterns onto metal rollers by photolithography, 2010 IEEE 5th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, Xiamen, **2010**; S. 887–892.
- [89] Bacher, W., Menz, W., und Mohr, J. The LIGA Technique and Its Potential for Microsystems - A Survey, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **1995**, 42, S. 431–441.
- [90] McGeough, J. A., Leu, M. C., Rajurkar, K. P., De Silva, A. K. M., und Liu, Q. Electroforming Process and Application to Micro/Macro Manufacturing, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **2001**, 50, S. 499–514.
- [91] Heneka, J., Guttman, M., Plewa, K., Mohr, J., Hanemann, T., und Saile, V. "LIGA2.X" process for mass production of single polymeric LIGA micro parts, *Microsystem Technologies*, **2013**, 20, S. 1955–1960.
- [92] Mamberer, H.-E., Burger, R., und Dylla, N. Method for mounting and removing flexible printing plates. PatentNr.: EP20030022473, **2012**.
- [93] Nobuta, Y., Shibuya, Y., Higuchi, T., und Nakamura, D. Printing plate support device and printing plate removal mounting apparatus as well as methods of operating the same. PatentNr.: US5671674A, **1997**.
- [94] Maury, P., Turkenburg, D., Stroeks, N., Giesen, P., Barbu, I., Meinders, E., van Bremen, A., Iosad, N., van der Werf, R., und Onvlee, H. Roll-to-roll UV imprint lithography for flexible electronics, *Microelectronic Engineering*, **2011**, 88, S. 2052–2055.
- [95] Dumond, J. J., Mahabadi, K. A., Yee, Y. S., Tan, C., Fuh, J. Y., Lee, H. P., und Low, H. Y. High resolution UV roll-to-roll nanoimprinting of resin

- moulds and subsequent replication via thermal nanoimprint lithography, *Nanotechnology*, **2012**, 23, S. 485310.
- [96] Zhong, Z. W., und Shan, X. C. Microstructure formation via roll-to-roll UV embossing using a flexible mould made from a laminated polymer–copper film, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2012**, 22, S. 085010.
- [97] Haatainen, T., Majander, P., Riekkinen, T., und Ahopelto, J. Nickel stamp fabrication using step & stamp imprint lithography, *Microelectronic Engineering*, **2006**, 83, S. 948–950.
- [98] Kotz, F., Schneider, N., Striegel, A., Wolfschläger, A., Keller, N., Worgull, M., Bauer, W., Schild, D., Milich, M., Greiner, C., Helmer, D., und Rapp, B. E. Glassomer-Processing Fused Silica Glass Like a Polymer, *Advanced Materials*, **2018**, S. 1707100.
- [99] Niemann, G. *Maschinenelemente: Entwerfen, Berechnen und Gestalten im Maschinenbau. Ein Lehr- und Arbeitsbuch. Erster Band: Grundlagen, Verbindungen, Lager Wellen und Zubehör*; Springer: Berlin, Heidelberg, **1950**; S. 278–294.
- [100] MicroChemicals GmbH, Lithography Trouble Shooter. **2014**; Benutzerhandbuch.
- [101] MicroChemicals GmbH, Photolithography 2017. **2017**; Benutzerhandbuch.
- [102] Wengeler, L., Schmitt, M., Peters, K., Scharfer, P., und Schabel, W. Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2013**, 68, S. 38–44.
- [103] Wengeler, L. Coating and drying processes for functional films in polymer solar cells - From laboratory to pilot scale. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2014**.

- [104] Park, B., und Han, M. Photovoltaic characteristics of polymer solar cells fabricated by pre-metered coating process, *Optics Express*, **2009**, *17*, S. 13830–13840.
- [105] MicroChemicals GmbH, AZ 9200-Series: Thick Resists for High Resolution. **2013**; zuletzt aufgerufen am: 08.03.2017.
- [106] Clariant AG, AZ 9200 Photoresist High-Resolution Thick Resist. **1997**; Datenblatt.
- [107] Steirer, K. X., Reese, M. O., Rupert, B. L., Kopidakis, N., Olson, D. C., Collins, R. T., und Ginley, D. S. Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2009**, *93*, S. 447–453.
- [108] Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2009**, *93*, S. 394–412.
- [109] Zhong, Z. W., Shan, X. C., und Wong, S. J. Roll-to-roll large-format slot die coating of photosensitive resin for UV embossing, *Microsystem Technologies*, **2011**, *17*, S. 1703–1711.
- [110] MicroChemicals GmbH, <https://www.microchemicals.com/downloads.html>. **2018**; zuletzt aufgerufen am: 15.03.2018.
- [111] Waldbaur, A., Waterkotte, B., Schmitz, K., und Rapp, B. E. Maskless projection lithography for the fast and flexible generation of grayscale protein patterns, *Small*, **2012**, *8*, S. 1570–1578.
- [112] Radtke, D., und Zeitner, U. D. Laser-lithography on non-planar surfaces, *Optics Express*, **2007**, *15*, S. 1167–1174.
- [113] OSRAM GmbH, MERCURY SHORT ARC LAMPS HBO® FOR MICROLITHOGRAPHY. **2000**; Datenblatt.

- [114] Advanced Optics SCHOTT AG, [www.schott.com/advanced\\_optics/english/products/wafers-and-thin-glass/glass-wafer-and-substrates/ultra-thin-glass/index.html](http://www.schott.com/advanced_optics/english/products/wafers-and-thin-glass/glass-wafer-and-substrates/ultra-thin-glass/index.html), **2017**; zuletzt aufgerufen am: 10.06.2017.
- [115] JD PHOTO DATA, [www.jd-photodata.co.uk/](http://www.jd-photodata.co.uk/). **2018**; zuletzt aufgerufen am: 08.06.2018.
- [116] ROSE Fotomasken GbR, [www.rose-fotomasken.de/index.htm](http://www.rose-fotomasken.de/index.htm). **2017**; zuletzt aufgerufen am: 04.11.2017.
- [117] Compugraphics Intl. Ltd, [www.compugraphics-photomasks.com/de/education-centre/](http://www.compugraphics-photomasks.com/de/education-centre/). **2017**; zuletzt aufgerufen am: 15.12.2017.
- [118] Weng, C., Zhou, M., Jiang, B., und Lv, H. Improvement on replication quality of electroformed nickel mold inserts with micro/nano-structures, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **2016**, 75, S. 92–99.
- [119] Chandrasekar, M. S., und Pushpavanam, M. Pulse and pulse reverse plating - Conceptual, advantages and applications, *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, S. 3313–3322.
- [120] Schwarz, O., Ebeling, F.-W., und Furth, B. *Kunststoffverarbeitung*; Vogel-Verlag: Würzburg, **2009**; Vol. 11.
- [121] Striegel, A., Schneider, M., Schneider, N., Benkel, C., und Worgull, M. Seamless tool fabrication for Roll-to-Roll microreplication, *Microelectronic Engineering*, **2018**, 194, S. 8 – 14.
- [122] Aizenshtein, E. M. Polypropylene Fibres in Global and Russian Markets, *Fibre Chemistry*, **2013**, 45, S. 193–198.
- [123] Gwyddion Software, <http://gwyddion.net/>. **2019**; zuletzt aufgerufen am: 21.11.2019.

- [124] Lendlein, A., und Kelch, S. Shape-Memory Polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, **41**, S. 2034–2057.
- [125] Liu, C., Qin, H., und Mather, P. T. Review of progress in shape-memory polymers, *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, *17*, S. 1543–1558.
- [126] Mather, P. T., Luo, X., und Rousseau, I. A. Shape Memory Polymer Research, *Annual Review of Materials Research*, **2009**, *39*, S. 445–471.
- [127] Zhao, Q., Qi, H. J., und Xie, T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding, *Progress in Polymer Science*, **2015**, *49-50*, S. 79 – 120.
- [128] Hager, M. D., Bode, S., Weber, C., und Schubert, U. S. Shape memory polymers: Past, present and future developments, *Progress in Polymer Science*, **2015**, *49-50*, S. 3 – 33.
- [129] Xie, T. Tunable polymer multi-shape memory effect, *Nature*, **2010**, *464*, S. 267.
- [130] Behl, M., Razaq, M. Y., und Lendlein, A. Multifunctional Shape-Memory Polymers, *Advanced Materials*, **2010**, *22*, S. 3388–3410.
- [131] Schneider, N. Scalable fabrication of three dimensional photonic nanostructures with shape memory polymers. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2016**.
- [132] Bur, J. Einstellbares Benetzungsverhalten von Formgedächtnispolymeren durch orts aufgelöste Mikrostrukturierung. Masterarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Karlsruher Institut für Technologie, **2013**.
- [133] Lotz, P. Dielektrische Elastomerstapelaktoren für ein peristaltisches Fluidfördersystem. Dissertation, TU Darmstadt, **2009**.
- [134] Smart<sup>3</sup> e.V., <http://www.smarthoch3.de/ueber-smart/smart-materials/>. **2018**; zuletzt aufgerufen am: 21.11.2018.

- [135] Fraunhofer ISC, <https://www.isc.fraunhofer.de/de/arbeitsgebiete/materialien/smart-materials.html>. **2018**; zuletzt aufgerufen am: 21.11.2018.
- [136] Lan, X., Liu, Y., Lv, H., Wang, X., Leng, J., und Du, S. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge, *Smart Materials and Structures*, **2009**, *18*, S. 024002.
- [137] Hoer, J., Klinge, U., Schachtrupp, A., Tons, C., und Schumpelick, V. Influence of suture technique on laparotomy wound healing: an experimental study in the rat, *Langenbeck's Archives of Surgery*, **2001**, *386*, S. 218–223.
- [138] Tamai, H., Igaki, K., Kyo, E., Kasuga, K., Kawashima, A., und Matsui, S. Initial and 6-Month Results of Biodegradable Poly-L-Lactic Acid Coronary Stents in Humans, *Circulation*, **2000**, *102*, S. 399–404.
- [139] R. Buckley, P., Mckinley, G., Wilson, T., Small, W., Benett, W., Bearinger, J., W. McElfresh, M., und Maitland, D. Inductively Heated Shape Memory Polymer for the Magnetic Actuation of Medical Devices, *IEEE transactions on bio-medical engineering*, **2006**, *53*, S. 2075–2083.
- [140] Szycher, M., Poirier, V. L., und Dempsey, D. J. Development of an Aliphatic Biomedical-Grade Polyurethane Elastomer, *Journal of Elastomers & Plastics*, **1983**, *15*, S. 81–95.
- [141] DuPont de Nemours, Inc., DUPONT™ KAPTON® HN - POLYIMIDE FILM. **2018**; Datenblatt.
- [142] Schmidt, C., Chowdhury, A. M. S., Neuking, K., und Eggeler, G. Studies on the cycling, processing and programming of an industrially applicable shape memory polymer Tecoflex® (or TFX EG 72D), *High Performance Polymers*, **2011**, *23*, S. 300–307.
- [143] Kotz, F., Plewa, K., Bauer, W., Schneider, N., Keller, N., Nargang, T., Helmer, D., Sachsenheimer, K., Schafer, M., Worgull, M., Greiner, C.,

- Richter, C., und Rapp, B. E. Liquid Glass: A Facile Soft Replication Method for Structuring Glass, *Advanced Materials*, **2016**, 28, S. 4646–4650.
- [144] Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, [www.heraeus.com/de/hqs/fused\\_silica\\_quartz\\_knowledgeknowledge\\_overview/knowlegde\\_intro.aspx](http://www.heraeus.com/de/hqs/fused_silica_quartz_knowledgeknowledge_overview/knowlegde_intro.aspx), **2018**; zuletzt aufgerufen am: 15.03.2018.
- [145] Quarzglas Heinrich, <https://www.quarzglas-heinrich.de/de/loesungen/optische-zugaenge/>. **2018**; zuletzt aufgerufen am: 01.12.2018.
- [146] Hülsenberg, D., Harnisch, A., und Bismarck, A. *Microstructuring of Glasses*, 1. Aufl.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2008**; S. 326.
- [147] Bansal, N. P., und Doremus, R. H. *Handbook of Glass Properties*, 1. Aufl.; Handbook of Glass Properties; Academic Press: San Diego, **1986**; S. 680.
- [148] Gattass, R. R., und Mazur, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials, *Nature Photonics*, **2008**, 2, S. 219.
- [149] Sugioka, K., Wada, S., Tashiro, H., und Toyoda, K. Novel ablation of fused quartz by preirradiation of vacuum-ultraviolet laser beams followed by fourth harmonics irradiation of Nd:YAG laser, *Applied Physics Letters*, **1994**, 65, S. 1510–1512.
- [150] Marcinkevicius, A., Juodkazis, S., Watanabe, M., Miwa, M., Matsuo, S., Misawa, H., und Nishii, J. Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica, *Optics Letters*, **2001**, 26, S. 277–279.
- [151] Lin, J., Yu, S., Ma, Y., Fang, W., He, F., Qiao, L., Tong, L., Cheng, Y., und Xu, Z. On-chip three-dimensional high-Q microcavities fabricated by femtosecond laser direct writing, *Optics Express*, **2012**, 20, S. 10212–10217.

- [152] Luo, J., Gilbert, L. J., Bristow, D. A., Landers, R. G., Goldstein, J. T., Urbas, A. M., und Kinzel, E. C. Additive manufacturing of glass for optical applications, *Laser 3D Manufacturing III*, SPIE LASE, San Francisco, **2016**; S. 123 – 131.
- [153] Belloy, E., Sayah, A., und Gijs, M. A. M. Powder blasting for three-dimensional microstructuring of glass, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2000**, 86, S. 231–237.
- [154] Jang, H.-S., Cho, M.-W., und Park, D.-S. Micro Fluidic Channel Machining on Fused Silica Glass Using Powder Blasting, *Sensors*, **2008**, 8, S. 700–710.
- [155] Thoe, T. B., Aspinwall, D. K., und Wise, M. L. H. Review on ultrasonic machining, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **1998**, 38, S. 239–255.
- [156] Hof, L., und Abou Ziki, J. Micro-Hole Drilling on Glass Substrates-A Review, *Micromachines*, **2017**, 8, S. 53.
- [157] Zhong, Z. W., und Han, Z. Z. Turning of glass with abrasive waterjet, *Materials and Manufacturing Processes*, **2002**, 17, S. 339–349.
- [158] Kotz, F. Entwicklung neuer Materialien für die additive Fertigung und das Rapid Prototyping von Glas und Polymethylmethacrylat. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2018**.
- [159] Kotz, F., Arnold, K., Bauer, W., Schild, D., Keller, N., Sachsenheimer, K., Nargang, T. M., Richter, C., Helmer, D., und Rapp, B. E. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass, *Nature*, **2017**, 544, S. 337–339.
- [160] Pietsch, K., und Fuchs, H. *Textile Werkstoffe für den Leichtbau: Techniken - Verfahren - Materialien - Eigenschaften*; Cherif, C., (Hrsg.); Springer: Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [161] Aizenshtein, E. M., und Efremov, V. N. Production and use of polypropylene fibres and yarn, *Fibre Chemistry*, **2006**, 38, S. 345–350.

- [162] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN ISO 9092:2012-01, Vliesstoffe - Wörterbuch. Beuth Verlag GmbH, Berlin, **2012**.
- [163] European Disposables and Nonwovens Association - EDANA, [www.edana.org/](http://www.edana.org/). **2018**; zuletzt aufgerufen am: 26.03.2018.
- [164] Ajmeri, J. R., und Joshi Ajmeri, C. Nonwoven materials and technologies for medical applications, In: *Handbook of Medical Textiles*, Bartels, V.T. (Hrsg.); Woodhead Publishing, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, **2011**, S. 106-131.
- [165] Akbari, M., Tamayol, A., Bagherifard, S., Serex, L., Mostafalu, P., Faramarzi, N., Mohammadi, M. H., und Khademhosseini, A. Textile Technologies and Tissue Engineering: A Path Toward Organ Weaving, *Adv Healthc Mater*, **2016**, *5*, S. 751–66.
- [166] Yoo, H. S., Kim, T. G., und Park, T. G. Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery, *Adv Drug Deliv Rev*, **2009**, *61*, S. 1033–42.
- [167] Li, W.-J., Laurencin, C. T., Caterson, E. J., Tuan, R. S., und Ko, F. K. Electrospun nanofibrous structure: A novel scaffold for tissue engineering, *Journal of Biomedical Materials Research*, **2002**, *60*, S. 613–621.
- [168] Atex Technologies Inc., [www.atextechnologies.com/medical-textile-what-we-do/medical-fabric-and-technologies/nonwoven-material/](http://www.atextechnologies.com/medical-textile-what-we-do/medical-fabric-and-technologies/nonwoven-material/). **2018**; zuletzt aufgerufen am: 16.01.2018.
- [169] Singh, A., Rath, G., Singh, R., und Goyal, A. K. Nanofibers: An Effective Tool for Controlled and Sustained Drug Delivery, *Current Drug Delivery*, **2018**, *15*, S. 155–166.
- [170] Hu, C., und Cui, W. Hierarchical structure of electrospun composite fibers for long-term controlled drug release carriers, *Adv Healthc Mater*, **2012**, *1*, S. 809–814.

- [171] Kamble, P., Sadarani, B., Majumdar, A., und Bhullar, S. Nanofiber based drug delivery systems for skin: A promising therapeutic approach, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **2017**, *41*, S. 124–133.
- [172] Zhang, Y., Lim, C. T., Ramakrishna, S., und Huang, Z.-M. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **2005**, *16*, S. 933–946.
- [173] Hafeez, H., Cho, S.-H., Han, D.-H., Seo, Y.-G., Choa, Y.-H., und Park, J.-G. Novel one-step route to induce long-term lotus leaf-like hydrophobicity in polyester fabric, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2015**, *29*, S. 555–567.
- [174] Aizenshtein, E. M. Manufacture of Nonwovens Abroad, *Fibre Chemistry*, **2003**, *35*, S. 87–97.
- [175] Nayak, R., Kyrtzis, I. L., Truong, Y. B., Padhye, R., Arnold, L., Peeters, G., O’Shea, M., und Nichols, L. Fabrication and characterisation of polypropylene nanofibres by meltblowing process using different fluids, *Journal of Materials Science*, **2013**, *48*, S. 273–281.
- [176] Albrecht, W., Fuchs, H., und Kittelmann, W., (Hrsg.) *Vliesstoffe: Rohstoffe, Herstellung, Anwendung, Eigenschaften, Prüfung*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2009**; S. 137–138.
- [177] Harwardt, H. Behandlung von PP- und PET-Substraten im Argon- und Methan/Argon-Plasma. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2006**.
- [178] Makansi, M. Rainbow and hologram images on fabrics. PatentNr.: US5882770A, **1996**.
- [179] Makansi, M. Rainbow and hologram images on fabrics. PatentNr.: US6120710A, **2000**.

- [180] Striegel, A. Mikrostrukturierung von polymeren Fasermaterialien durch Heißprägen und Transfer auf Roll-to-Roll-Prozesse. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Karlsruher Institut für Technologie, **2014**.
- [181] Martinez, A., Phillips, S., Butte, M., und Whitesides, G. Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low-Volume, Portable Bioassays, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, S. 1318–1320.
- [182] Martinez, A. W., Phillips, S. T., Whitesides, G. M., und Carrilho, E. Diagnostics for the Developing World: Microfluidic Paper-Based Analytical Devices, *Analytical Chemistry*, **2010**, *82*, S. 3–10.
- [183] Li, X., Ballerini, D. R., und Shen, W. A perspective on paper-based microfluidics: Current status and future trends, *Biomicrofluidics*, **2012**, *6*, S. 11301–11301 13.
- [184] Böhm, A., und Biesalski, M. Paper-based microfluidic devices: A complex low-cost material in high-tech applications, *MRS Bulletin*, **2017**, *42*, S. 356–364.
- [185] Carrilho, E., Martinez, A. W., und Whitesides, G. M. Understanding Wax Printing: A Simple Micropatterning Process for Paper-Based Microfluidics, *Analytical Chemistry*, **2009**, *81*, S. 7091–7095.
- [186] Postulka, N., Striegel, A., Krausse, M., Mager, D., Spiehl, D., Meckel, T., Worgull, M., und Biesalski, M. Combining wax printing with hot embossing for the design of geometrically well-defined microfluidic papers, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2019**, *11*, S. 4578–4587.
- [187] Heidelberg Instruments Mikrotechnik GmbH, [www.himt.de/index.php/dwl66.html](http://www.himt.de/index.php/dwl66.html). **2018**; zuletzt aufgerufen am: 21.03.2018.

- [188] Okulova, N., Johansen, P., Christensen, L., und Taboryski, R. Replication of micro-sized pillars in polypropylene using the extrusion coating process, *Microelectronic Engineering*, **2017**, *176*, S. 54 – 57.
- [189] Sachlos, E., und Czernuszka, J. T. Making Tissue Engineering Scaffolds Work. Review: The application of solid freeform fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds, *European Cells and Materials*, **2003**, *5*, S. 29–40.
- [190] Eschbach, E., Chatterjee, S. S., Nöldner, M., Gottwald, E., Dertinger, H., Weibezahn, K. F., und Knedlitschek, G. Microstructured scaffolds for liver tissue cultures of high cell density: morphological and biochemical characterization of tissue aggregates, *J Cell Biochem*, **2005**, *95*, S. 243–55.
- [191] Do, A. V., Khorsand, B., Geary, S. M., und Salem, A. K. 3D Printing of Scaffolds for Tissue Regeneration Applications, *Adv Healthc Mater*, **2015**, *4*, S. 1742–62.

# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

<b>AFM</b>	Engl. Atomic Force Microscope
<b>DI</b>	Deionisiert
<b>ETFE</b>	Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer
<b>EDM</b>	Engl. Electrical Discharge Machining
<b>FEP</b>	Fluorethylen-Propylen
<b>FGP</b>	Formgedächtnispolymer
<b>HCl</b>	Salzsäure
<b>HMDS</b>	Hexamethyldisilazan
<b>HEMA</b>	Hydroxyethylmethacrylat
<b>IMT</b>	Institut für Mikrostrukturtechnik
<b>IR</b>	Infrarot
<b>LCP</b>	Engl. Liquid Crystal Polymer
<b>LIGA</b>	Lithographie Galvanoformung Abformung
<b>NW</b>	Vliesstoffe, engl. Nonwoven bzw. Nonwoven Materials
<b>OLED</b>	Engl. Organic Light Emitting Diode
<b>PDMS</b>	Polydimethylsiloxan
<b>PEEK</b>	Polyetheretherketon
<b>PES</b>	Polyethersulfon
<b>PP</b>	Polypropylen
<b>PSU</b>	Polysulfon

<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>PTMEG</b>	Poly(tetramethylen) Glykol
<b>P2P</b>	Plate-to-Plate
<b>R2P</b>	Roll-to-Plate
<b>R2R</b>	Roll-to-Roll
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>VSI</b>	Engl. Vertical Scanning Interferometry

## Symbole

$\Delta T$	Temperaturbereich
$F_P$	Prägekraft
Hg	Quecksilber
$T_{RT}$	Raumtemperatur
$T_E$	Entformtemperatur
$\Delta T_e$	Erweichungstemperaturbereich
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$\Delta T_m$	Schmelzbereich
$T_P$	Prägetemperatur
$T_{Perm}$	Temperatur zum permanenten Programmieren von Formgedächtnispolymer
$T_{Pre}$	Vorheiztemperatur
$T_{Roll}$	Werkzeugwalzentemperatur
$T_{Schalt}$	Schalttemperatur vom temporären in den permanenten Zustand des Formgedächtnispolymers
$T_{Temp}$	Temperatur zum temporären Programmieren von Formgedächtnispolymer
$v_{Bahn}$	Bahngeschwindigkeit

# Anhang





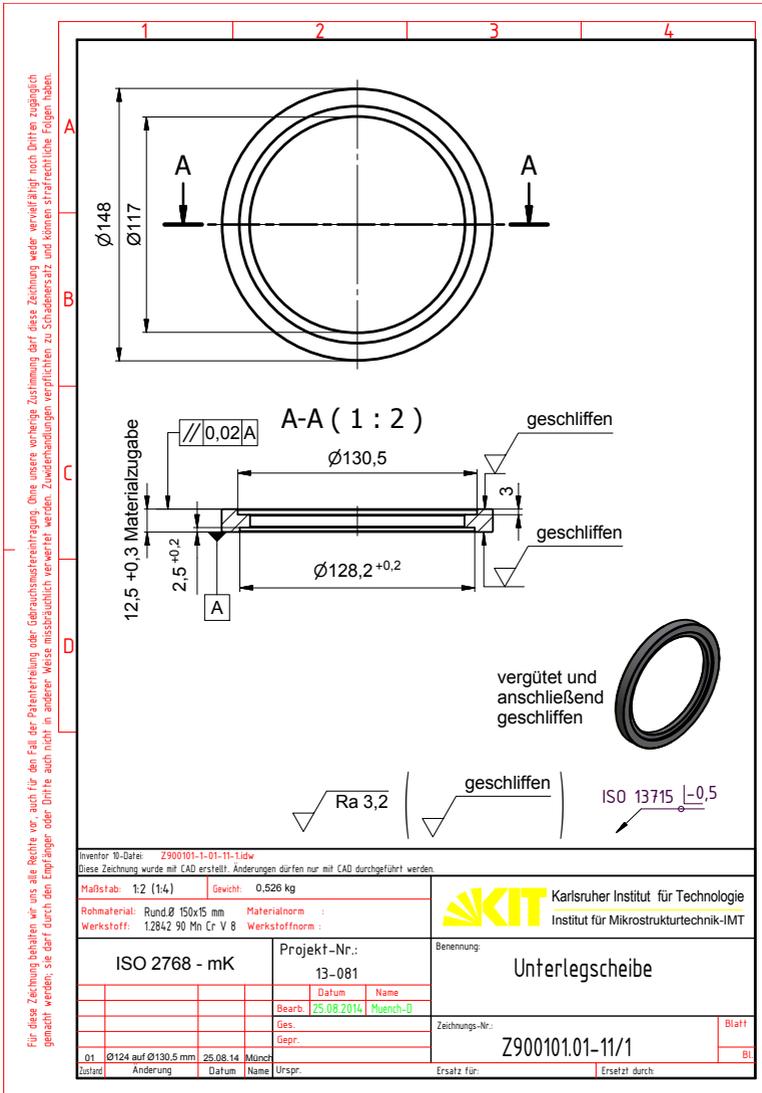


Abbildung A.3: Technische Zeichnung der Unterlegscheibe zur Nutmutter

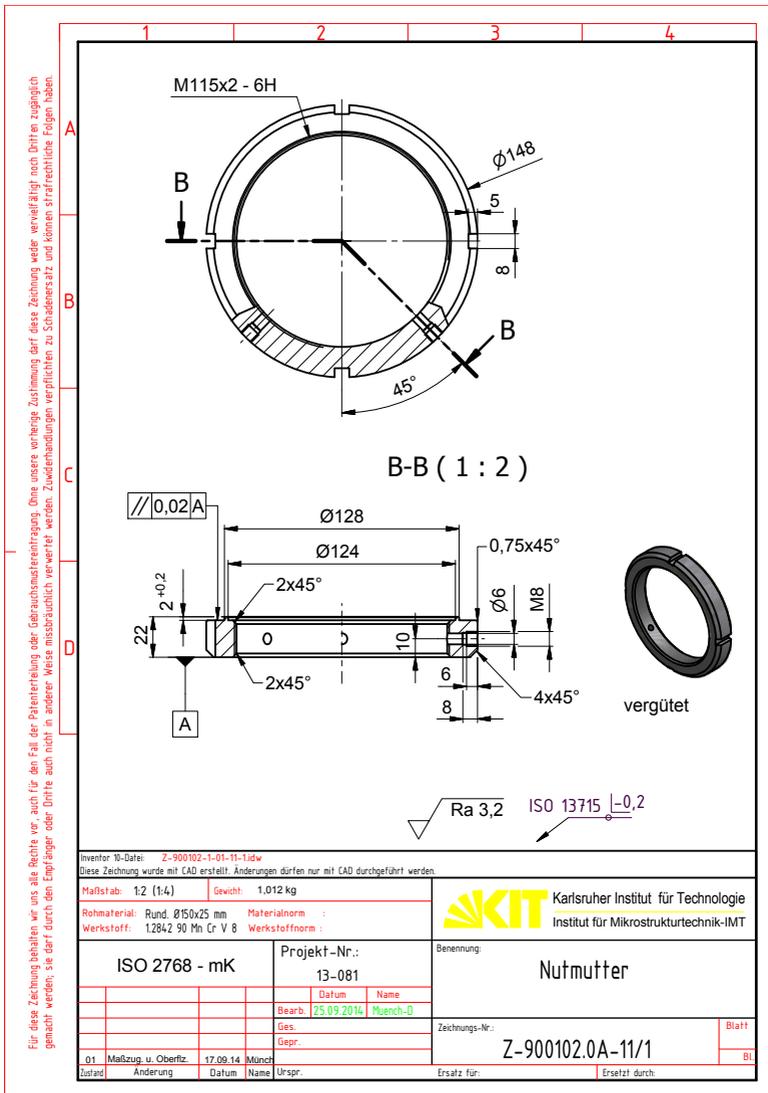


Abbildung A.4: Technische Zeichnung der Nutmutter zur Klemmung der Hülse auf der Welle





## **Werkzeugherstellung für die Roll-to-Roll Mikroreplikation**

Abbildungen zum Ablauf bzw. zu den einzelnen Zwischenschritten des entwickelten Werkzeugherstellungsprozesses:

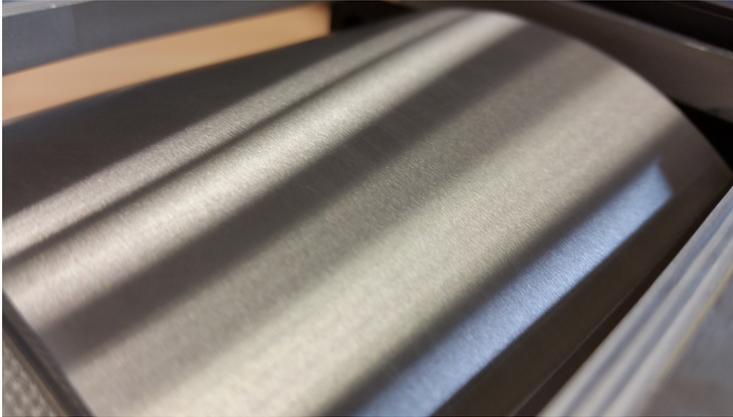


Abbildung A.7: Abbildung der geschliffenen Stahlhülse

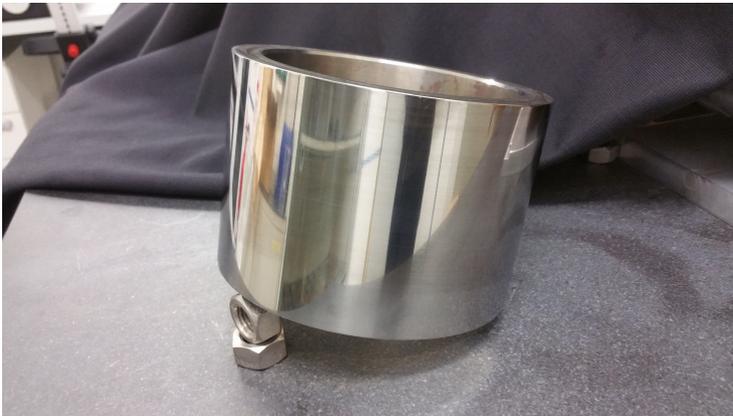


Abbildung A.8: Abbildung der mechanisch polierten Stahlhülse



Abbildung A.9: Abbildung der chemischen Vorbehandlung zur Verbesserung der Adhäsion von Resist und Nickelstrukturen. Beispielhaft: Stahlhülse in der Abkocht fettung

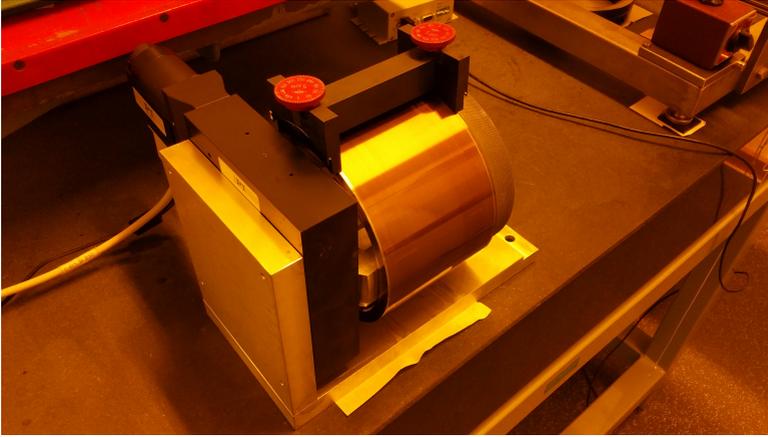


Abbildung A.10: Abbildung der Belackung der Stahlhülse mittels Aufrakeln der Photoresistschicht

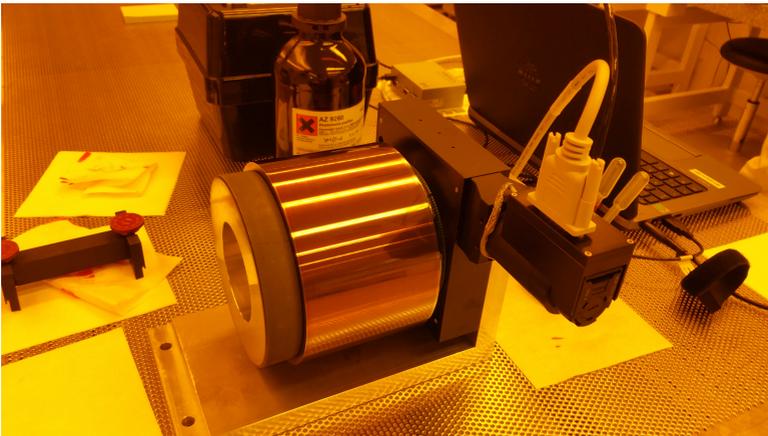


Abbildung A.11: Trocknung des Resists unter kontinuierlicher Rotation

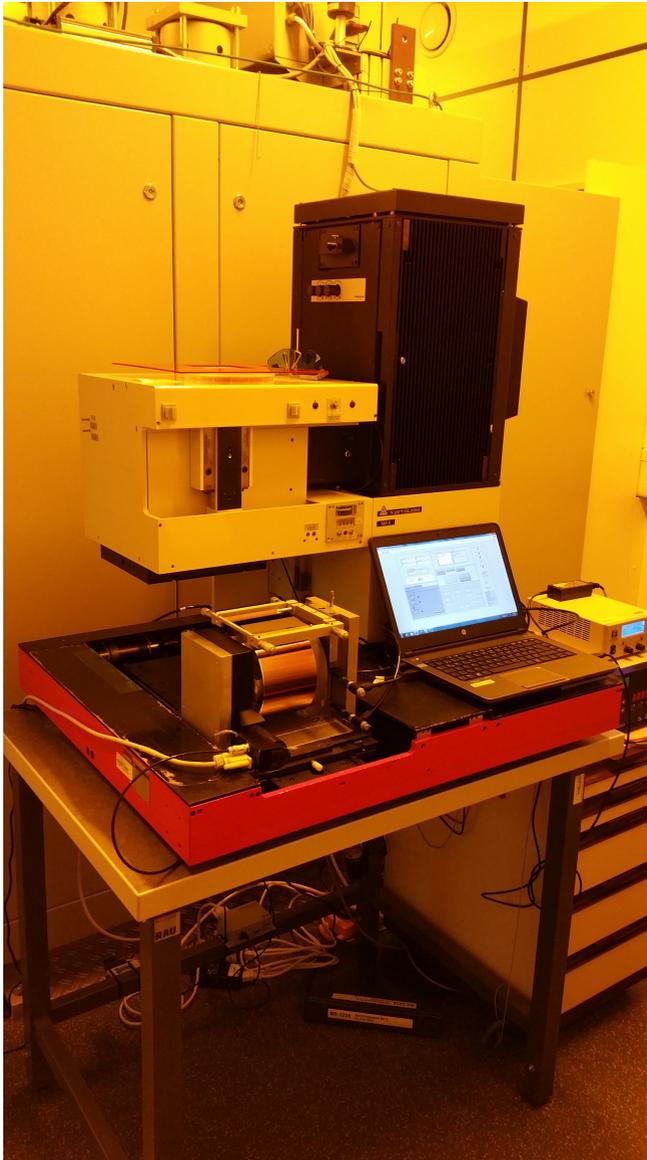


Abbildung A.12: Abbildung des automatisierten Belichteraufbaus

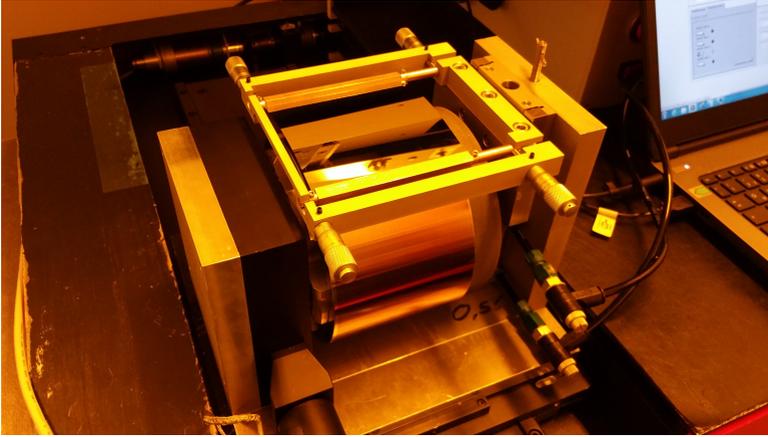


Abbildung A.13: Detailabbildung der belackten Stahlhülse im automatisierten Belichtungsaufbau unter Verwendung einer gekrümmten Glasmask

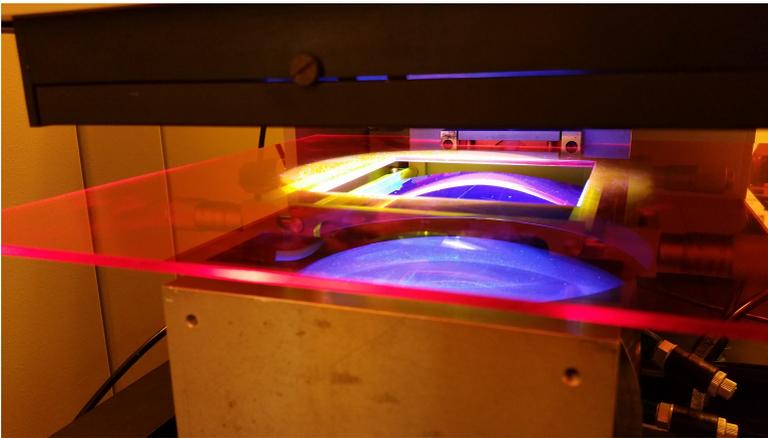


Abbildung A.14: Automatische Belichtung mit gekrümmter Glasmask

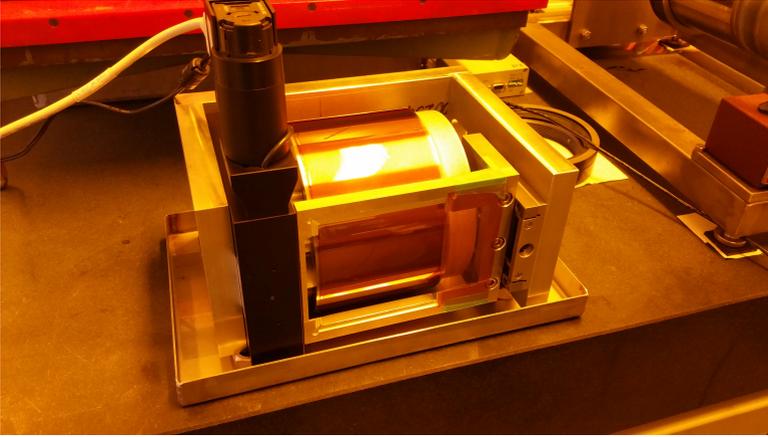


Abbildung A.15: Nasschemische Entwicklung des belichteten Photoresists in AZ® 400K unter kontinuierlicher Rotation der Stahlhülse im Entwicklerbad



Abbildung A.16: Abbildung der Stahlhülse mit entwickelten Photoresist Mikrostrukturen. Sechskantmutter M16 (ISO 4032) zum Größenvergleich

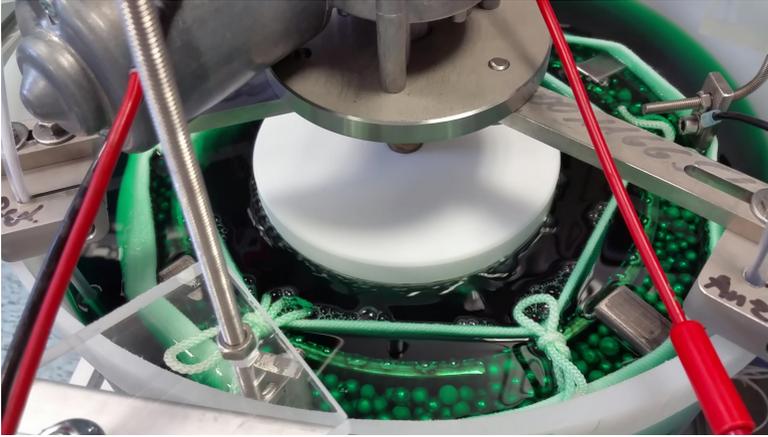


Abbildung A.17: Galvanoformung von Nickel in Galvanikbad mit angepasster, kreisförmiger Anode



Abbildung A.18: Abbildung der Stahlhülse mit galvanisierten Nickel-Mikrostrukturen. Sechskantmutter M16 (ISO 4032) zum Größenvergleich

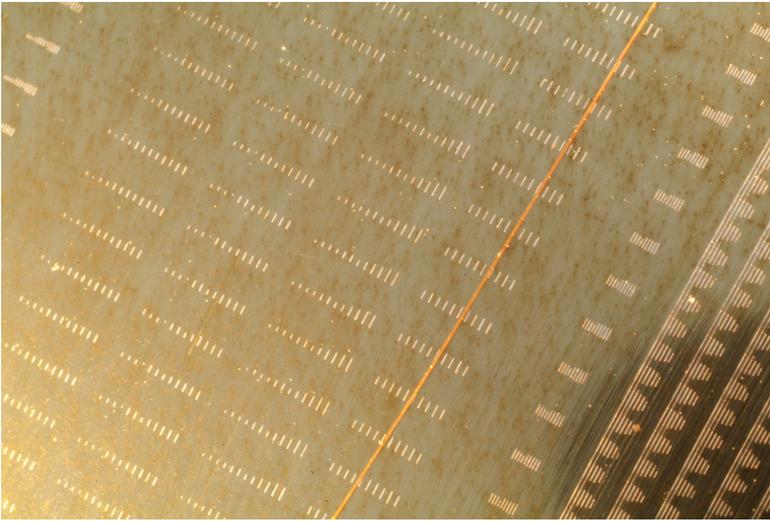


Abbildung A.19: Makrophotographie der Stahlhülse mit Nickel Mikrostrukturen und menschlichem Haar zum Größenvergleich



Abbildung A.20: Abbildung der auf der Prägewalze montierten Stahlhülse

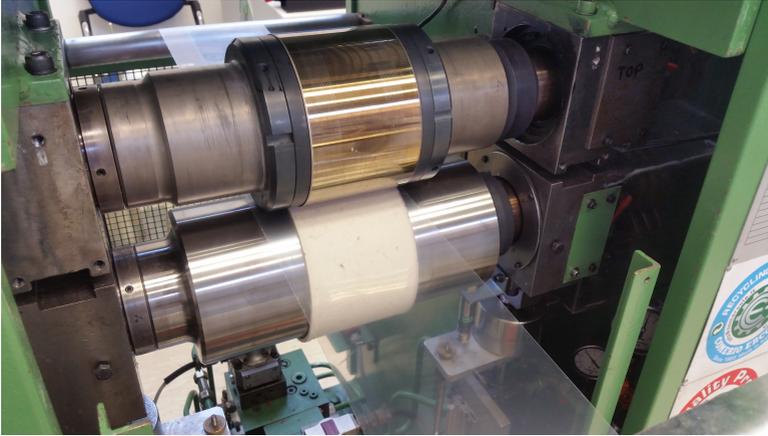
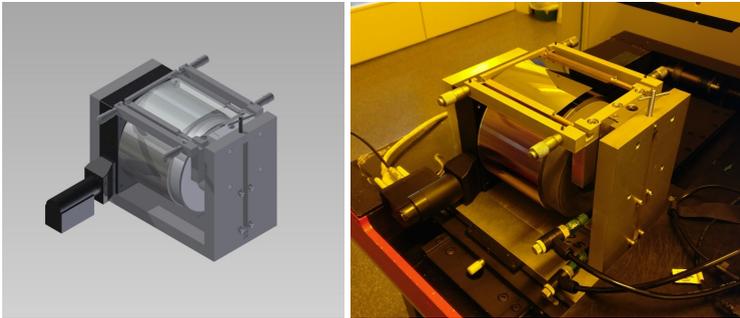


Abbildung A.21: Abbildung der mikrostrukturierten Stahlhülse während des Abformvorgangs in Polypropylenfolie



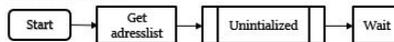
Abbildung A.22: Abbildung der kompletten R2R-Abformanlage inkl. Abwickler sowie Vorheizung und Prägekalander



- (a) 3D-CAD-Darstellung des Aufbaus für die nahtlose Lithographie auf der Rolle, unter Verwendung von flexiblen Glasmasken
- (b) Photographie des Aufbaus zur nahtlosen Lithographie auf der Rolle, unter Verwendung von flexiblen Glasmasken

Abbildung A.23: Aufbau für die nahtlose Lithographie auf der Rolle, unter Verwendung von flexiblen Glasmasken

#### Main-programm



#### Event-Cases

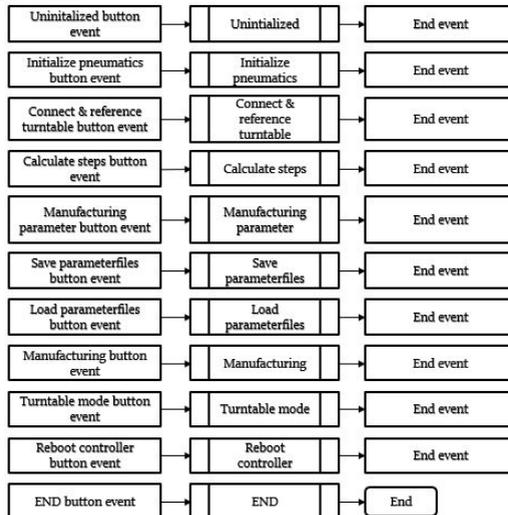


Abbildung A.24: Eventstruktur des Automatisierungsprogramms zur Werkzeugherstellung

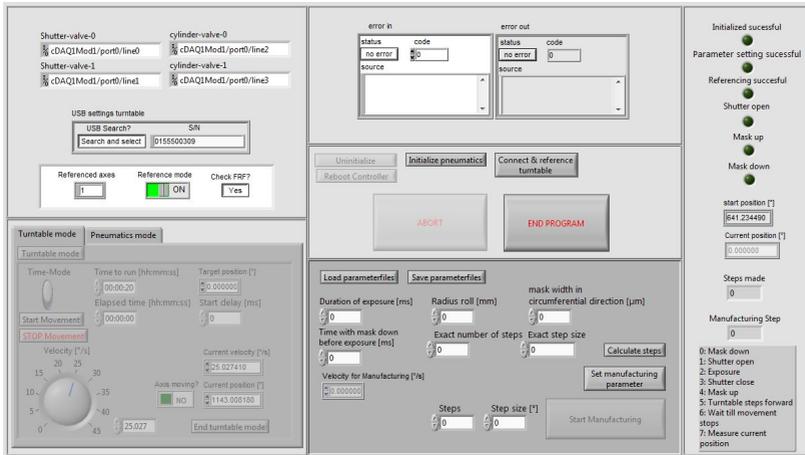


Abbildung A.25: User-Interface des LabView Automatisierungs-Programms zur teilautomatischen Werkzeugherstellung mit Ausgrauungen gegen Fehlbedienung. Die rechte Spalte zeigt den aktuellen Status des Prozesses.



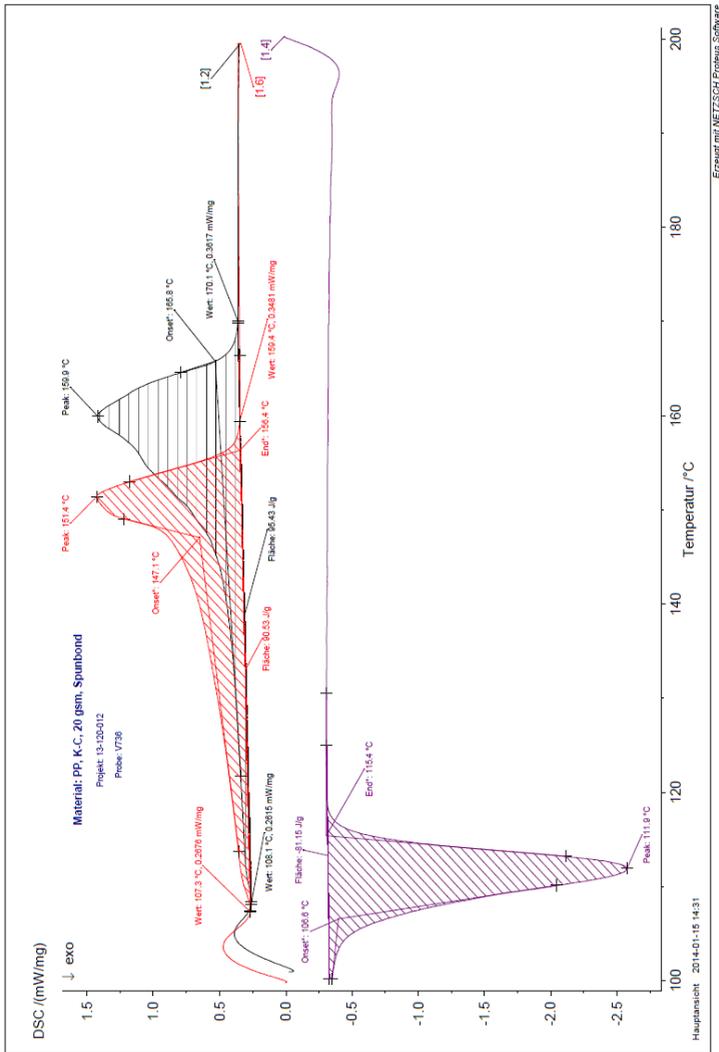


Abbildung A.27: Enthalpie Messung des 20  $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$  Spunbond Polypropylen Vliesstoffs

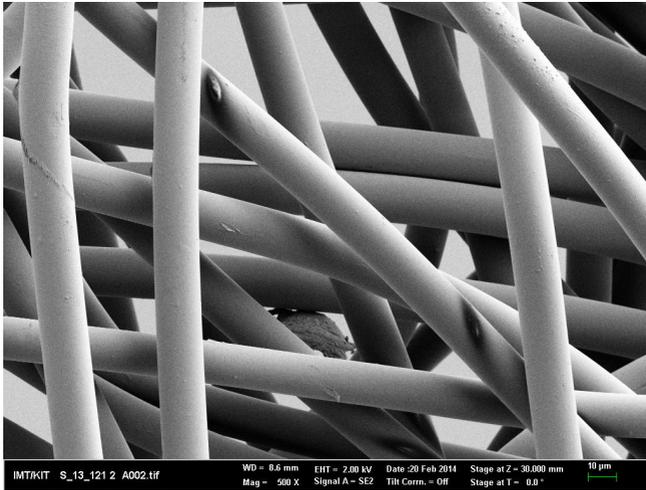


Abbildung A.28: REM-Aufnahme von unbehandeltem Spunbond PP Vliesstoffhalbzeug,  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$

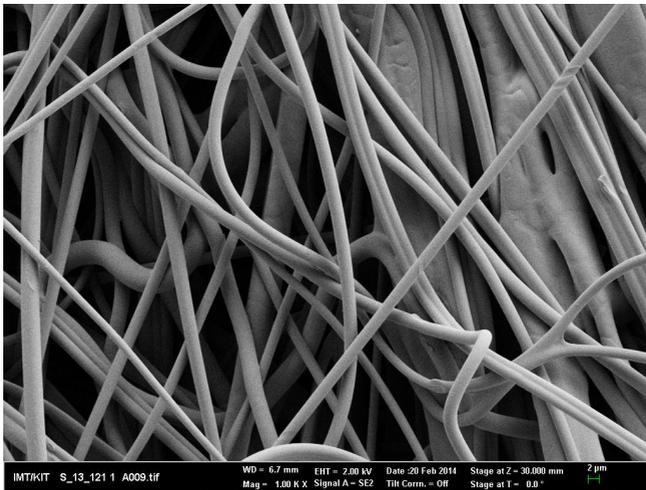


Abbildung A.29: REM-Aufnahme von unbehandeltem Meltblown PP Vliesstoffhalbzeug,  $16 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$

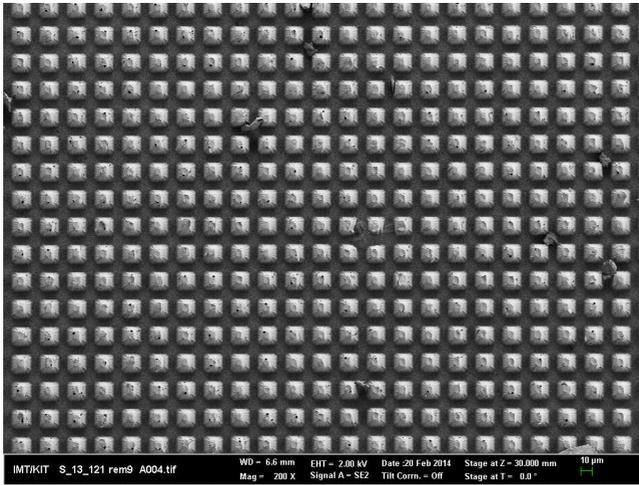


Abbildung A.30: REM-Aufnahme von mikrostrukturiertem thermoplastischem Vliesstoff,  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ . Ergebnis des Heißprägens von Spunbond Polypropylen-Vliesstoff nahe der Glasübergangstemperatur des Polymers. Die Fasern verschmelzen zu einer mikrostrukturierten Folie.

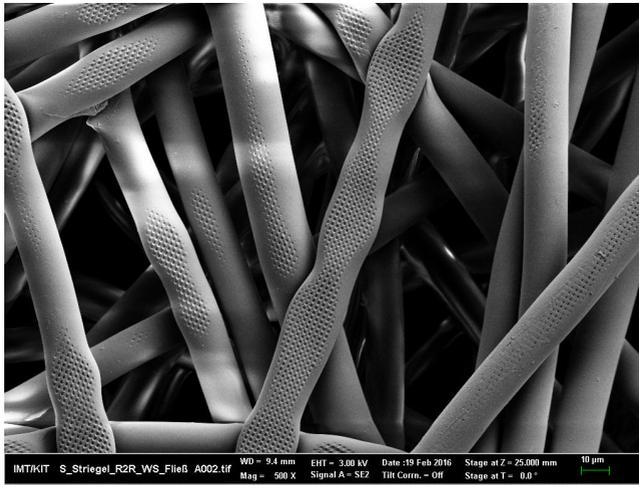


Abbildung A.31: REM-Aufnahme von mikrostrukturiertem thermoplastischem Vliesstoff,  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ . Durch einen angepassten R2R-Mikrosreplikationsprozess können die Fasern unter Beibehaltung der speziellen Vliesstoffeigenschaften strukturiert werden.

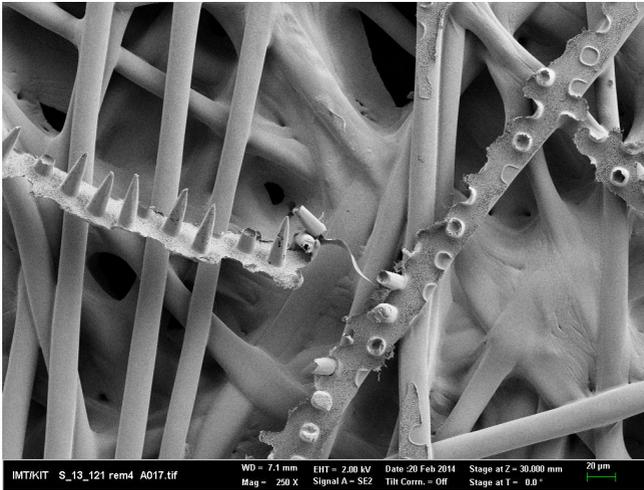


Abbildung A.32: REM-Aufnahme von mikrostrukturiertem thermoplastischem Vliesstoff,  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ . Die dargestellten Fasern sind ohne Berücksichtigung des Verhältnisses von in der Faser verfügbarem Polymervolumen und benötigtem Volumen zur Strukturfüllung geprägt worden. Das Resultat sind teilweise ideal gefüllte Mikrokavitäten und entsprechende Strukturen. Die Faser hingegen ist flach geprägt und für die mehrfache Strukturierung nicht mehr geeignet, da jede weitere Bearbeitung die Struktur zerstören würde. Der Vliesstoff im Hintergrund ist durch die herrschende Prozesstemperatur stark zusammengeschmolzen und zeigt nicht mehr den lockeren und permeablen Aufbau des Ausgangsvlieses. Sobald die Fasern umorientiert werden, geht der Effekt der perfekt replizierten Strukturen verloren, da die Fasern so nur in eine Richtung orientiert geprägt werden können und so auch nur in eine Richtung ihre Funktionalität bieten.

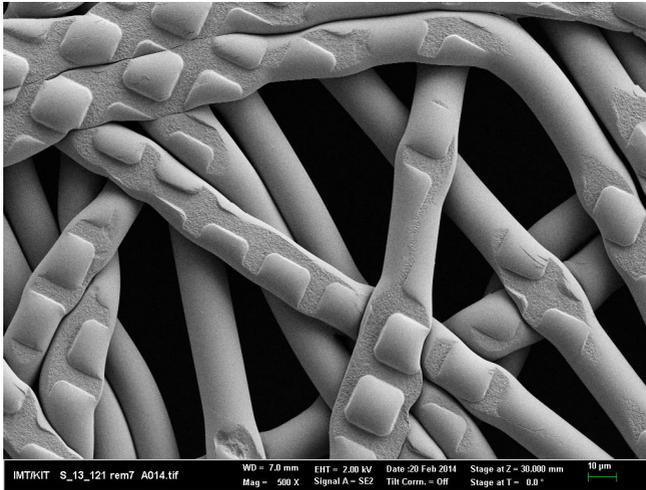


Abbildung A.33: Spunbond Vliesstoff  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , Strukturiert: 18 µm Kantenlänge

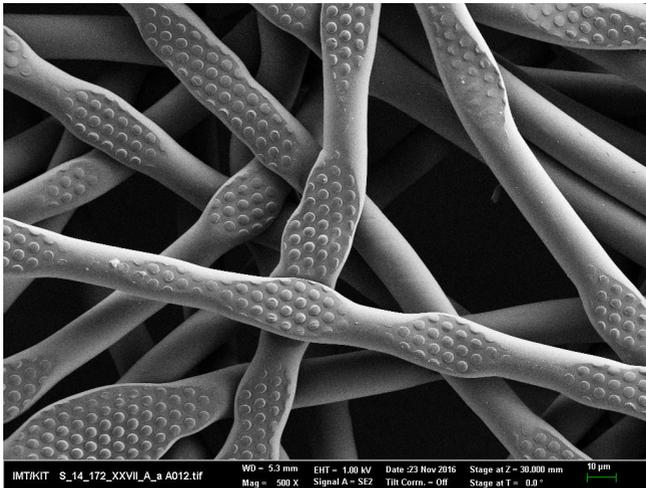


Abbildung A.34: Spunbond Vliesstoff  $17 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , Strukturiert:  $\varnothing 4 \mu\text{m}$

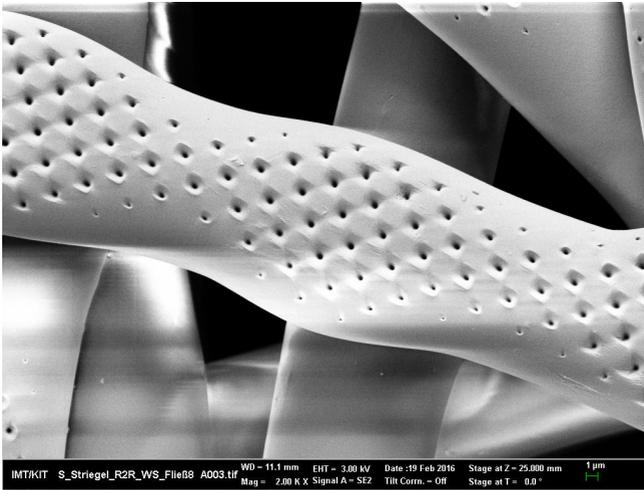


Abbildung A.35: Spunbond Vliesstoff  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , Strukturiert:  $\varnothing$  1-1,5  $\mu\text{m}$

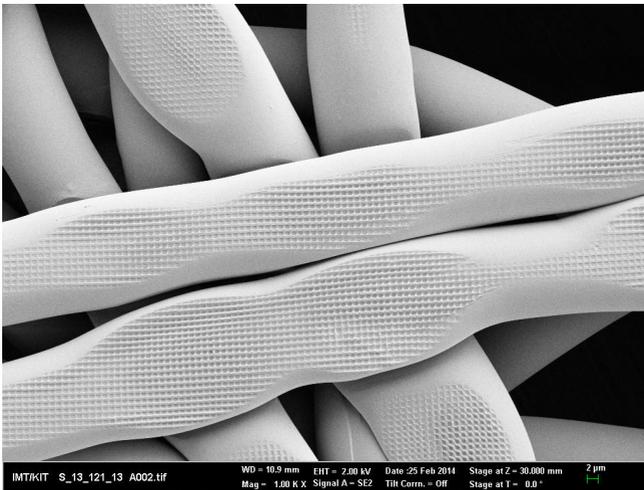


Abbildung A.36: Spunbond Vliesstoff  $25 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ , Strukturiert: 400 nm Kantenlänge  
 Die REM- Aufnahmen A.33-A.36 zeigen Spunbond Vliesstoff, welcher mit verschiedenen Strukturgrößen strukturiert wurde. Die Abbildungsqualität steigt mit steigendem Verhältnis von  $\frac{\text{Faserdurchmesser}}{\text{Strukturgröße/Strukturvolumen}}$ .

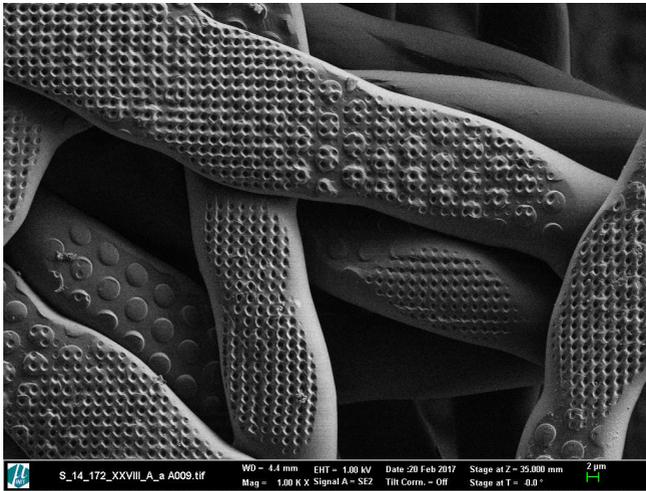


Abbildung A.37: Hierarchisch R2R-geprägter Spunbond Vliesstoff 20  $\frac{g}{m^2}$ ,  
1. Strukturierung mit  $\varnothing 4 \mu\text{m}$ , 2. Strukturierung mit  $\varnothing 1 \mu\text{m}$ .

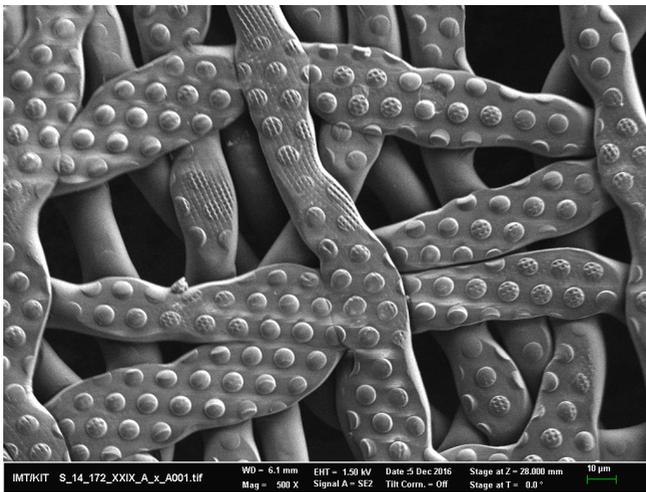


Abbildung A.38: Hierarchisch R2R-geprägter Spunbond Vliesstoff 20  $\frac{g}{m^2}$ ,  
1. Strukturierung mit  $\varnothing 4 \mu\text{m}$ , 2. Strukturierung mit  $\varnothing 1 \mu\text{m}$ .

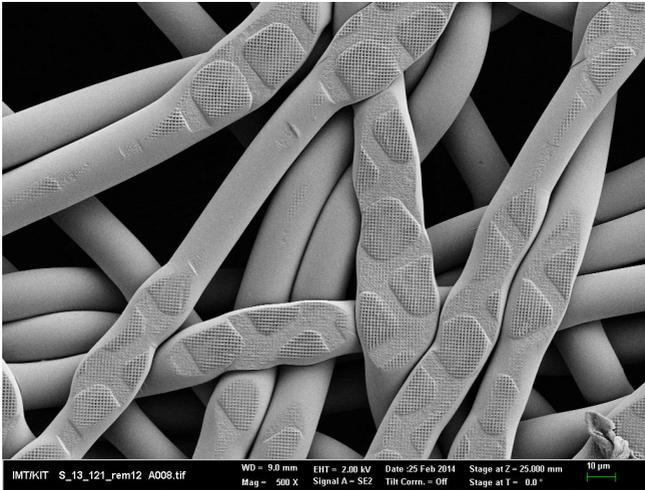


Abbildung A.39: Hierarchisch R2R-geprägter Spunbond Vliesstoff  $20 \frac{g}{m^2}$ ,  
1. Strukturierung mit  $13 \mu\text{m}$  Kantenlänge, 2. Strukturierung mit  $400 \text{ nm}$ .

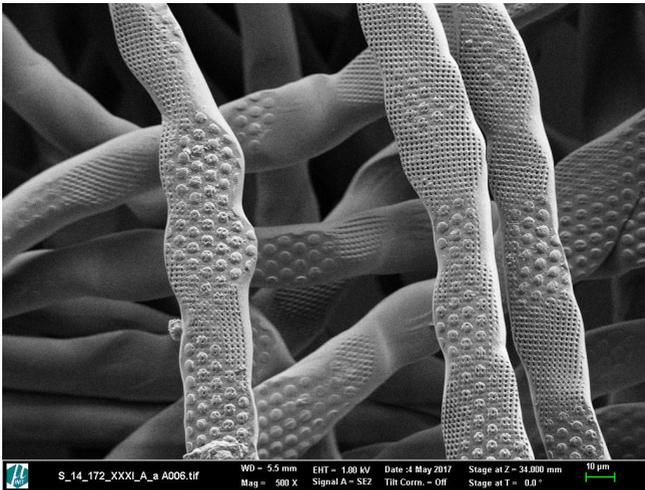


Abbildung A.40: Hierarchisch R2R-geprägter Spunbond Vliesstoff  $17 \frac{g}{m^2}$ ,  
1. Strukturierung mit  $\varnothing 1 \mu\text{m}$ , 2. Strukturierung mit  $\varnothing 4 \mu\text{m}$ .

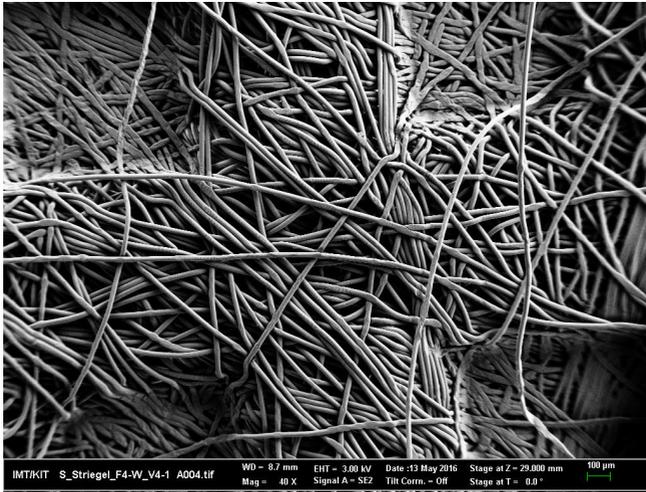


Abbildung A.41: REM-Aufnahme von mikrostrukturiertem thermoplastischen Vliesstoff,  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$

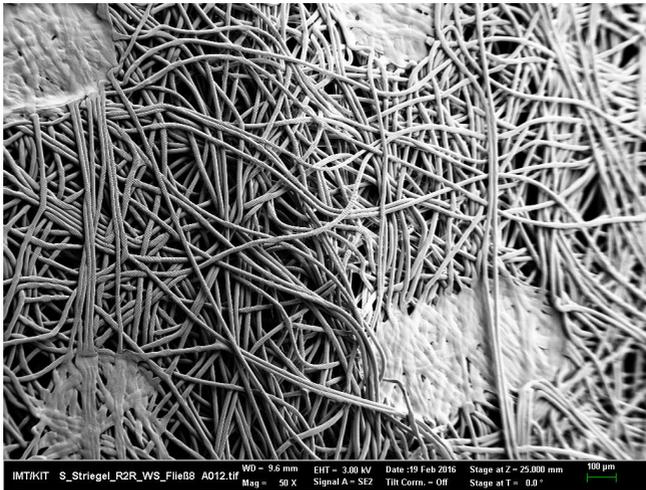


Abbildung A.42: REM-Aufnahme von mikrostrukturiertem thermoplastischen Vliesstoff,  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$

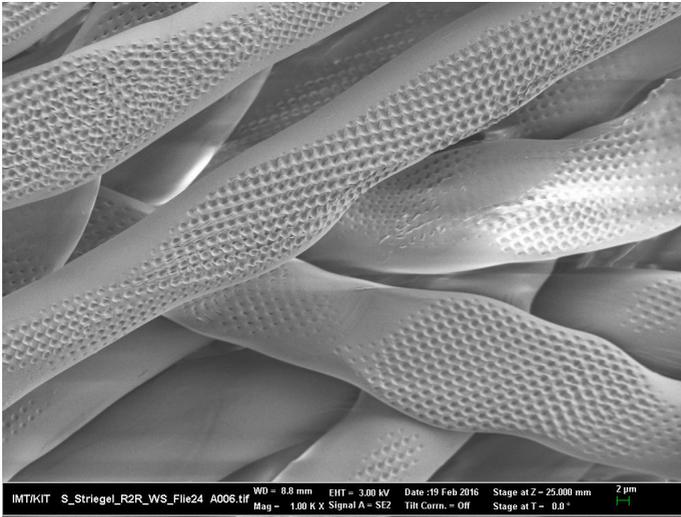


Abbildung A.43: REM-Aufnahme von mikrostrukturiertem thermoplastischen Vliesstoff,  $20 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$

# Danksagung

Auch eine lange Reise beginnt mit dem ersten Schritt. So formuliert es ein Sprichwort. Mit der Dissertation verhält es sich ganz ähnlich. Es gibt den ersten Schritt und viele, viele danach. Beim ersten Schritt wusste man vielleicht noch nicht ganz, wie viele es tatsächlich werden sollten. Manche Schritte macht man ganz selbstverständlich und automatisch, bei anderen ist man froh, wenn man Wegbegleiter hat, die diese Schritte mitgehen. Dies ist der Ort, meinen Weggefährten, die mich während meiner Dissertation begleitet haben, Danke zu sagen.

An erster Stelle danke ich meinem Mentor Herrn PD Dr. Matthias Worgull, der mir die Möglichkeit gab, meine Doktorarbeit am Institut für Mikrostrukturtechnik zu schreiben, mir die Freiheiten ließ, meinen Ideen zu folgen, Projekte selbstständig durchzuführen und hieran zu wachsen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jan G. Korvink und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Werner Karl Schomburg, welche ohne zu zögern bereit waren, Referat und Koreferat für meine Arbeit zu übernehmen.

Ein besonderer Dank geht an Marc Schneider für seine immerwährende fachliche und persönliche Unterstützung bei gleichwelcher Frage, die Diskussionen und den stets anregenden Austausch.

Danken möchte ich außerdem Alexander Kolew, der mich in die Welt der Mikrostrukturen einführte und Markus Guttmann, der mich stets zu mehr herausforderte.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen IMT-Mitarbeitern, die mich in verschiedenen Projekten auf die unterschiedlichste Art und Weise unterstützt haben: Matthias

Heckele, Siegfried Roth, Uschi Rothweiler, Herrn und Frau Klein sowie Nina Giraud, die mir bei allen organisatorischen Fragen zur Seite standen.

Alexandra Moritz und den Jungs aus der Werkstatt, die mich immer wieder tatkräftig unterstützt haben.

Barbara Matthis und Christian Benkel, welche mir die Galvanik näher brachten. Richard Thelen der mich nicht nur messtechnisch unterstützte. Außerdem Lothar Hahn, Timo Heneka und Marco Heiler für die gute Zusammenarbeit. Heike Fornasier, Julia Wolf, Marie-Kristin Gamer, Christin Straus und Stefan Hengsbach, für die Unterstützung im Reinraum.

Ein Bild sagt mehr als tausend Worte. Daher bedanke ich mich für die Hilfe bei der Anfertigung der REM-Bilder, ohne die die vorliegende Arbeit sowie verschiedene Projektbesprechungen nicht so anschaulich geworden wären bei Markus Wissmann, Felix Vüllers, Andreas Bacher und Florian Rupp.

Danke auch an Frau Rose und Herrn Milos von der Firma Rose Fotomasken GbR, die dem Projekt gegenüber aufgeschlossen und stets hilfsbereit waren sowie der Firma Emerell GmbH.

Mein Dank geht an dieser Stelle auch nach Übersee zu Stephen und Richard für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren.

Herzlichen Dank meinen Doktorandenkollegen und Freunden Andrea, Laura, Daria, Senta, Norbert, Paul, Felix und Freddi die immer mit Fragen, Antworten sowie Hilfe, Heiterkeit und stets einer Aufmunterung im rechten Augenblick zur Stelle waren. Es war eine gute Zeit mit Euch.

Schließlich gilt mein großer Dank meiner Familie und meiner Freundin für jegliche Unterstützung und Hilfe sowie ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre Ermutigung. Danke.

