

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5576

**Grundlegende
Untersuchungen zur
Fertigung gestufter
Mikrostrukturen aus
fluorierten Polymeren
nach dem LIGA-Verfahren**

H. Kalb, W. Bacher, M. Harmening,
R. Ruprecht

Institut für Mikrostrukturtechnik

Juni 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5576

Grundlegende Untersuchungen zur Fertigung gestufter Mikrostrukturen aus fluorierten Polymeren nach dem LIGA-Verfahren

H. Kalb^{)}, W. Bacher, M. Harmening, R. Ruprecht*

Institut für Mikrostrukturtechnik

^{*)} von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte
Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Grundlegende Untersuchungen zur Fertigung gestufter Mikrostrukturen aus fluorierten Polymeren nach dem LIGA-Verfahren

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Grundlagen zur Fertigung gestufter Mikrostrukturen aus fluorierten Kunststoffen nach dem LIGA-Verfahren. Durch diese Entwicklungen werden die Einsatzmöglichkeiten des LIGA-Verfahrens beträchtlich erweitert.

Es wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren vorgestellt, mit dem LIGA-Abformwerkzeuge zur Mikrostrukturabformung gefertigt werden, die zwei oder mehr Stufen aufweisen. Dabei wird ein erstes, einstufiges LIGA-Abformwerkzeug zur Strukturierung einer modifizierten Resistschicht durch Kunststoffabformung eingesetzt. Diese vorstrukturierte Resistschicht wird durch Röntgentiefenlithografie weiter strukturiert und daraus durch Galvanoformung das gestufte Abformwerkzeug gefertigt. Damit werden dreidimensional strukturierte Mikrostrukturen durch Kunststoffabformung hergestellt. Die wesentlichen Entwicklungsschritte werden dargestellt.

Zur Kunststoffabformung wird bei der LIGA-Technik bevorzugt das PMMA (Polymethylmethacrylat) eingesetzt. Viele Anwendungen, vor allem in der Medizin- oder Umwelttechnik, erfordern aber Werkstoffe, die chemisch und thermisch extrem beständig sind. Dafür eignen sich besonders fluorierte Kunststoffe, die bisher jedoch nicht nach dem LIGA-Verfahren mikrostrukturiert werden konnten. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde daher der Prozeß zur Abformung von PVDF (Polyvinylidenfluorid) im Vakuumwarmumformverfahren entwickelt. Günstige Umformtemperaturen liegen im Bereich von 175 bis 185 °C und günstige Entformtemperaturen im Bereich von 100 bis 140 °C. Die prinzipielle Tauglichkeit von PFA (perfluoriertes Alkoxy-Copolymer von Polytetrafluorethylen) zur Mikrostrukturabformung konnte gezeigt werden. Aufgrund der ausgezeichneten chemischen Beständigkeit und der medizinischen Kompatibilität können abgeformte LIGA-Mikrostrukturen aus PVDF und PFA in der Medizin- und Analysentechnik eingesetzt werden.

Am Beispiel von abgeformten, gestuften LIGA-Mikroventilsitzen aus PMMA und PVDF wird die Leistungsfähigkeit beider Entwicklungen demonstriert. Diese Mikroventilsitze wurden in miniaturisierte Ventile eingebaut und erfolgreich getestet.

Fabrication of Stepped Microstructures from Fluorinated Polymers by the LIGA Technique

Abstract

In this work the fundamentals for fabrication of stepped microstructures from fluorinated polymers using the LIGA technique are discussed. By means of these developments, applicability of the LIGA technique has been enhanced considerably.

The process developed to fabricate micropatterned molding tools for plastic molding of LIGA microstructures with two or more level heights is described. A first single-step LIGA molding tool is used to structure a modified resist layer by plastic molding. This pre-structured resist layer is then structured by deep-etch X-ray lithography and subsequently used as a negative mold for electroforming of the stepped molding tool. Using this molding tool LIGA microstructures with a real three-dimensional shape have been produced by plastic molding. The essential developments are shown.

In LIGA technique, PMMA (polymethyl methacrylate) is the molding material preferred for plastic molding. However, many applications, especially in medical and environmental technologies, require materials with high chemical and thermal stability. Especially for this, fluorinated polymers are well suited but could not be microstructured by the LIGA process so far. Therefore the process of vacuum hot embossing of microstructures from PVDF (polyvinylidene fluoride) was developed. The most favorable molding temperatures range from 175 to 185 °C and the demolding temperatures should be in the range of 100 to 140 °C. The suitability of PFA (perfluorinated alkylvinyl ether copolymer of polytetrafluoroethylene) for plastic molding of LIGA microstructures could be demonstrated. Due to the excellent chemical resistance and the medical compatibility, LIGA microstructures molded from PVDF and PFA can be used in medical and analytical technologies.

The potentials of both developments are demonstrated by the example of molded stepped micro valve plates of PMMA and PVDF. These micro valve plates were built in miniaturized valves and tested successfully.

Inhalt

1. Einleitung.....	1
2. Herstellung gestufter Abformwerkzeuge nach dem LIGA-Verfahren.....	4
2.1 Grundlagen der Herstellung von LIGA-Abformwerkzeugen.....	4
2.2 Fertigung gestufter Abformwerkzeuge.....	5
2.2.1 Fertigungskonzept.....	5
2.2.2 Auswahl des Resistsystems.....	7
2.2.3 Vorstrukturierung von Resistschichten.....	17
2.2.4 Leitfähige Beschichtung der Resistoberfläche.....	20
2.2.5 Kompensation von Lageabweichungen.....	31
2.3 Diskussion.....	42
3. Vakuumwarmumformen von Mikrostrukturen aus fluorierten Polymeren.....	45
3.1 Eigenschaften fluorierter Polymere.....	46
3.2 Bestimmung der Formstoffeigenschaften.....	49
3.2.1 Meßmethoden.....	50
3.2.1.1 Thermoanalyse.....	50
3.2.1.2 Zugprüfung.....	52
3.2.2 Ergebnisse.....	52
3.2.2.1 Thermoanalyse.....	53
3.2.2.2 Zugprüfung.....	59
3.2.3 Diskussion.....	62
3.3 Bestimmung der Umformbedingungen für PVDF.....	64
3.3.1 Grundlagen und Versuchstechnik.....	64
3.3.2 Ergebnisse.....	67
3.3.3 Diskussion.....	71
3.4 Voruntersuchungen zum Vakuumwarmumformen von PFA.....	73
4. Abformung gestufter Mikrostrukturen aus PVDF am Beispiel von Ventilsitzstrukturen.....	76
4.1 Grundlagen.....	76
4.2 Fertigung von Mikroventilsitzen.....	77
4.3 Messungen der Ventilsitzeigenschaften.....	79
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	81
A. Literaturverzeichnis.....	88
B. Anhang.....	93

1. Einleitung

Bei der Miniaturisierung von Teilen, Baugruppen oder ganzen Systemen mit konventionellen Fertigungsverfahren wachsen die Kosten für ein Bauteil überproportional zu den Genauigkeitsanforderungen, die mit zunehmender Miniaturisierung ebenso ansteigen. Daher werden neue Fertigungstechnologien benötigt, die einerseits den gestiegenen Genauigkeitsanforderungen genügen und andererseits eine kostengünstige, parallele Produktion im Batchbetrieb ermöglichen. Hier kann die Weiterentwicklung der Mikroelektronik als Vorbild dienen, die es in wenigen Jahren geschafft hat, hochkomplexe Systeme wie Computeranlagen um viele Größenordnungen zu verkleinern und dabei die Stückkosten ebenso drastisch zu reduzieren, indem von einer aufwendigen Einzelanfertigung auf eine parallele Bearbeitung einer Vielzahl von Bauelementen auf einem Substrat übergegangen wurde [Menz93]. Neue Mikrostrukturierungsverfahren, die eine Batchfabrikation erlauben, wie das LIGA-Verfahren [Beck85, Menz93] und die Siliziummikromechanik [Heub89] sind eng an die Technologie der Halbleiterfertigung [Brod82] angelehnt.

Beim LIGA-Verfahren werden erste Kunststoffmikrostrukturen hergestellt, indem man eine strahlenempfindliche Polymerschicht über eine Maske mit Synchrotronstrahlung bestrahlt. Die Röntgentiefenlithografie erlaubt dabei die Fertigung von Mikrostrukturen mit extremen Strukturhöhen von bis zu mehreren hundert Mikrometern und glatten senkrechten Wänden [Mohr88] bei freier lateraler Geometriewahl. Solche Kunststoffstrukturen können dann durch galvanische Metallabscheidung aufgefüllt werden, so daß ihr Negativ als Metallstruktur erhalten wird. Werden die Kunststoffmikrostrukturen mit dem abgeschiedenen Metall nicht nur aufgefüllt, sondern vollständig überschichtet, so kann der metallische Körper nach einer mechanischen Bearbeitung als Werkzeug zur Kunststoffabformung eingesetzt werden [Voll87]. Gerade die Kunststoffabformung [Voll87, Harm90, Mich93] bietet die Möglichkeit, eine Vielzahl von Mikrostrukturprodukten aus einer breiten Palette an Kunststoffen mit einem einzigen Abformwerkzeug herzustellen und bildet damit den Schlüssel zur preiswerten Massenfabrikation von LIGA-Mikrostrukturen.

Zunehmend werden jedoch Mikrostrukturprodukte mit komplexen Geometrien gefordert, die nicht nur die für das LIGA-Verfahren typischen senkrechten Wände besitzen, sondern außerdem über ihre Höhe unterschiedliche Querschnitte aufweisen, also echt dreidimensional strukturiert sind. Beispiele sind Strukturen mit glatten, geneigten Wänden, die durch eine besondere Bestrahlungstechnik

erzeugt werden [Gött93], und Strukturen mit Stufen. Durch solche dreidimensional strukturierte Produkte werden die Einsatzmöglichkeiten des LIGA-Verfahrens wesentlich erweitert.

Die Wahl der Werkstoffe zur Kunststoffabformung muß auf die Anwendungen der Produkte ausgerichtet sein. So werden für Anwendungen in der Medizin- oder Umwelttechnik Werkstoffe verlangt, die chemisch und thermisch extrem beständig sind. Außerdem stellt gerade in der Mikrostrukturtechnik Reibung ein besonderes Problem dar, da mit zunehmender Miniaturisierung das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen wächst. Deshalb sind für Anwendungen, bei denen Reibung nicht vermieden werden kann, Werkstoffe vorteilhaft, die niedrige Reibkoeffizienten aufweisen. Das Polymethylmethacrylat (PMMA), der bislang beim LIGA-Verfahren gebräuchliche Abformwerkstoff [Voll87, Mich93], kann nicht alle Forderungen ausreichend erfüllen. Eine Gruppe von Kunststoffen, die sich durch diese Eigenschaften auszeichnen, bisher aber nicht nach dem LIGA-Verfahren durch Kunststoffabformung mikrostrukturiert werden konnten, sind die fluorierten Kunststoffe [Domi88, Ullm63, View71], allen voran das Polytetrafluorethylen (PTFE) [PolS89], das jedoch nicht durch Kunststoffspritzguß oder Warmumformen verarbeitet werden kann [Hell75].

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Grundlagen zur Fertigung gestufter - echt dreidimensionaler - Mikrostrukturen aus fluorierten Kunststoffen nach dem LIGA-Verfahren zu schaffen.

Die beiden wesentlichen, an sich voneinander unabhängigen Erweiterungen des LIGA-Verfahrens werden zunächst getrennt behandelt. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Methode zur Herstellung gestufter LIGA-Abformwerkzeuge vorgestellt. Dazu wurde ein Verfahren vorgeschlagen und entwickelt, mit dem es möglich ist, gestufte Mikrostrukturen, die zwei oder mehr Stufen aufweisen können und zunächst aus Resistmaterial (modifiziertes Polymethylmethacrylat PMMA) bestehen, durch eine Kombination aus Abformverfahren und Röntgentiefenlithografie herzustellen. Diese gestuften Resiststrukturen dienen als Negativform für ein galvanisch erzeugtes Abformwerkzeug, das bei der Kunststoffabformung zur Vervielfältigung der Mikrostrukturen eingesetzt wird. Die entscheidenden Entwicklungsschritte bis zum gestuften Abformwerkzeug werden aufgezeigt und diskutiert.

Der zweite Teil behandelt die Fertigung von Mikrostrukturen aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) durch Kunststoffabformung. Um die Abformbedingungen frühzeitig einzugrenzen, wurden zunächst wichtige thermische und mechanische Eigen-

schaften von ausgewählten Fluorkunststoffe untersucht und mit denen des PMMA verglichen, dessen Einsatz bei der Mikrostrukturabformung erprobt ist. Anhand der vorliegenden Daten wurde der Prozeß zur Abformung von PVDF im Vakuumwärmumformverfahren entwickelt. Die prinzipielle Tauglichkeit von PFA (perfluoriertes Alkoxy-Copolymer des Polytetrafluorethylen - Handelsname: Teflon-PFA) zur Mikrostrukturabformung, das noch besser chemisch und thermisch beständig ist als PVDF, konnte in orientierenden Versuchen gezeigt werden.

Schließlich wird eine gemeinsame Anwendung dieser Arbeiten, die Herstellung gestufter Mikroventilsitze aus PVDF, beschrieben. Gestufte Mikrostrukturen werden z.B. in der Ventiltechnik benötigt. Sie können als mikrostrukturierter Ventilsitz, der im einfachsten Fall eine Scheibe mit einem oder mehreren Löchern sein kann, in einen Ventilkörper eingebaut werden und so die Eigenschaften des Ventils wesentlich verbessern. Eine gestufte Struktur mit vorstehenden Dichtkanten um die Ventilöffnung herum ist erforderlich, um eine ausreichende Dichtheit des Ventils im geschlossenen Zustand zu gewährleisten. Für solche zweistufige Ventilsitzstrukturen bietet der Einsatz von fluorierten Kunststoffen wie PVDF den Vorteil, daß die Ventile zum Steuern anspruchsvoller oder aggressiver Medien, die z.B. in der Medizin- und Analysetechnik Verwendung finden, eingesetzt werden können. Ergebnisse von Herstellung und Tests solcher gestufter Mikroventilsitze werden vorgestellt.

2. Herstellung gestufter Abformwerkzeuge nach dem LIGA-Verfahren

Das LIGA-Verfahren setzt zur Serienfertigung von mikrostrukturierten Bauteilen bevorzugt Kunststoffabformverfahren ein. Dazu wird ein mikrostrukturiertes Abformwerkzeug benötigt. Deshalb werden im folgenden kurz die Grundlagen der Fertigung von LIGA-Abformwerkzeugen vorgestellt. Anschließend wird ein Verfahren gezeigt, mit dem Abformwerkzeuge für gestufte Mikrostrukturen hergestellt werden können. Wesentliche Entwicklungsschritte, die für die Umsetzung des Verfahrens erforderlich waren, werden aufgezeigt.

2.1 Grundlagen der Herstellung von LIGA-Abformwerkzeugen

Das Verfahren zur Fertigung von LIGA-Abformwerkzeugen ist zwar hinreichend bekannt [Voll87, Harm90], soll aber hier dennoch kurz wiederholt werden, da es als Grundlage für die Herstellung gestufter Mikrostrukturen dient. Abb. 1 zeigt das Verfahren zur Fertigung einstufiger LIGA-Abformwerkzeuge.

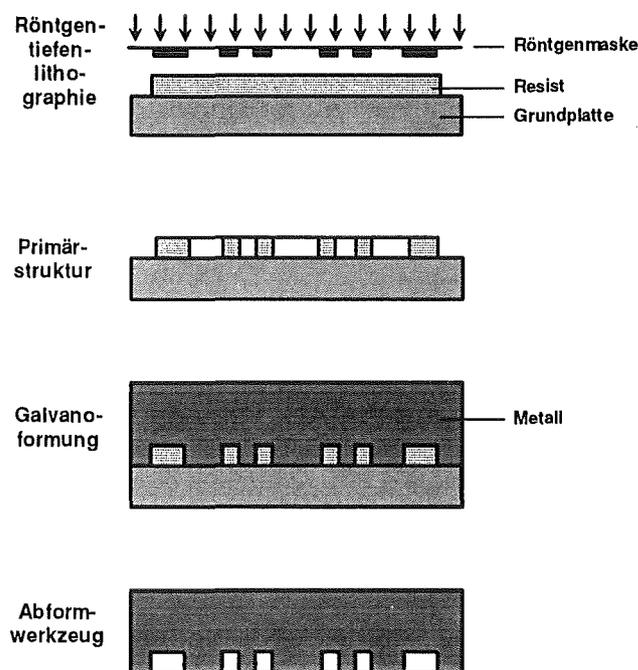


Abb. 1 Verfahrensschema der Fertigung einstufiger Abformwerkzeuge nach dem LIGA-Verfahren.

Zur Herstellung eines LIGA-Abformwerkzeuges wird zunächst ein Röntgenresist aus vernetztem PMMA [Mohr88] auf einer metallischen Grundplatte auf-

polymerisiert. Die Dicke der Resistschicht bestimmt die Höhe der Mikrostrukturen. Anschließend wird der Resist mit Synchrotronstrahlung durch eine Röntgenmaske [Scho90] bestrahlt. Dadurch werden in den bestrahlten Bereichen des Resists die Polymerketten aufgebrochen und das Molekulargewicht soweit reduziert, daß diese Zonen in einem Entwickler gelöst werden können [EI-K93a]. So erhält man eine Resiststruktur, die von der Grundplatte startend galvanisch mit Metall aufgefüllt werden kann. Dazu wird die Grundplatte als Kathode z.B. in einem Nickelsulfamatelektrolyten [Hars88] geschaltet. Wenn die Metallabscheidung die Oberkante der Resiststruktur erreicht hat, beginnt sie, neben dem Höhenwachstum durch gleichzeitiges seitliches Überwachsen die Resiststruktur zu überdecken. Die Galvanoformung wird so lange fortgesetzt, bis der Resist vollständig mit einer dicken Metallschicht bedeckt ist [Voll87]. Daran schließt sich die mechanische Bearbeitung der Galvanikoberfläche, d.h. der späteren Rückseite des Abformwerkzeugs, und der Außenkontur an. Abschließend wird das Abformwerkzeug von der Grundplatte getrennt und der Resist entfernt.

2.2 Fertigung gestufter Abformwerkzeuge

Aufbauend auf der Methode zur Herstellung einstufiger LIGA-Abformwerkzeuge wurde ein Verfahren erarbeitet, mit dem es möglich ist, gestufte Mikrostrukturen mit zwei oder mehr Stufen über der Strukturhöhe zu erzeugen.

Das Fertigungskonzept zur Herstellung gestufter Abformwerkzeuge wird vorgestellt. Die Realisierung dieses Konzepts erfordert eine Reihe wichtiger prozeßtechnischer Weiterentwicklungen, die in der Folge beschrieben werden. Erste Ergebnisse dieser Arbeiten wurden bereits veröffentlicht [Harm92].

2.2.1 Fertigungskonzept

Generell können gestufte Mikrostrukturen auf unterschiedlichen Wegen erhalten werden. Eine einfache Möglichkeit besteht darin, eine Resistschicht nacheinander durch zwei unterschiedliche Masken mit Synchrotronstrahlung zu bestrahlen. Die dabei erreichte unterschiedliche Dosisablagerung im bestrahlten Resist bewirkt unterschiedliche Molekulargewichte und damit unterschiedliches Verhalten in der Entwicklerlösung. Allerdings treten bei so hergestellten Strukturen regelmäßig unebene, zerklüftete Oberflächen der Stufe und Spannungsrisse im Resist sowie extreme Verrundungen an Strukturkanten auf. Ein solches Verfahren eignet sich

demnach nicht zur Fertigung von Mikrostrukturen mit höheren Qualitätsanforderungen.

Bei anderen Verfahren werden metallische Mikrostrukturen einer ersten Ebene in einer lithografisch erzeugten Form galvanisch aufgebaut, auf die dann in einem weiteren Schritt die zweite Ebene in analoger Weise strukturiert wird. Auch diese Vorgehensweise bringt den Nachteil einer rauhen Oberfläche der Stufen und ungleichmäßiger Stufenhöhen mit sich. Wenn die Stufenoberflächen nach jeder Galvanoformung mechanisch bearbeitet werden, treten zwar keine rauhen Oberflächen, dafür aber Grate oder starke Verrundungen an den Strukturkanten auf.

Für gröbere Strukturen mit Abmessungen im Millimeterbereich wird vorgeschlagen, die lithografischen Methoden mit feinwerktechnischen Bearbeitungstechniken zu kombinieren [EP93]. Dieses Verfahren ist in der Strukturierungsgenauigkeit und den kleinsten erreichbaren Geometrien eingeschränkt.

Deshalb wurde aufbauend auf dem bekannten Verfahren zur Herstellung von LIGA-Abformwerkzeugen (vgl. Abb. 1) ein Verfahren entwickelt, das die Herstellung gestufter Mikrostrukturen ermöglicht, indem die Mikrostrukturierungsverfahren Kunststoffabformung und Röntgentiefenlithografie kombiniert werden (s. Abb. 2).

Zunächst wird nach dem in Kap. 2.1 beschriebenen Verfahren ein einstufiges Werkzeug gefertigt, das die Mikrostrukturen der oberen Ebene der gewünschten zweistufigen Struktur und mindestens zwei Justiermarken enthält. Mit diesem Werkzeug strukturiert man einen auf einer Grundplatte aufpolymerisierten, modifizierten Röntgenresist aus PMMA mit einem Abformverfahren so vor, daß eine durchgehende Resistschicht definierter Dicke mit strukturierter Oberfläche erhalten wird. Im nächsten Schritt wird eine passend zu dieser Resiststruktur gefertigte Röntgenmaske, die die Strukturen der unteren Ebene trägt, über die Justiermarken zur Resiststruktur ausgerichtet. Durch die Röntgenmaske wird das Resistmaterial mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Dabei werden die vorstrukturierte obere Ebene des Resists und Bereiche der unteren Ebene durch die Absorberstrukturen der Röntgenmaske geschützt und bleiben unbestrahlt. Nach dem Entwickeln erhält man die gestufte Resiststruktur, in deren Zwischenräume die metallische Grundplatte freiliegt. Bei der anschließenden Galvanoformung zum Abformwerkzeug wird wie zur Fertigung eines einstufigen Abformwerkzeugs die Resiststruktur mit Metall aufgefüllt und vollständig überdeckt. Die mechanische Endbearbeitung und das Trennen vom Substrat erfolgen völlig analog zum einstufigen Werkzeug.

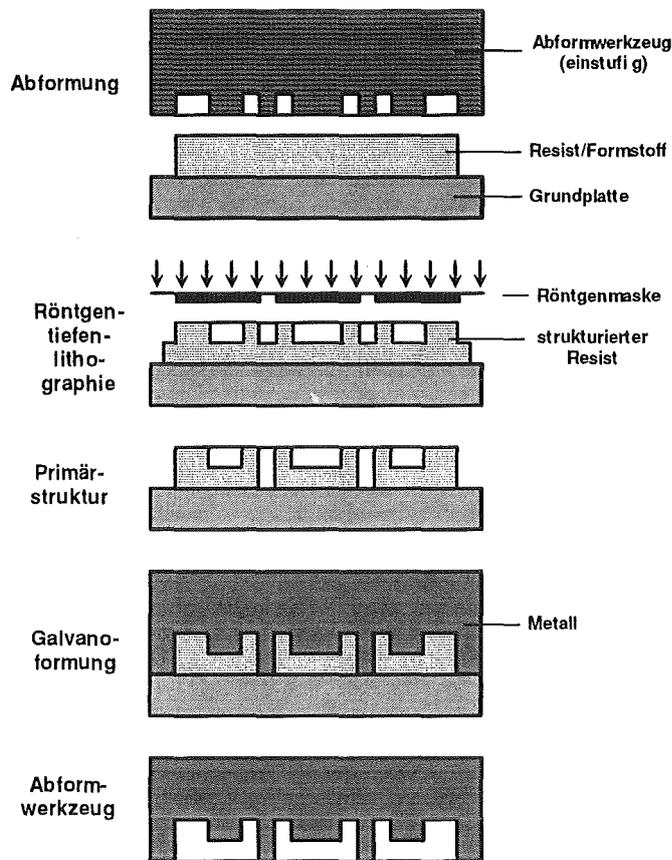


Abb. 2 Verfahrensschema der Fertigung zweistufiger Abformwerkzeuge nach dem LIGA-Verfahren.

Für die Umsetzung des Verfahrenskonzepts mußte das LIGA-Verfahren grundlegend weiterentwickelt werden. Die wesentlichen Entwicklungsschritte und die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden im folgenden vorgestellt.

2.2.2 Auswahl des Resistsystems

Bei der Fertigung einstufiger Abformwerkzeuge wird ein Röntgenresist gefordert, der ausreichend fest auf dem Substrat haftet und mit hoher Genauigkeit röntgentiefenlithografisch strukturiert werden kann. Das Resistmaterial zur Herstellung gestufter Strukturen muß zusätzlich zu diesen beiden Forderungen durch ein Abformverfahren strukturiert werden können.

Für die Röntgentiefenlithografie wird eine Schicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) als Resistmaterial eingesetzt, die typischerweise aus einem PMMA/MMA-

Gießharz mit einem Zusatz von 1,5 Gewichtsteilen Initiator (enthält 50 % BPO, BPO = Dibenzoylperoxid), 1 Gewichtsteil chemischen Aktivator (DMA = N,N-Dimethylanilin) und 1 Gewichtsteil Vernetzer (MEMO = Methacryloxypropyltrimethoxysilan) kalthärtend polymerisiert wird [Mohr88]. Besonders aufgrund der vernetzten Molekülstruktur und dem damit verbundenen hohen Molekulargewicht ist der unbestrahlte Röntgenresist ausgezeichnet entwicklerbeständig. Durch den Zusatz der Vernetzerkomponente (MEMO) wird zugleich eine gute Haftung des Röntgenresists zum metallischen Substrat erreicht. Durch eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlung wird die vernetzte Molekülstruktur aufgebrochen und die mittlere Kettenlänge dosisabhängig sehr stark reduziert, so daß das Polymer in einem Entwickler löslich wird. Als Entwicklerlösung wird GG-Entwickler (2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, Tetrahydro-1-4-Oxazin, 2-Aminoethanol und Wasser [Mohr88, EI-K93]) bei einer Entwicklertemperatur von 37 °C eingesetzt. Vernetztes PMMA verhält sich jedoch duroplastisch und kann nicht durch Abformung mikrostrukturiert werden.

Für die Abformung von Mikrostrukturen aus PMMA wird dagegen üblicherweise ein Formstoff verwendet, der aus einem PMMA/MMA-Gießharz (Plexit 60, Fa. Röhm) unter Zusatz von z.B. 3 Gewichtsteilen Initiator (BPO) und 1,5 Gewichtsteilen chemischem Aktivator (DMA) sowie 3 Gewichtsteilen Trennmittel (PAT665, Fa. Würtz) kalthärtend polymerisiert wird. Ein Formstoff mit dieser Zusammensetzung zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Warmumformbarkeit aufgrund eines niedrigen mittleren Molekulargewichts aus [Mich93]. Der Trennmittelzusatz bewirkt eine geringe Haftung im Abformwerkzeug und niedrige Entformkräfte [Voll87, Mich93]. Allerdings wird auch die Substrathftung durch den Trennmittelzusatz reduziert, so daß für die Abformung in der Regel Substrate eingesetzt werden, die makroskopische Hinterschneidungen aufweisen [Harm90], damit über eine formschlüssige Verbindung zwischen Formstoff und Substrat die zur Entformung der Mikrostrukturen erforderlichen Kräfte aufgebracht werden können. Die röntgenlithografische Strukturierbarkeit dieses Formstoffs ist aufgrund des geringen mittleren Molekulargewichts unsicher und wurde bislang nicht erprobt.

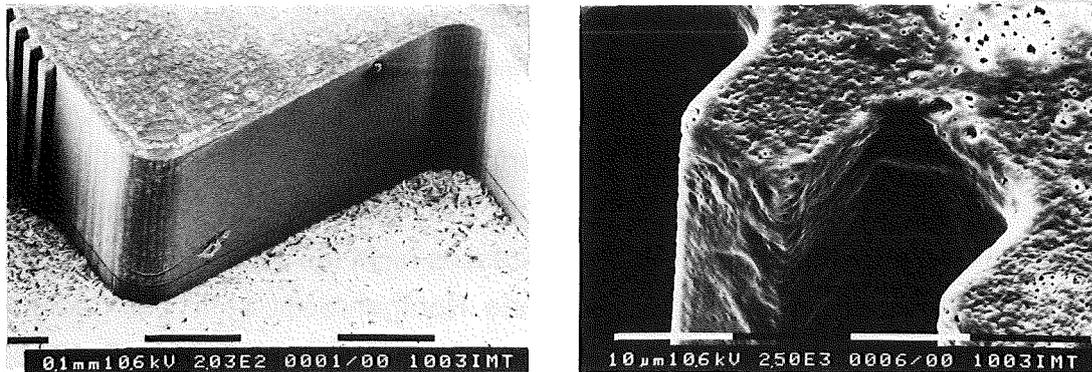
Weder das für die Röntgentiefenlithografie eingesetzte Resistmaterial noch der Formstoff für die Abformung von Mikrostrukturen erfüllen alle Anforderungen gleichzeitig. Daher muß ein geeignetes Resistsystem für die Fertigung gestufter Strukturen gefunden werden, das abformbar ist und dennoch durch Röntgentiefenlithografie strukturiert werden kann.

Dazu wird ein zweischichtiger Resistaufbau ausgewählt. Eine erste PMMA-Schicht wird auf dem Substrat aufpolymerisiert und muß fest auf dem Substrat haften und in der Lage sein, beim Abformprozeß die Entformkräfte von der Kunststoffstruktur auf das Substrat zu übertragen. Diese erste Schicht braucht nicht abformbar zu sein, muß aber röntgenlithografisch strukturiert werden können. Sie kommt während des Abformprozesses nicht mit dem Abformwerkzeug in Kontakt. Dafür ist der oben beschriebene Röntgenresist sehr gut geeignet. Darauf wird eine zweite Schicht aufpolymerisiert, die sich über eine Quellzone fest mit der ersten Schicht verbindet [Harm90]. Die zweite Schicht muß röntgenlithografisch strukturierbar und abformbar sein. Diese abformbare Resistenschicht soll möglichst geringe Haftung zum Abformwerkzeug aufweisen, daher ist es vorteilhaft, wenn sie ein Trennmittel enthält. Um grundsätzlich zu gewährleisten, daß eine Strukturierung durch Kunststoffabformung möglich ist, darf kein Vernetzer (MEMO) zugesetzt werden.

Als Alternative zu einem zweischichtigen Resistsystem ist auch ein einschichtiger Resistaufbau aus unvernetztem PMMA mit Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) [Mohr88] als Haftvermittlerzusatz denkbar. Ein solcher Resist hat den Vorteil, daß er unvernetzt und daher prinzipiell warmumformbar ist. Nachteilig wirkt sich jedoch die durch den Haftvermittlerzusatz stärkere Haftung im Abformwerkzeug aus. Daher wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

In ersten Bestrahlungsversuchen wurde gezeigt, daß der häufig zur Mikrostrukturabformung eingesetzte Formstoff (Plexit 60 (Fa. Röhm) mit 3 Gew.T. BPO, 1,5 Gew.T. DMA, 3 Gew.T. PAT) auch in den Bereichen, die während der Bestrahlung durch die Absorberstrukturen der Maske geschützt waren, im Entwickler (GG-Entwickler) bei Standardbedingungen (Entwicklertemperatur 38 °C) nicht ausreichend beständig ist (s. Abb. 3).

Deshalb kann dieser Formstoff nicht direkt als (abformbare) Resistenschicht in einem zweischichtigen Resistaufbau zur Fertigung gestufter Strukturen eingesetzt werden. Ein Kompromiß zwischen Abformbarkeit und Entwicklerbeständigkeit der Resistenschicht muß gefunden werden. Hier gibt es zwei grundlegende Ansatzpunkte. Eine bessere Entwicklerbeständigkeit des Formstoffs kann erreicht werden, indem seine Molekulargewichtsverteilung zu höheren Molekulargewichten hin verschoben wird. Dies wird jedoch durch die Forderung der Abformbarkeit begrenzt. Zusätzlich kann die Selektivität des Entwicklers verändert werden, d.h. die Löslichkeit für niedermolekulare Anteile wird zu niedrigeren Molekulargewichten verschoben.



bb. 3 REM-Aufnahmen einer ca. 200 µm hohen Teststruktur aus PMMA (3 Gew.T. BPO, 1,5 Gew.T. DMA, 3 Gew.T. PAT) nach Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung und Entwickeln in GG-Entwickler bei 38 °C. Die Oberfläche der Strukturen ist stark zerklüftet.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung des Resistmaterials von den Polymerisationsbedingungen untersucht. Dazu wurden Resistproben aus dem Gießharz Plexit 60 mit unterschiedlichen Anteilen an BPO, DMA und PAT polymerisiert und die Molekulargewichtsverteilung mit der Methode der Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) [Enge77] ermittelt. Die Kennwerte mittleres Molekulargewicht M_n , gewichtetes mittleres Molekulargewicht M_w und Dispersität D der Verteilung wurden bestimmt. Zusätzlich wurden zwei weitere Kennwerte definiert und ausgewertet, welche die Molekulargewichtsverteilungen bezüglich ihrer hier vorliegenden Anforderungen besser charakterisieren. Der Kennwert M_{60} bezeichnet den prozentualen Anteil der Moleküle, die ein Molekulargewicht von weniger als 60.000 g/mol aufweisen, und dient als Maß für die Entwicklerbeständigkeit des unbestrahlten Resists. Je höher der Wert für M_{60} liegt, um so eher muß mit einem Entwicklerangriff gerechnet werden, da dann bereits im unbestrahlten Polymer größere Anteile niedermolekularen Polymers vorliegen. Der zweite Kennwert M_{300} gibt den prozentualen Anteil der Moleküle mit einem Molekulargewicht von mehr als 300.000 g/mol an. Dieser Wert dient als Maß für die Abformbarkeit des Resists, da mit zunehmendem hochmolekularem Anteil die Abformung erschwert wird. Ein mittleres gewichtetes Molekulargewicht M_w von 300.000 g/mol gilt als Grenze der Verarbeitbarkeit für PMMA beim Spritzguß von Mikrostrukturen [Voll87]. Damit Mikrostrukturen fehlerfrei entformt werden können, ist zusätzlich ein Mindestgehalt an Trennmittel erforderlich [Voll87].

Um eine möglichst hohe Entwicklerbeständigkeit im unbestrahlten Bereich zu erreichen, soll der Anteil M_{60} möglichst klein sein, wobei die Abformbarkeit des

Resists gewährleistet sein muß. Daher sollte der Kennwert M300 ebenfalls klein sein.

Abb. 4 zeigt die Häufigkeitsverteilungen für das Molekulargewicht eines typischen Formstoffs (Plexit 60, 3 Gew.T. BPO, 1,5 Gew.T. DMA und 3 Gew.T. PAT) und des Röntgenresists (Plexit 60, 1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA) ohne Zusatz der Vernetzkomponente (MEMO). Die Kurven stellen keine realen Verteilungsfunktionen dar, sondern sind als Histogramme zu lesen. Die Breite der Molekulargewichtsklassen wächst mit zunehmendem Molekulargewicht. Im Histogramm ist sie bei logarithmischer Auftragung des Molekulargewichts äquidistant. Auf die korrekte Histogrammdarstellung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Kennwerte M60 bzw. M300 entsprechen damit der Fläche unter der jeweiligen Kurve unterhalb eines Molekulargewichts von 60.000 bzw. oberhalb von 300.000 g/mol.

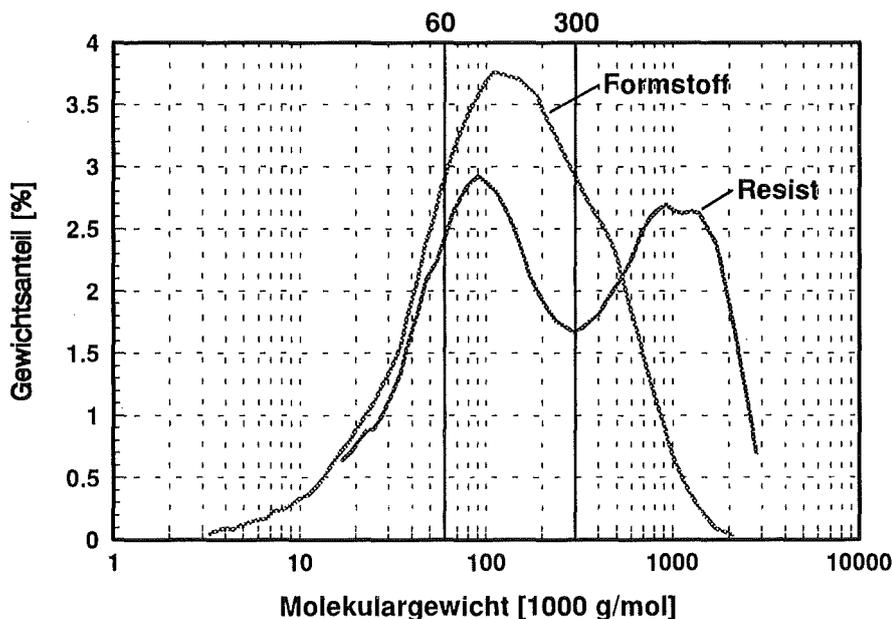


Abb. 4 Häufigkeitsverteilungen für das Molekulargewicht des Formstoffs (Plexit 60, 3 Gew.T. BPO, 1,5 Gew.T. DMA, 3 Gew.T. PAT665) und des Resists (Plexit 60, 1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA) aus PMMA. Die Kurven sind als Histogramme zu lesen.

Das Resistmaterial weist die bekannte bimodale Verteilung auf [Mohr88]. Der Peak im kurzkettigen Bereich bei ca. 90.000 g/mol ist auf den Einfluß des Gießharzes zurückzuführen, dessen Feststoffanteil, der in diesem Molekulargewichtsbereich liegt, nicht an der Polymerisation teilnimmt. Das niedrigste detektierte Molekulargewicht lag bei ca. 18.000 g/mol. Der Formstoff besitzt

dagegen eine unimodale Verteilung mit dem Maximum bei ca. 100.000 g/mol, d.h. es entstehen im Verlauf der Polymerisation sehr kurze Polymerketten. Außerdem weist der Formstoff meßbare Anteile an Molekülen mit sehr niedrigem Molekulargewicht bis zu 3.000 g/mol auf, welche die Entwicklerbeständigkeit erheblich verschlechtern.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Abhängigkeit der Kennwerte M_n , M_w , M_{60} und M_{300} der Molekulargewichtsverteilungen von PMMA unterschiedlicher Zusammensetzung vom Trennmittelgehalt. Die Abhängigkeit des niedermolekularen Anteils M_{60} und des gewichteten mittleren Molekulargewichts M_w vom Initiator- (BPO-) und chemischen Aktivatoranteil (DMA) ist in Abb. 7 in einer Isoliniendarstellung aufgetragen.

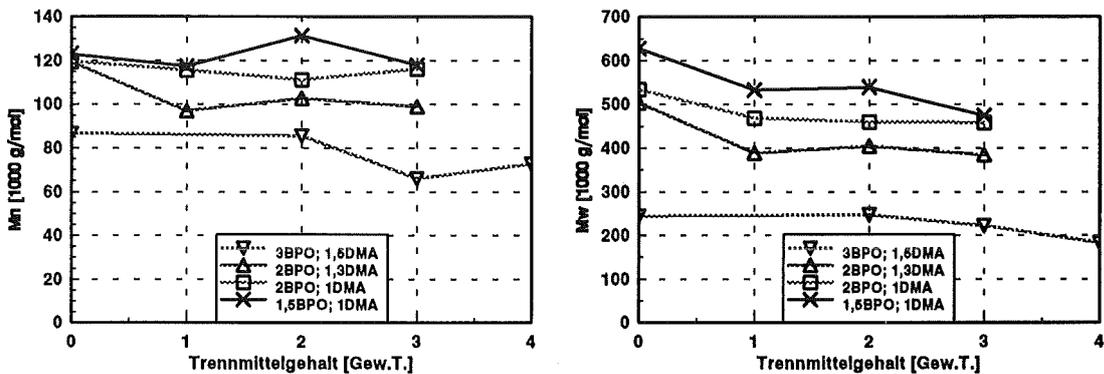


Abb. 5 Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts M_n und des gewichteten mittleren Molekulargewichts M_w von der Resistzusammensetzung.

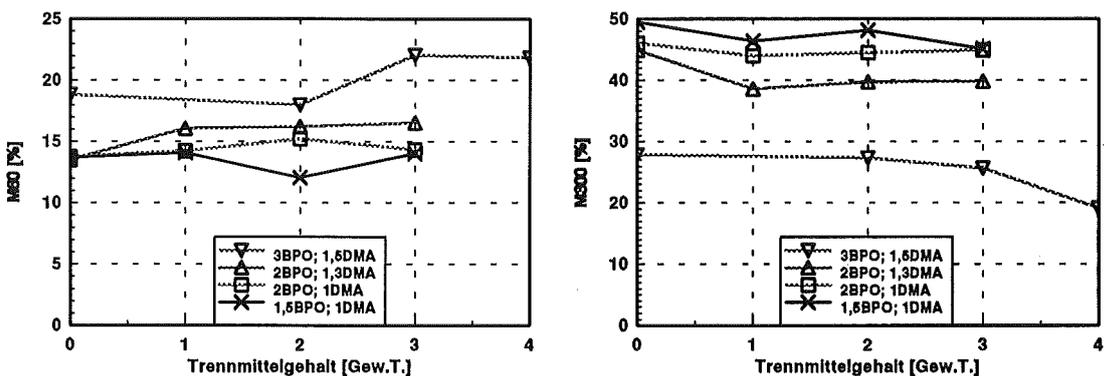


Abb. 6 Abhängigkeit des prozentualen Anteils der niedrigen Molekulargewichte M_{60} und der hohen Molekulargewichte M_{300} von der Resistzusammensetzung.

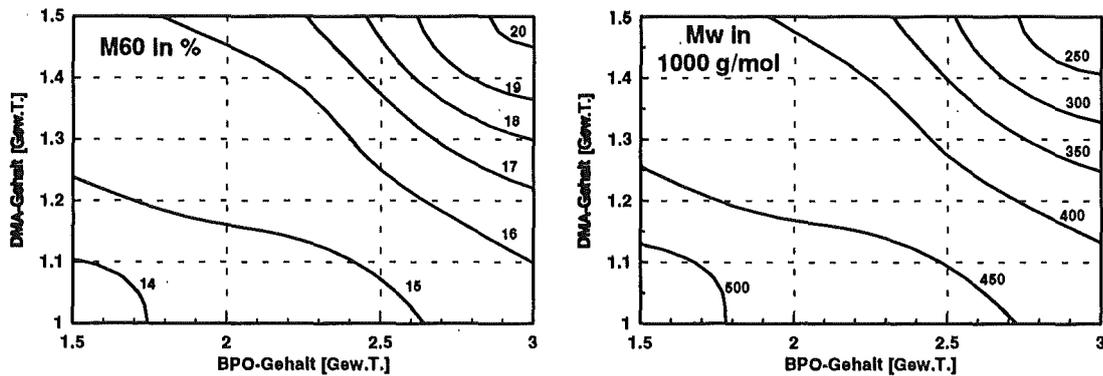


Abb. 7 Isoliniendarstellung der Abhängigkeit des prozentualen Anteils der niedrigen Molekulargewichte M60 und des gewichteten mittleren Molekulargewichts Mw in 1000 g/mol vom BPO- und DMA-Gehalt des PMMA. Beide Diagramme zeigen ähnliche Abhängigkeiten.

Mit zunehmendem Anteil an Initiator (BPO) und chemischem Aktivator (DMA) nehmen die Kennwerte M_n , M_w und M_{300} stark ab, d.h. die Molekulargewichtsverteilung verschiebt sich zu niedrigeren Molekulargewichten hin. Dadurch nimmt gleichzeitig der Wert von M60 zu. Eine Zunahme der niedermolekularen Anteile wird außerdem durch einen Trennmittelzusatz bewirkt. Dies zeigt sich besonders deutlich am gewichteten mittleren Molekulargewicht M_w , aber auch in abgeschwächter Form im Verlauf von M60 und M_{300} . Bereits ein geringer Trennmittelzusatz (1 Gew.T.) hat einen deutlich kleineren M_w -Wert zur Folge. Eine weitere Erhöhung des Trennmittelgehalts führt tendenziell zu einer weiteren aber deutlich geringeren Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung zu niedrigeren Molekulargewichten. Der niedrigste Anteil an Molekülen mit geringem Molekulargewicht wurde bei einem Resist mit 1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA und 2 Gew.T. PAT mit 12 % festgestellt. Gleichzeitig liegt das gewichtete mittlere Molekulargewicht deutlich niedriger als beim Resist vergleichbarer Zusammensetzung aber ohne Trennmittelzusatz. Die Molekulargewichtsverteilung dieses Resistmaterials ist in Abb. 8 zusammen mit den Verteilungen des Formstoffs und des unvernetzten Röntgenresists aufgetragen.

In Abformversuchen konnte gezeigt werden, daß mit PMMA dieser Zusammensetzung Mikrostrukturen abgeformt werden können. Geringere Trennmittelgehalte beeinträchtigen das Entformergebnis, indem zunehmend Mikrostrukturen abreißen oder plastisch deformiert werden.

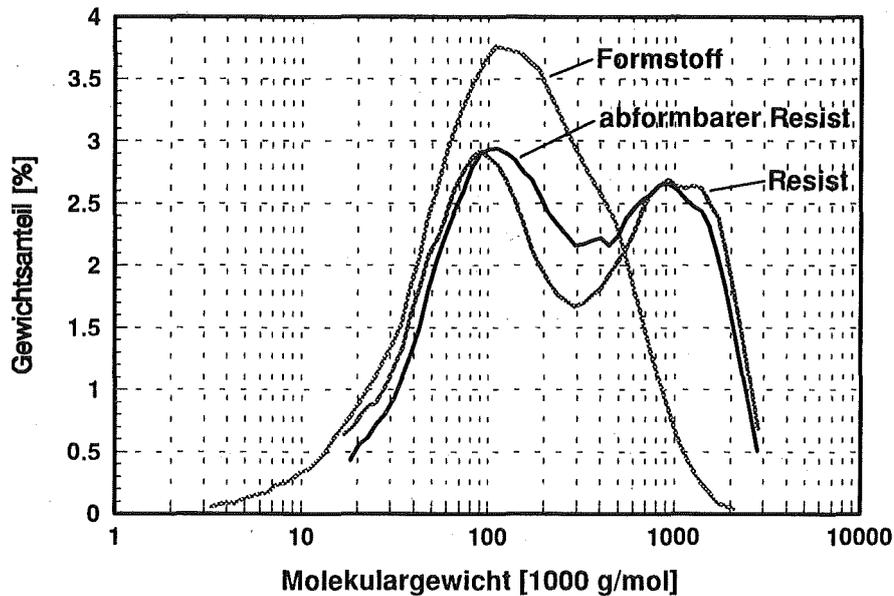


Abb. 8 Häufigkeitsverteilungen für das Molekulargewicht des Formstoffs (3 Gew.T. BPO; 1,5 Gew.T. DMA; 3 Gew.T. PAT665), des Resists (1,5 Gew.T. BPO; 1 Gew.T. DMA) und des abformbaren Resists (1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA, 2 Gew.T. PAT665) aus PMMA.

Im Verlauf der Arbeit wurden am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) neben Plexit 60 weitere Gießharzsysteme zur Polymerisation von PMMA eingesetzt, die gleichmäßigere, nahezu unimodale Molekulargewichtsverteilungen mit insgesamt höherem mittlerem gewichteten Molekulargewicht ohne den für Plexit 60 charakteristischen niedermolekularen Peak bei ca. 90.000 g/mol ergeben. Solche Resists sind besser für Anwendungen in der Röntgenlithografie geeignet. Deshalb wurden auch damit Abformversuche durchgeführt, wobei 2 Gew.T. Trennmittel zugesetzt wurden. Im Gegensatz zu Resists aus Plexit 60 konnten diese Resists nicht mit ausreichender Qualität durch Abformung strukturiert werden.

Da das Trennmittel PAT665 die Molekulargewichtsverteilung eher ungünstig beeinflusst, indem es die Verteilung zu niedrigeren Molekulargewichten verschiebt, für die Kunststoffabformung aber ein Trennmittel erforderlich ist, wurde zusätzlich das Feststoff-Trennmittel Zinkstearat getestet.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Bestrahlungsversuche durchgeführt. Die Abb. 9a und b zeigen REM-Aufnahmen von jeweils ca. 200 μm hohen Teststrukturen aus PMMA nach dem Entwickeln. Die Bestrahlungs- und Entwicklungsbedingungen wurden konstant gehalten, die Resistzusammensetzungen wurden variiert.

Wie die Ergebnisse der Molekulargewichtsverteilung erwarten lassen, sind die Mikrostrukturen aus dem abformbaren Resist (Abb. 9a) mit 1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA und 2 Gew.T. PAT wesentlich weniger stark angegriffen als die vergleichbaren Strukturen aus dem niedermolekularen Formstoff (vgl. Abb. 3). Die Strukturqualität ist unter diesen Bedingungen dennoch nicht ausreichend.

Beim modifizierten Resistmaterial mit dem Trennmittel Zinkstearat (Abb. 9b) werden die Trennmittelpartikel im Entwickler aufgelöst. An ihrer Stelle bleiben Poren im Resist zurück. Damit eignet sich Zinkstearat nicht für die Herstellung gestufter Resiststrukturen.

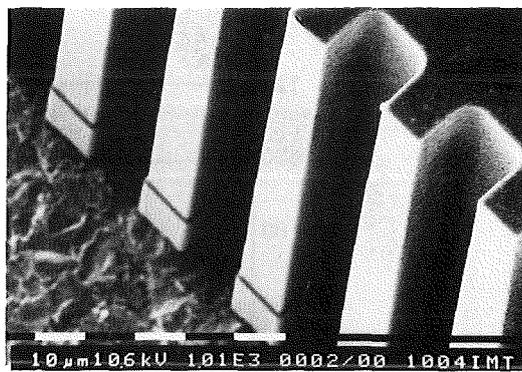
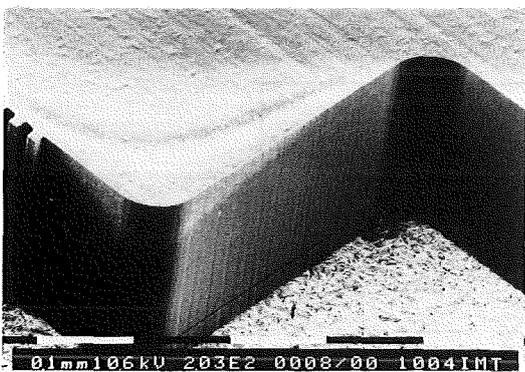


Abb. 9a Teststruktur aus PMMA mit 1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA, 2 Gew.T. PAT nach dem Entwickeln in GG-Entwickler bei 38 °C.

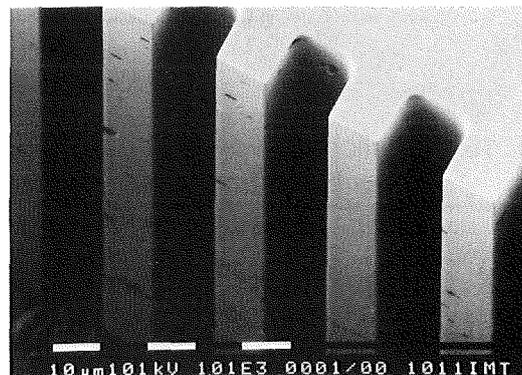
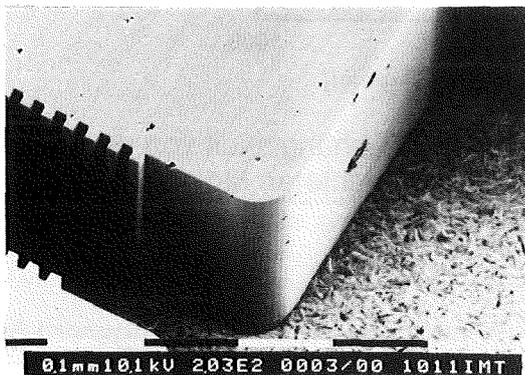


Abb. 9b Teststruktur aus PMMA mit 0,2 Gew.T. Zinkstearat nach dem Entwickeln in GG-Entwickler. Das Zinkstearat wurde im Entwickler herausgelöst.

Daher muß auch der zweite Ansatz verfolgt und die Entwicklercharakteristik durch Veränderung der Entwicklungsbedingungen verschoben werden. Dies kann z.B. über eine Veränderung der Entwicklerzusammensetzung, aber auch über veränderte Betriebsbedingungen erfolgen. Eine Variation der Entwickler-

zusammensetzung wird hier nicht untersucht, da sich andere Arbeiten mit dieser Aufgabenstellung beschäftigen.

Das Lösungsverhalten des Entwicklers wird stark durch die Entwicklertemperatur bestimmt. Daher läßt sich die Probenqualität über eine Variation der Entwicklertemperatur verbessern. Abb. 10 zeigt das Lösungsverhalten von Standard-PMMA-Proben mit nahezu unimodaler Molekulargewichtsverteilung in GG-Entwickler in Abhängigkeit von der Entwicklertemperatur und dem mittleren gewichteten Molekulargewicht [El-K93a, Harm92]. Die Löslichkeitswerte wurden aus dem Gewichtsverhältnis des in GG-Entwickler gelösten PMMA zum verbleibenden PMMA bestimmt, das dazu restlos in Tetrahydrofuran gelöst wurde.

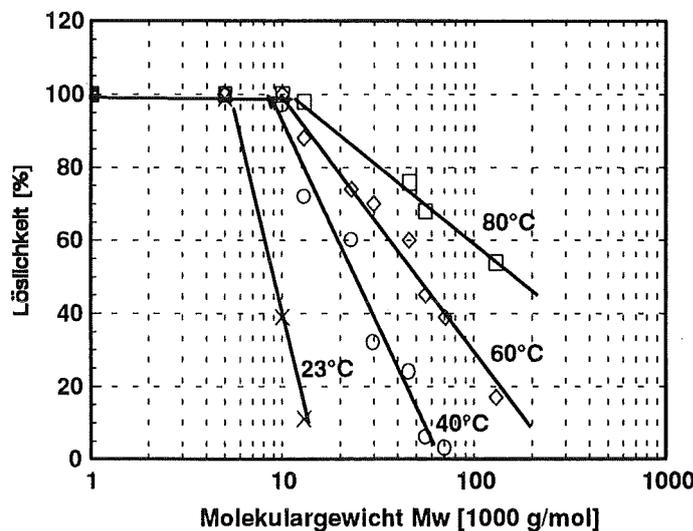


Abb. 10 Löslichkeit von Standard-PMMA-Proben in Abhängigkeit von der Entwicklertemperatur und dem mittleren gewichteten Molekulargewicht Mw [El-K93a, Harm92].

Eine Reduzierung der Betriebstemperatur des Entwicklers führt zu geringerer Löslichkeit von Molekülen gleichen Molekulargewichts. Deshalb muß die Entwicklertemperatur reduziert werden, damit bei gleichbleibender Molekulargewichtsverteilung der Probe der niedermolekulare Anteil weniger stark angegriffen wird. Dadurch erhöht sich aufgrund des reduzierten Stofftransports aber auch die Verweildauer der Probe im Entwickler. Die niedrigste sinnvolle Entwicklertemperatur beträgt daher ca. 32 °C [El-K91].

Daher wurden Proben des abformbaren Resists wie zuvor bestrahlt und in GG-Entwickler bei einer Temperatur von 32 °C entwickelt (s. Abb. 11). Im Gegensatz zur Entwicklung bei 38 °C tritt kein Oberflächenangriff mehr auf.

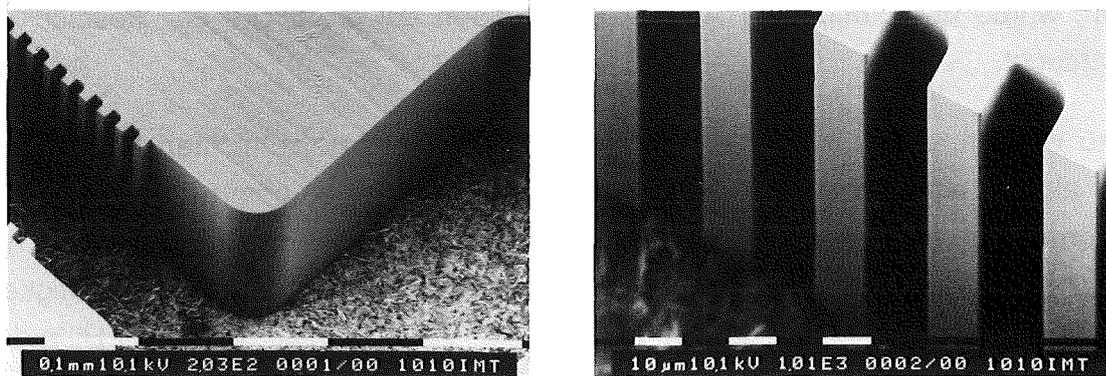


Abb. 11 Teststruktur aus PMMA mit 1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA, 2 Gew.T. PAT nach dem Entwickeln in GG-Entwickler bei 32 °C.

Damit steht ein optimiertes, zweischichtiges Resistsystem zur Fertigung gestufter Mikrostrukturen zur Verfügung.

2.2.3 Vorstrukturierung von Resistschichten

Zur Herstellung gestufter Mikrostrukturen wird der zweischichtige Resistaufbau in einer rechnergesteuerte Laboranlage (RIM 3) [Harm90, Mich93] durch Vakuumwärmumformen vorstrukturiert. Dabei wird die Strukturhöhe der unterschiedlichen Ebenen gestufter Mikrostrukturen festgelegt. Die Höhe der ersten, oberen Stufe ist durch die Formnesttiefe des Abformwerkzeuges vorgegeben. Die Höhe der zweiten, substratnahen Stufe wird durch die Kunststoffrestschicht bestimmt, die nach dem Umformen zwischen der Stirnfläche des Abformwerkzeuges und dem Substrat verbleibt (s. Abb. 12).

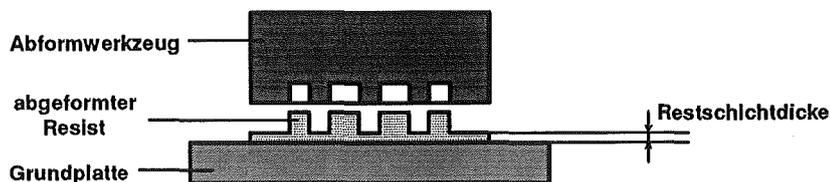


Abb. 12 Vorstrukturierung einer Resistschicht durch Abformung. Beim Umformen verbleibt eine Kunststoffrestschicht zwischen der Grundplatte und der Stirnfläche des Abformwerkzeuges.

Die Dicke dieser Kunststoffrestschicht wird wesentlich durch die Abformbedingungen bestimmt. Damit die Stufenhöhe möglichst genau eingestellt werden

kann, wurde der Einfluß der Abformbedingungen auf die Dicke der Restschicht untersucht.

Dazu wurden auf Grundplatten aufpolymerisierte Formstoffschichten aus PMMA mit einem ebenen unstrukturierten Testwerkzeug umgeformt, wobei die Umformtemperatur zwischen 140 und 160 °C und die Umformkraft zwischen 10 und 30 kN systematisch variiert und die erhaltene Restschicht in Abhängigkeit von diesen Parametern ausgewertet wurde. Der Versuchsplan wurde mit Hilfe der Software APO (Analyse Prozeß Optimierung, Fa. Systegra) zur statistischen Versuchsplanung und Modellierung erstellt und ausgewertet. Die Ausgangsschichtdicke des Formstoffs lag bei allen Versuchen zwischen 420 und 670 µm. Der Einfluß der Haltezeit der Umformkraft bei konstanter Umformtemperatur auf die Restschichtdicke wurde eliminiert, indem ein quasistationärer Zustand, bei dem kein merkliches Fließen mehr auftrat, abgewartet wurde. Typischerweise war dazu eine Haltezeit von ca. 5 Minuten ausreichend.

Die Ergebnisse der Experimente mit unstrukturiertem Werkzeug wurden mit den Abformergebnissen bei der Erzeugung einstufig vorstrukturierter Resistschichten verglichen.

Der Einfluß von Umformkraft und Umformtemperatur auf die Restschichtdicke bei der Abformung mit einem unstrukturierten Werkzeug ist in Abb. 13 dargestellt [Rupr93].

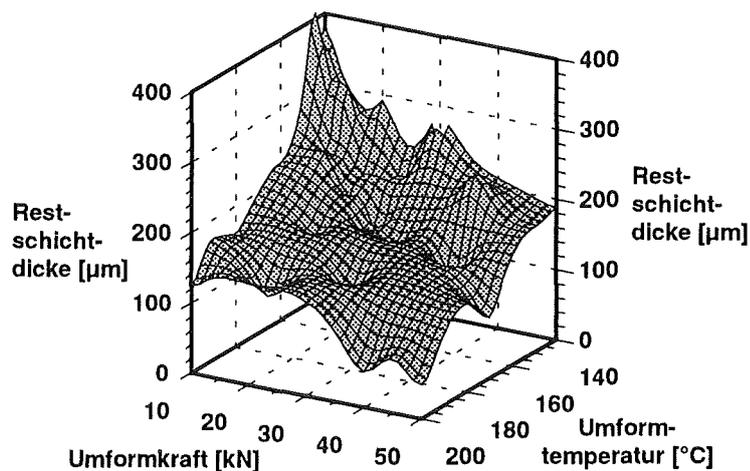


Abb. 13 Abhängigkeit der Restschichtdicke von den Parametern Umformtemperatur und Umformkraft beim Vakuumwarmumformen von PMMA (1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA, 2 Gew.T. PAT) mit einem unstrukturierten Testwerkzeug [Rupr93].

Die Umformtemperatur beeinflusst die Restschichtdicke stark und überwiegt den Einfluß der Umformkraft. Bei niedrigen Umformtemperaturen um 140 °C knapp oberhalb des Glasübergangspunkts des Formstoffs werden abhängig von der Umformkraft dicke Restschichten zwischen 200 und 400 µm erhalten. Sehr dünne Restschichten unter 100 µm werden erst durch hohe Abformtemperaturen um 200 °C und hohe Umformkräfte möglich. Weiterführende Untersuchungen zur Herstellung sehr dünner Restschichten wurden in anderen Arbeiten durchgeführt [Rupr93].

Die Ausgangsschichtdicke des Polymers beeinflusst die Restschichtdicke grundsätzlich nicht, bildet jedoch selbstverständlich die Obergrenze der Restschichtdicke.

Abb. 14 zeigt diese Ergebnisse für die Restschichtdicke in Abhängigkeit von der Umformtemperatur. Dem sind die Restschichtdicken von Abformversuchen zur Vorstrukturierung von einstufigen Resiststrukturen gegenübergestellt.

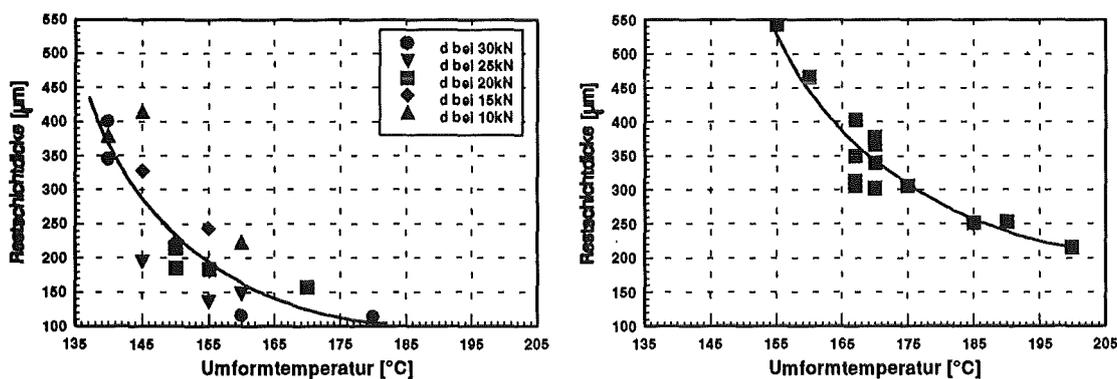


Abb. 14 Abhängigkeit der Restschichtdicke von der Umformtemperatur beim Vakuumwarmumformen von PMMA (1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA, 2 Gew.T. PAT).
links: Ergebnisse der Strukturierung mit unstrukturierten Testwerkzeug.
rechts: Ergebnisse der Strukturierung mit einstufigem LIGA-Abformwerkzeug (MLD43) bei 20 kN Umformkraft.

Die Ergebnisse der Abformversuche mit dem ebenen Testwerkzeug und dem realen Abformwerkzeug unterscheiden sich deutlich, zeigen aber grundsätzlich ähnliche Abhängigkeiten. Beim realen Abformwerkzeug werden bei gleichen Abformbedingungen dickere Restschichten beobachtet. Dies könnte auf die größere Oberfläche des mikrostrukturierten Abformwerkzeugs zurückzuführen sein, die ähnlich einer erhöhten Rauheit den Fließvorgang behindert. Hinzu kommt, daß bei den Abformversuchen mit dem LIGA-Abformwerkzeug

zweischichtige Resistsysteme eingesetzt wurden, deren substratnahe, 100 µm dicke, vernetzte Resistschicht praktisch nicht am Fließvorgang teilnimmt. Zieht man diese vernetzte Resistschicht von der erhaltenen Restschichtdicke ab, sind etwa 20 °C höhere Umformtemperaturen erforderlich, um mit dem LIGA-Abformwerkzeug vergleichbare Restschichtdicken wie bei der Strukturierung mit ebenem Testwerkzeug zu erhalten.

Das Einstellen der Stufenhöhe allein über die Wahl der Abformparameter ist jedoch problematisch, da die verfügbaren Abformapparaturen (RIM 2 und 3) insbesondere keine exakte Temperaturführung am Abformwerkzeug bzw. im Formstoff erlauben. Damit ergeben sich Viskositätsunterschiede und Schwankungen der Restschichtdicke bei identischen Abformparametern. Eine verbesserte Abformapparatur befindet sich derzeit in Planung.

Deshalb ist eine sinnvolle Vorgehensweise, die gewünschte Schichtdicke im wesentlichen über die Wahl der Abformbedingungen einzustellen und zusätzlich mechanische Anschläge zwischen Abformwerkzeug und Grundplatte anzubringen, die für eine Feineinstellung sorgen. Das Einstellen der Sollhöhe der zweiten Stufe ausschließlich durch Anschläge ist nicht sinnvoll, da der Formstoff im Verlauf des Abkühlvorgangs schwindet und dann bei ungünstigen Abformbedingungen kein Nachdruck mehr aufrechterhalten werden kann, so daß Einfallstellen auf der Resistoberfläche entstehen.

2.2.4 Leitfähige Beschichtung der Resistoberfläche

Bei der Fertigung von LIGA-Abformwerkzeugen werden die röntgentiefenlithografisch erzeugten Resiststrukturen galvanisch in komplementäre Metallstrukturen umkopiert. Zu Beginn der Galvanoformung wächst das Metall zwischen den Resiststrukturen auf. Mit dem Erreichen der Stirnfläche der Resiststruktur beginnt die Metallschicht durch seitliches Überwachsen die Resiststruktur zu bedecken. Die Geschwindigkeit des seitlichen Überwachsens liegt bei den verwendeten Galvanikbedingungen (Nickelsulfamatelektrolyt, Badtemperatur 52 °C, Stromdichte 1 A/dm²) in der Größenordnung des Höhenwachstums, d.h. bei ca. 12 µm/h. Während des seitlichen Überwachsens ändert sich die zu galvanisierende Fläche ständig. Besonders bei großflächigen Resiststrukturen ergeben sich große Höhenunterschiede der Metallabscheidung und Unterschiede in den Schichteigenschaften, insbesondere in den Eigenspannungen, durch sich ändernde Abscheidebedingungen [Hars88]. Außerdem bildet sich beim

Zusammenwachsen der galvanischen Wachstumsfronten entlang der Linie, auf der diese zusammentreffen, eine "Naht", die durch kleinste Hohlräume im Abformwerkzeug gekennzeichnet ist (vgl. [Voll87]). In der Regel können solche Nahtstellen toleriert werden.

Auch beim Übergalvanisieren von gestuften Resiststrukturen treten solche Nahtstellen durch zusammenwachsende galvanische Wachstumsfronten auf. Dabei können bei speziellen Geometrien der gestuften Resiststruktur tiefe Hohlräume im Abformwerkzeug zurückbleiben. Diese treten besonders dann auf, wenn die galvanische Abscheidung zunächst die obere Stufe einer Resiststruktur überwächst und dann erst entgegengesetzt zur vom Substrat weg gerichteten, senkrechten Hauptwachstumsrichtung die untere Stufe der Resiststruktur erreichen muß, um diese zu bedecken (siehe auch Abb. 16). Treffen solche Wachstumsfronten dann nicht genau auf der Oberfläche der unteren Stufe aufeinander, bleibt ein Hohlraum zwischen Resistoberfläche und galvanisierter Metalloberfläche zurück, in dem ein kleines Elektrolytvolumen eingeschlossen ist. So entstandene Fehlstellen im Abformwerkzeug bilden sich im abgeformten Teil als vorstehende Strukturen ab (vgl. Abb. 16) und können die Funktion der Mikrostruktur erheblich beeinträchtigen.

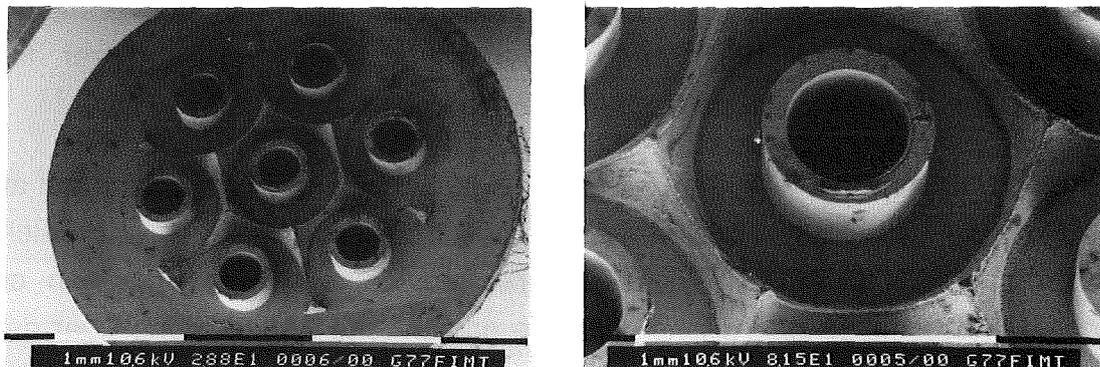


Abb. 15 REM-Aufnahmen von abgeformten gestuften Mikroventilsitzen aus PMMA. Fehlstellen im Abformwerkzeug, die beim galvanischen Überwachsen der Resistfläche entstanden sind, bilden sich im Formteil als pyramidenartige Struktur ab.

Dies wird durch eine geeignete leitfähige Beschichtung der Resiststirnfläche vermieden. Dadurch wird gewährleistet, daß eine galvanische Abscheidung, die die Höhe der unteren Stufe erreicht, die leitfähige Schicht elektrisch kontaktiert und damit im weiteren Metall über der Oberfläche der Stufe abgeschieden wird. Prinzipiell kann dazu eine ganzflächige leitfähige Beschichtung der Resistoberfläche vor der Vorstrukturierung durch Kunststoffabformung vorgenommen

werden. Dies hat jedoch den Nachteil, daß die gesamte Oberfläche der Resiststufe schlagartig kontaktiert wird, sobald der zwischen den Resistwänden hochwachsende galvanische Niederschlag die leitfähige Beschichtung berührt. Besonders problematisch ist es, wenn die elektrische Kontaktierung erfolgt, bevor alle Mikrostrukturen die Höhe der Stufe erreicht haben. Eine solche frühzeitige Kontaktierung der leitfähigen Schicht wird meist durch Teile der leitfähigen Schicht verursacht, die in bestrahlten Bereichen liegen und sich nach dem Entwickeln seitlich an die benachbarten Strukturwände anlegen, aber auch durch die prozeß- und strukturabhängig ungleichmäßige Metallverteilung [Mehd92] in den Mikrostrukturen. Dadurch besteht die Gefahr, daß Mikrostrukturen, die zu diesem Zeitpunkt selbst noch nicht hoch genug galvanisiert sind, von der Oberfläche der Stufe aus durch seitliches galvanisches Wachstum verschlossen werden und später im Abformwerkzeug fehlen.

Für die Herstellung gestufter Mikrostrukturen ist es also von Vorteil, wenn die Oberfläche der Stufen zwar leitfähig beschichtet ist, jedoch nicht sofort vollständig elektrisch kontaktiert wird, wenn der galvanische Niederschlag die Stufe erreicht.

Gerade eine strukturierte leitfähige Schicht auf Resistoberflächen ermöglicht es, die Geschwindigkeit des seitlichen Überwachsens genau an die Anforderungen des Designs anzupassen und damit die beschriebenen Fehler zu vermeiden. Daher wurden geeignete Verfahren zur Herstellung solcher strukturierter, leitfähiger Schichten auf Resistoberflächen untersucht und entwickelt.

Den Verfahren liegt die Idee zugrunde, daß eine nichtleitende Oberfläche auf der nebeneinander einzelne, voneinander elektrisch isolierte, leitfähige Bereiche vorhanden sind, bei Anlegen einer elektrischen Kontaktierung an einen der leitfähigen Bereiche so überwächst, daß die galvanische Abscheidung über dem jeweils kontaktierten Bereich sofort und gleichmäßig startet und der galvanische Niederschlag den nichtleitenden Zwischenraum bis zum nächsten leitfähigen Bereich dann langsam überwächst. Sobald der galvanische Niederschlag diesen nächsten leitfähigen Bereich berührt, wird er schlagartig kontaktiert und die Metallabscheidung beginnt auch auf diesem leitfähigen Bereich. Dies setzt sich so lang fort, bis die ganze Oberfläche mit Metall überdeckt ist. Die galvanischen Wachstumsfronten laufen flach aufeinander zu und treffen auf der Resistoberfläche aufeinander (s. Abb. 16).

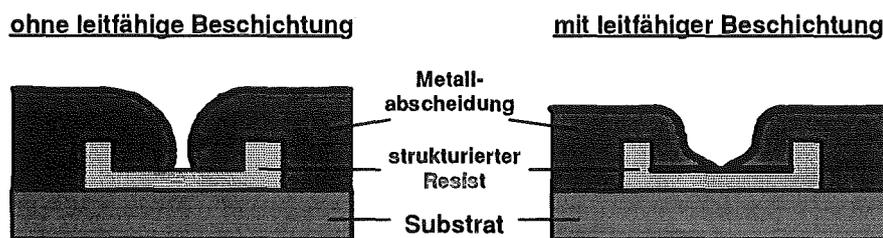


Abb. 16 Schematische Darstellung des galvanischen Überwachsens bei einer gestuften Resiststruktur ohne bzw. mit strukturierter leitfähiger Oberflächenbeschichtung. Bei der Resiststruktur mit strukturierter leitfähiger Beschichtung laufen die galvanischen Wachstumsfronten flach aufeinander zu.

Eine strukturierte leitfähige Schicht auf einer Resistoberfläche erhält man, indem auf einen ebenen Resist eine leitfähige Beschichtung entweder bereits strukturiert aufgebracht oder aber ganzflächig aufgebracht und nachträglich strukturiert wird. Ein strukturiertes Aufbringen, z.B. durch Sputtern durch eine Sputtermaske, ist jedoch nur bei größeren Strukturgeometrien sinnvoll einsetzbar. Wesentlich genauer kann die Geometrie der leitfähigen Bereiche eingestellt werden, wenn zunächst eine ganzflächige Schicht aufgebracht wird, die anschließend strukturiert wird. Hierfür sind verschiedene Verfahren denkbar, zwei grundsätzlich unterschiedliche Varianten werden im weiteren beschrieben.

Nach dem in Abb. 17 dargestellten Verfahren wird eine auf einer ebenen Grundplatte aufpolymerisierte Resistsschicht zunächst ganzflächig mit einer leitfähigen Schicht versehen und anschließend durch Vakuumwarmumformen mit einem Abformwerkzeug strukturiert. Dabei wird die leitfähige Schicht entlang der Strukturkanten des Abformwerkzeugs durchtrennt und befindet sich nach dem Umformen auf der Stirnfläche und im Strukturgrund der Oberflächenstruktur des Resists, während die Polymeroberfläche an den Strukturwänden weitgehend offen liegt. Durch mechanische Bearbeitung (z.B. Polierfräsen oder Schleifen) der Resistoberfläche werden anschließend die vorstehenden Strukturen samt der darüber liegenden leitfähigen Schicht bis knapp über den Strukturgrund abgetragen. Damit bleibt eine strukturierte leitfähige Oberflächenbeschichtung zurück.

Dieses Verfahren wurde mehrfach erprobt. Dabei hat sich ca. 30 nm dick aufgesputtertes Gold als leitfähige Schicht bewährt. Zur Verbesserung der Haftung der leitfähigen Schicht empfiehlt es sich, die Resistoberfläche vor dem Besputtern durch Plasmabehandlung oder Mikrosandstrahlen aufzurauen. Die erzeugten Rauigkeiten werden durch die Umformung wieder geglättet, wobei gleichzeitig

Teile der leitfähigen Schicht ins Polymer eingebunden werden, was die Haftung zusätzlich verbessert.

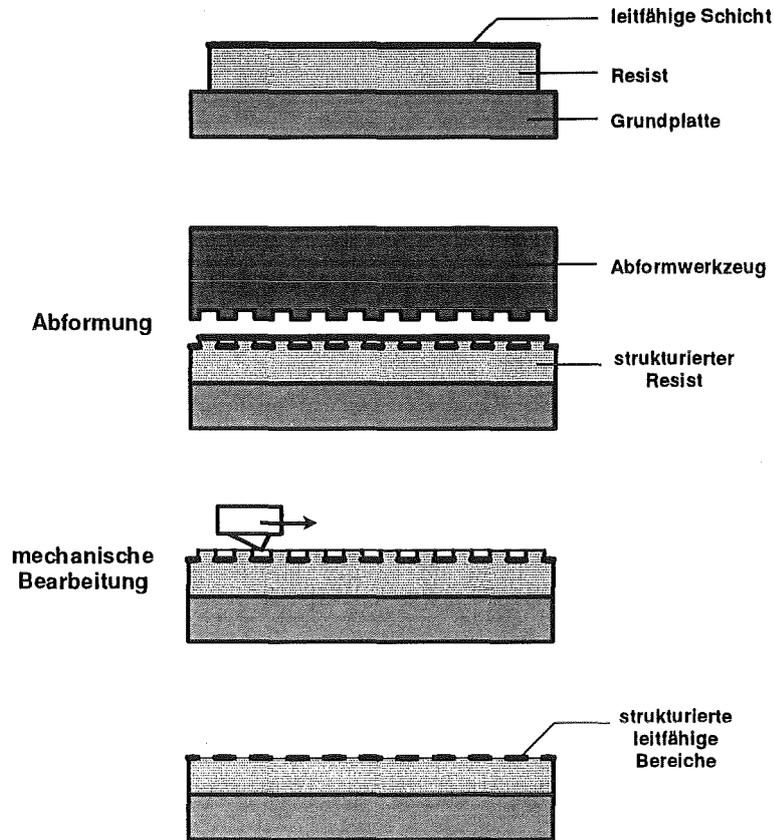


Abb. 17 Schematische Darstellung des Verfahrens zur Erzeugung einer leitfähigen strukturierten Schicht auf einer Resistoberfläche durch Kunststoffabformung und mechanische Bearbeitung.

Eine andere Möglichkeit, zu strukturierten leitfähigen Oberflächenbeschichtungen zu gelangen, ist in Abb. 18 dargestellt. Dabei wird wie zuvor eine leitfähige Schicht auf die Oberfläche eines Resists aufgebracht. Der gesamte Schichtaufbau wird mit einer Fotolackschicht versehen, die anschließend lithografisch strukturiert wird. Die zwischen den Fotolackstrukturen freiliegenden leitfähigen Bereiche werden durch Naß- oder Trockenätzen entfernt, so daß nach dem vollständigen Strippen der Fotolackabdeckung eine strukturierte leitfähige Beschichtung zurückbleibt, die der Struktur des Fotolacks entspricht.

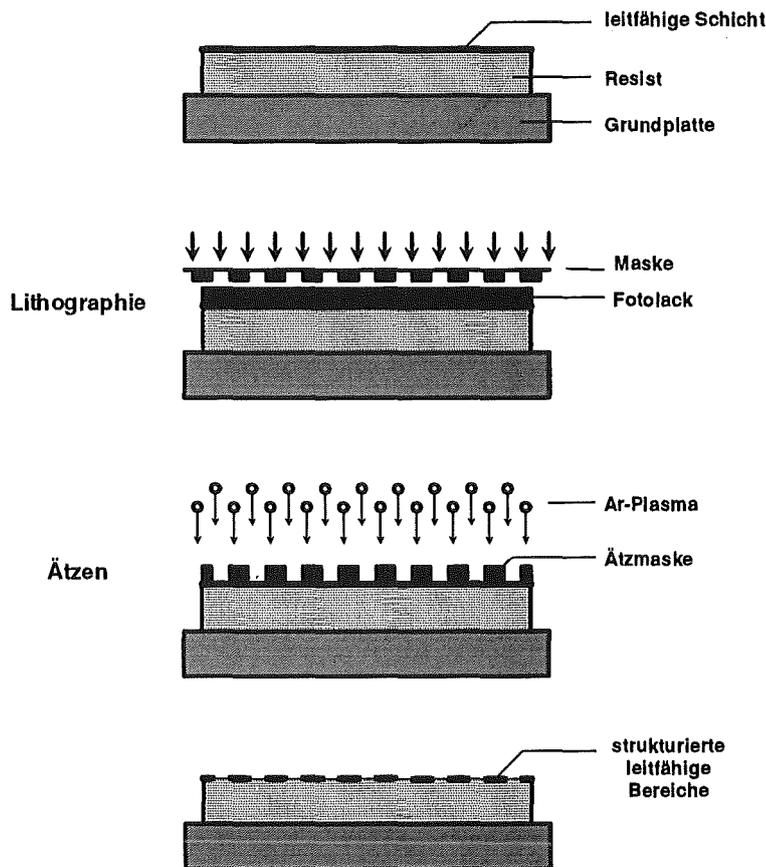


Abb. 18 Schematische Darstellung des Verfahrens zur Erzeugung einer leitfähigen strukturierten Schicht auf einer Resistoberfläche durch optische Lithografie und Ätztechnik.

Dieses Verfahren hat gegenüber der oben vorgestellten Variante den Vorteil, daß die Strukturen der leitfähigen Schicht bei gleichen geometrischen Verhältnissen genauer wiedergegeben werden, da eine mechanische Bearbeitung entfällt. Außerdem sind grundsätzlich kleinere Stegbreiten möglich. Nachteilig wirkt sich dagegen aus, daß die Haftung der leitfähigen Schicht auf der Resistoberfläche nur begrenzt durch Aufrauen der Oberfläche verbessert werden kann, da eine rauhe Oberfläche die Genauigkeit der Fotolackstrukturierung beeinträchtigt und später das vollständige Entfernen des Fotolacks erschwert.

Bei Experimenten mit diesem Verfahren wurde ebenfalls eine ca. 30 nm dick aufgesputterte Goldschicht als leitfähige Beschichtung eingesetzt. Eine ausreichende Haftung der Goldschicht wurde durch Plasmabehandlung (Ar-Plasma) der Polymeroberfläche vor dem Besputtern und eine Substrattemperatur während des Sputterns von ca. 100 °C, d.h. knapp unter dem Glasübergangspunkt des Polymers, erreicht. Zur lichteoptischen Strukturierung wurden Fotolacke der AZ-

Serie (AZ4210 bzw. AZ1350, Fa. Hoechst) verwendet. Die danach zwischen den Fotolackstrukturen freiliegende leitfähige Schicht wurde schließlich im Argon-Plasma abgesputtert bzw. in wässriger Kaliumjodid-Jod-Lösung naßchemisch entfernt. Die durch die Fotolackstrukturen geschützten Teile der leitfähigen Schicht wurden freigelegt, indem der Fotolack durch Trockenätzen im Sauerstoffplasma entfernt wurde. Wenn die leitfähige Schicht naßchemisch strukturiert wird, kann der Fotolack auch flutbelichtet und im Entwickler gelöst werden.

Für die weiteren Prozeßschritte zur Fertigung gestufter Strukturen ist es wichtig, daß der Fotolack vollständig entfernt ist. Es wurde beobachtet, daß Fotolackreste auf der Resistoberfläche oder den leitfähigen Bereichen beim Vakuumwärmumformen zur Vorstrukturierung des Resists die Haftung der Strukturen im Abformwerkzeug verstärken, wodurch in Bereichen mit Fotolackresten vermehrt Mikrostrukturen abrissen oder Deformationen auftraten.

Abb. 19 zeigt einen Ausschnitt einer Resistoberfläche, die mit einer strukturierten leitfähigen Schicht versehen ist. Die Strukturierung wurde nach dem ersten Verfahren durch Kunststoffabformung und mechanische Bearbeitung vorgenommen. Die freiliegende Polymeroberfläche (dunkel) zwischen den voneinander isolierten leitfähigen Bereichen (hell) bildet eine Wabennetzstruktur. Die Abstände zwischen den Wabenprismen aus Gold betragen $4\ \mu\text{m}$, die Schlüsselweite ist $20\ \mu\text{m}$.

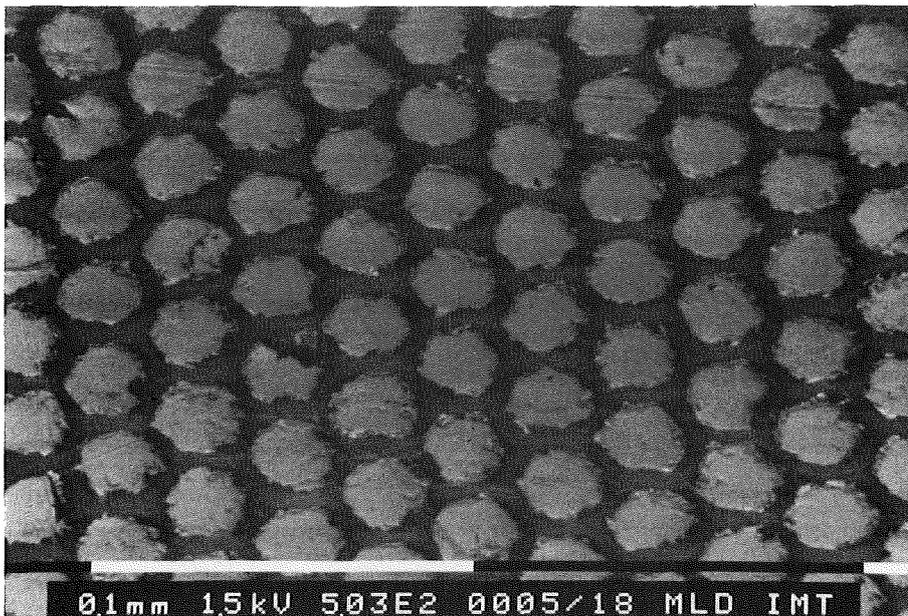


Abb. 19 REM-Aufnahme einer Resistoberfläche mit vorstrukturierter leitfähiger Goldschicht. Der Abstand zwischen den leitfähigen Inseln (hell) beträgt $4\ \mu\text{m}$, die leitfähigen wabenförmigen Bereiche haben eine Schlüsselweite von $20\ \mu\text{m}$.

Abb. 20 zeigt ebenfalls Ausschnitte einer Resistoberfläche mit leitfähigen Bereichen. Die Strukturierung dieser Probe erfolgte nach dem zweiten Verfahren, indem zunächst eine Ätzmaske aus Fotolack erzeugt wurde. Die offenliegenden Bereiche der Goldschicht wurden im Argon-Plasma abgesputtert. Der Abstand zwischen den einzelnen leitfähigen Zonen beträgt $3\ \mu\text{m}$, die Stegbreite der Goldstege beträgt ebenfalls $3\ \mu\text{m}$ bei einer Kantenlänge der Quadrate von $25\ \mu\text{m}$.

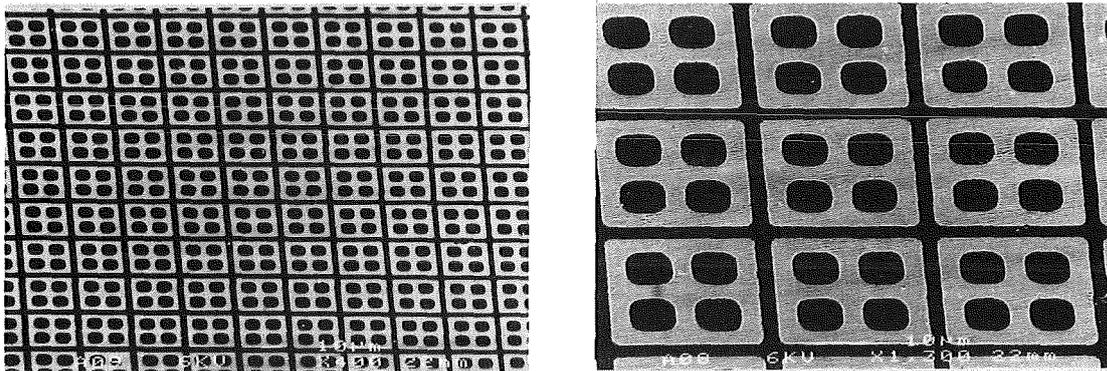


Abb. 20 REM-Aufnahmen einer Resistoberfläche mit vorstrukturierter leitfähiger Goldschicht. Der Abstand zwischen den leitfähigen Inseln (hell) beträgt $3\ \mu\text{m}$, die leitfähigen Stege innerhalb der Quadrate mit $20\ \mu\text{m}$ Kantenlänge sind ebenfalls $3\ \mu\text{m}$ breit.
links: 400-fache Vergrößerung
rechts: 1300-fache Vergrößerung

Durch die Wahl geeigneter Geometrien von leitfähigen Bereichen und nichtleitenden Zwischenräumen läßt sich das seitliche Überwachsen praktisch beliebig steuern. Die leitfähigen Bereiche können z.B. auch an spezielle Designs angepaßt werden. Aus den geometrischen Verhältnissen der leitfähigen Bereiche und deren Zwischenräume läßt sich die Geschwindigkeit des seitlichen Überwachsens bestimmen. Bei ebenen Resistoberflächen, die mit einer strukturierten leitfähigen Schicht versehen sind, die aus regelmäßig angeordneten, gleichmäßigen Strukturgeometrien (charakteristischer Inseldurchmesser D , Abstand der Inseln d) besteht, ergibt sich eine Erhöhung der Geschwindigkeit des seitlichen Fortschreitens der galvanischen Wachstumsfronten um den Faktor $(D+d)/d$ gegenüber einer vollständig nichtleitenden Resistoberfläche.

Anhand von zwei Proben mit gleichmäßig verteilten, leitfähigen Inseln auf der Resistoberfläche wurde das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten von Seiten- zu Höhenwachstum bestimmt. Dazu wurde zusätzlich eine Kontaktfläche auf die so vorstrukturierten Resistflächen gesputtert. Die Proben wurden an der Kontaktfläche elektrisch kontaktiert und in einem Nickelsulfamatelektrolyten bei

einer Anfangsstromdichte von 1 A/dm^2 galvanisiert. Dabei findet, ausgehend von der Kontaktfläche, sowohl Höhen- als auch Seitenwachstum statt. Die Geschwindigkeit des Seitenwachstums ist größer als die des Höhenwachstums, da die einzelnen leitfähigen Inseln nacheinander durch die fortschreitende galvanische Wachstumsfront elektrisch kontaktiert werden und sofort auf der gesamten Fläche der jeweils kontaktierten Insel galvanisch Metall abgeschieden wird. Das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten wurde an mehreren Stellen jeder Probe ermittelt, indem die galvanisch überwachsene Strecke über den leitfähigen Bereichen und die Galvanikhöhe über der Kontaktstelle vermessen und deren Quotient bestimmt wurde. Die Mittelwerte und Streuungen dieses Verhältnisses der Wachstumsgeschwindigkeiten beider Proben lagen bei annähernd gleichen Werten von $4,90 \pm 0,59$ bzw. $5,12 \pm 0,78$. Außerdem stimmen sie mit dem theoretischen Wert von 5,3 gut überein, der aufgrund der geometrischen Verhältnisse der leitfähigen Oberflächenstruktur erwartet wurde.

Abb. 21 zeigt REM-Aufnahmen solcher galvanisch abgeschiedener Nickelschichten auf der Resistoberfläche mit strukturierter leitfähiger Beschichtung. Man erkennt, wie die galvanischen Wachstumsfronten von rechts nach links wachsend über der leitfähigen Beschichtung extrem flach auslaufen, während sie im Randbereich, der keine leitfähige Schicht aufweist, einen großen Winkel zur Resistoberfläche bilden. Bei hoher Vergrößerung ist gut zu erkennen, wie die galvanische Wachstumsfront eine leitfähige Insel nach der anderen elektrisch kontaktiert und der galvanische Niederschlag aufwächst.

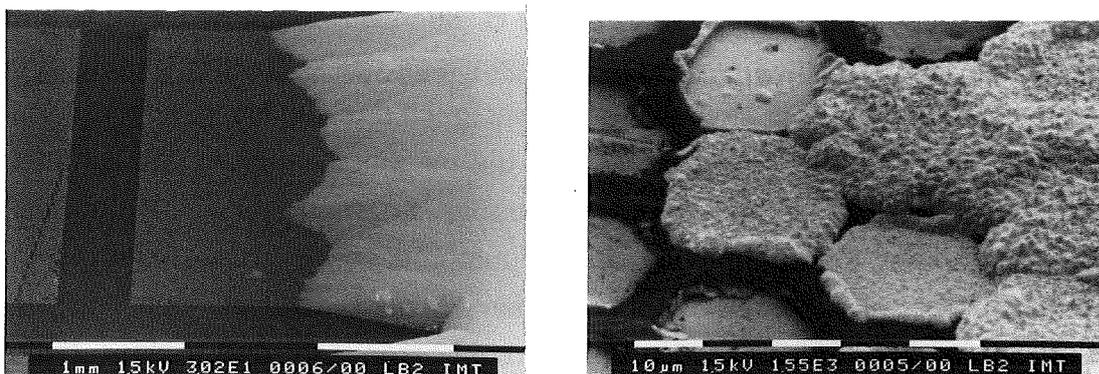


Abb. 21 REM-Aufnahmen einer Resistoberfläche mit vorstrukturierter leitfähiger Goldschicht, die ausgehend von einem Galvanikkontakt (rechte Seite der Bilder) mit einer galvanischen Nickelabscheidung bedeckt wird. Die Wachstumsfront verläuft sehr flach, da die Inseln nacheinander kontaktiert werden.

Mit der Möglichkeit zur Herstellung strukturierter leitfähiger Oberflächenbeschichtungen ist eine wichtige Voraussetzung geschaffen, die eingangs beschriebenen Fehlstellen in Formeinsätzen zu vermeiden, welche während des Zusammenwachsens galvanischer Wachstumsfronten entstehen können.

Zusätzlich wurde nachgewiesen, daß solche mit einer strukturierten leitfähigen Beschichtung versehenen Resistschichten durch Kunststoffabformung und Röntgentiefenlithografie strukturiert werden können. Abb. 22 zeigt eine REM-Aufnahme einer solchen Resistschicht, die durch Vakuumwarmumformen mit einem einstufigen Abformwerkzeug vorstrukturiert wurde. Die leitfähigen Bereiche befinden sich im wesentlichen im Mikrostrukturgrund, wobei ihre Abstände gegenüber dem Zustand vor der Kunststoffabformung nahezu unverändert bleiben. Entlang der Strukturwände finden sich nur wenige leitfähige Bereiche, die nicht zusammenhängen und deren Dichte in Fließrichtung des Formstoffs, also zum Kopf der Mikrostruktur hin, abnimmt. Damit ist gewährleistet, daß die Geschwindigkeit des seitlichen galvanischen Überwachsens der Resistfläche im Mikrostrukturgrund in guter Näherung der einer ebenen Resistfläche mit strukturierten leitfähigen Bereichen entspricht, während das galvanische Höhenwachstum entlang der Strukturwände kaum schneller erfolgt, da die wenigen dort vorhandenen leitfähigen Bereiche weit auseinandergezogen sind.

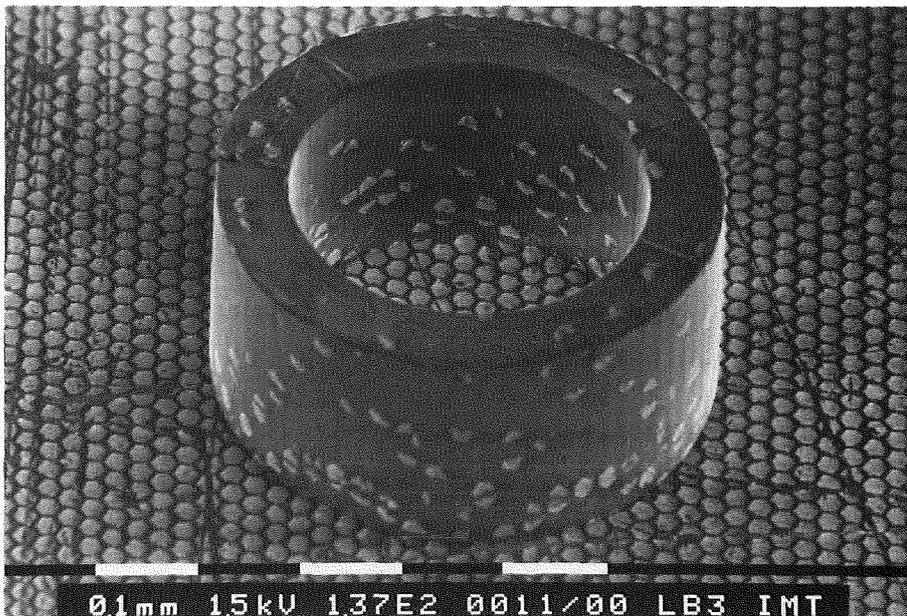


Abb. 22 REM-Aufnahme einer Resistoberfläche mit vorstrukturierter leitfähiger Goldschicht, die durch Abformung zu einer einstufigen Struktur vorstrukturiert wurde. Die leitfähigen Bereiche befinden sich hauptsächlich im Strukturgrund, während die Strukturwände nahezu keine leitfähigen Zonen aufweisen.

Mit größer werdenden Mikrostrukturgeometrien, d.h. mit abnehmendem Aspektverhältnis, tritt auch im Mikrostrukturgrund entlang der Strukturkanten eine Zone auf, innerhalb der die Abstände zwischen den leitfähigen Bereichen zunehmen. Entsprechend sind dann auch mehr leitfähige Bereiche an den Strukturwänden zu finden.

Durch justierte Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung durch eine passende Röntgenmaske kann ein so durch Kunststoffabformung vorstrukturierter Resist mit strukturierter leitfähiger Oberfläche mit der zweiten Stufe versehen werden. Die eingangs beschriebenen Fehlstellen, welche während des Übergalvanisierens entstehen, werden durch die strukturierte leitfähige Beschichtung vermieden.

Darüber hinaus weisen leitfähige, strukturierte Oberflächenbeschichtungen eine Reihe weiterer Vorteile auf. So ist die Flächenzunahme während des seitlichen galvanischen Überwachsens von Resistoberflächen im allgemeinen mit einer Abnahme der Stromdichte und dadurch mit sich ändernden Eigenspannungen der galvanischen Abscheidung verknüpft [Dett63, Fisc54]. Durch die Wahl einer geeigneten Geometrie der leitfähigen Bereiche läßt sich diese Flächenzunahme besser prognostizieren, so daß eine Kompensation möglich ist. Gleichzeitig werden insbesondere bei größeren galvanisch zu überwachsenden Resistoberflächen große Höhenunterschiede der galvanischen Schicht vermieden. Die galvanische Abscheidung erfolgt über den leitfähig beschichteten Resistoberflächen hauptsächlich in der senkrechten Hauptwachstumsrichtung, da nur die schmalen Abstände zwischen den leitfähigen Bereichen durch seitliches galvanisches Wachstum überdeckt werden müssen, so daß sich ein gleichmäßigeres Gefüge ausbildet.

Resistoberflächen mit strukturierter leitfähiger Oberflächenbeschichtung ermöglichen neben den Verbesserungen bei der Herstellung von LIGA-Abformwerkzeugen weitere Anwendungen.

Durch die Wahl geeigneter Geometrien für die leitfähigen Bereiche können direkt Mikrostrukturen gefertigt werden, die z.B. als Brücken ausgebildet sein können. Dazu wird die Resistoberfläche nicht vollständig mit der galvanischen Abscheidung überdeckt.

Die Fließvorgänge beim Abformen von Mikrostrukturen durch Vakuumwärmumformen, insbesondere im wandnahen Bereich, können erforscht und besser verstanden werden. Dies wird bereits aus Abb. 22 deutlich. Zwischen den

leitfähigen Bereichen treten durch das Umformen Verschiebungen auf, die ausgewertet werden können.

2.2.5 Kompensation von Lageabweichungen

Zur Erzeugung zweistufiger Resiststrukturen wird eine zunächst ebene Resistschicht, die mit einer leitfähigen Oberflächenbeschichtung versehen sein kann, durch Abformung so vorstrukturiert, daß der Resist die Strukturen der oberen Stufe als Oberflächenstruktur erhält. Anschließend wird die vorstrukturierte Resistschicht durch eine Maske, welche die Strukturen der zweiten Ebene enthält, justiert mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Daher müssen die Röntgenmaske und der vorstrukturierte Resist sehr genau zusammenpassen.

Allerdings treten im Verlauf des Fertigungsprozesses bis zum fertigen, vorstrukturierten Resist der ersten Ebene sowie bis zur fertigen Röntgenmaske für die zweite Ebene prozeßbedingt Lageabweichungen der Strukturen zueinander auf, die einen lateralen Versatz der Strukturen der zweiten Stufe zu denen der ersten Stufe bewirken. Diese Lageabweichungen können, sofern sie bekannt sind, als Maßvorhalt bereits beim Design berücksichtigt und somit kompensiert werden. Bisher liegen jedoch über die im Prozeßverlauf auftretenden Lageabweichungen nur wenig Kenntnisse vor [Albe89, Heid91].

Besonders wichtig ist die Kenntnis der Lageabweichungen, die zwischen dem CAD-Design und dem durch Abformung vorstrukturierten Resist der ersten Stufe sowie zwischen dem CAD-Design und der Röntgenmaske der zweiten Stufe auftreten, da gerade diese kompensiert werden müssen. Sind darüber hinaus die Abweichungen zwischen den wesentlichen Teilschritten des Fertigungsprozesses bekannt, so sind Rückschlüsse auf den Einfluß einzelner Prozeßschritte möglich.

Daher wurden begleitend zur Fertigung von gestuften Abformwerkzeugen die Lageabweichungen im Prozeßverlauf untersucht. Hierzu wurden bereits im CAD-Design gleichmäßig über die Designfläche verteilte Meßmarker vorgesehen, deren Lage nach den einzelnen Prozeßschritten bei konstanter Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit mit einem Meßmikroskop (Ergoplan, Fa. Leitz) vermessen wurde. Damit die Ergebnisse nicht durch überlagerte Störeffekte, wie stark unterschiedliche Bedeckungsgrade oder eine asymmetrische Verteilung von Strukturen oder Meßmarken, beeinflußt werden, wurde ein symmetrisch aufgebautes CAD-Design mit identischen Mikrostrukturen gewählt.

Aus dem Vergleich der Positionen der Meßmarker mit den Sollkoordinaten (z.B. den CAD-Designdaten) wurden die Verschiebungsvektoren der Lageabweichungen bestimmt. Dazu wurde eine Software [Heid91] eingesetzt, die innerhalb dieser Arbeit erweitert wurde. Damit können Lagekoordinaten von Meßmarken, die in einem beliebigen Koordinatensystem bestimmt wurden, in ein Bezugskordinatensystem transformiert werden, das durch das Koordinatensystem der Solldaten vorgegeben ist. Die Transformation wird dabei so vorgenommen, daß die Summe der mittleren quadratischen Abweichungen zwischen Meß- und Solldaten minimiert wird. Die nach durchgeführter Transformation erhaltenen Verschiebungsvektoren geben die Lageabweichungen an. Dieses Verfahren gibt die tatsächliche Verschiebung umso besser an, je mehr Meßmarker zur Auswertung herangezogen werden, da dann zufällige Meßfehler weniger stark Einfluß nehmen. Gleichzeitig setzt es voraus, daß die Verschiebungen zufällig sind. Daraus könnte gefolgert werden, daß diese Vorgehensweise ungeeignet ist, da zufällige Verschiebungen nicht kompensiert werden können. Die Methode liefert jedoch sehr gute Ergebnisse, solange die erwarteten Verschiebungen systematisch sind und dabei eine Symmetrie bezüglich der Designmittelachsen aufweisen. Demzufolge müssen die Meßmarker gleichmäßig verteilt und vollständig symmetrisch zur Designmitte angeordnet sein, so daß keine lokalen Anhäufungen von Meßmarkern auftreten und dadurch eine Verzerrung des Ergebnisses bewirken können. Lokale und gleichzeitig asymmetrische Verschiebungen verursachen stets eine solche Verzerrung, indem sie eine unerwünschte Gewichtung bei der Koordinatentransformation bewirken. Wird dennoch ein asymmetrischer Effekt erkannt, so kann die Auswertegenauigkeit dadurch verbessert werden, daß weniger Meßmarken, z.B. lediglich zwei symmetrisch angeordnete Justierkreuze, zur Koordinatentransformation herangezogen werden. Meßfehler wirken sich dann jedoch stärker auf das Ergebnis der Transformation aus. Da im Anwendungsfall keine asymmetrischen Effekte erwartet werden müssen, weil ein symmetrisch aufgebautes Design gewählt wurde und alle im Prozeßverlauf vorkommenden Probengeometrien im wesentlichen symmetrisch zu den Mittelachsen sind, ist diese Vorgehensweise sinnvoll.

Damit können die Verschiebungsvektoren der Lageabweichungen der Meßmarker ermittelt werden. Eine Kompensation der Lageabweichungen anhand von Verschiebungsvektoren ist jedoch sehr aufwendig, da die Lagekoordinaten für jede einzelne Struktur des Designs separat bestimmt und im CAD-Design berücksichtigt werden müssen. In der praktischen Anwendung sehr einfach umsetzbar ist ein Kompensationsverfahren, bei dem ein gemeinsamer

Skalierungsfaktor für alle Lagekoordinaten des Designs angegeben wird. Daher wurde aus den Verschiebungsvektoren eine mittlere relative Lageabweichung ermittelt, welche der auf den Abstand zur Designmitte bezogenen (absoluten) Lageabweichung entspricht. Dazu wurden die Verschiebungen gegen die Lage der Struktur zum Mittelpunkt des Designs aufgetragen und eine Regressionsgerade durch den Designmittelpunkt bestimmt. Die Steigung der Regressionsgerade liefert den Wert der mittleren relativen Lageabweichung, die mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten vergleichbar und daher besonders anschaulich ist. Da die Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der Regressionsgeraden (Residuen) die bei Anwendung dieser Kompensationsmethode auftretenden Fehler angeben, wurde zusätzlich der Mittelwert der Beträge der Residuen bestimmt.

Sind die absoluten und mittleren relativen Lageabweichungen bekannt, können sie im CAD-Design als Vorhalt berücksichtigt werden. Generell ist es sinnvoll, die zu erwartenden Lageabweichungen bereits im voraus im jeweiligen CAD-Design zu kompensieren.

Abb. 23 zeigt schematisch die Vorgehensweise zur Kompensation der Lageabweichungen.

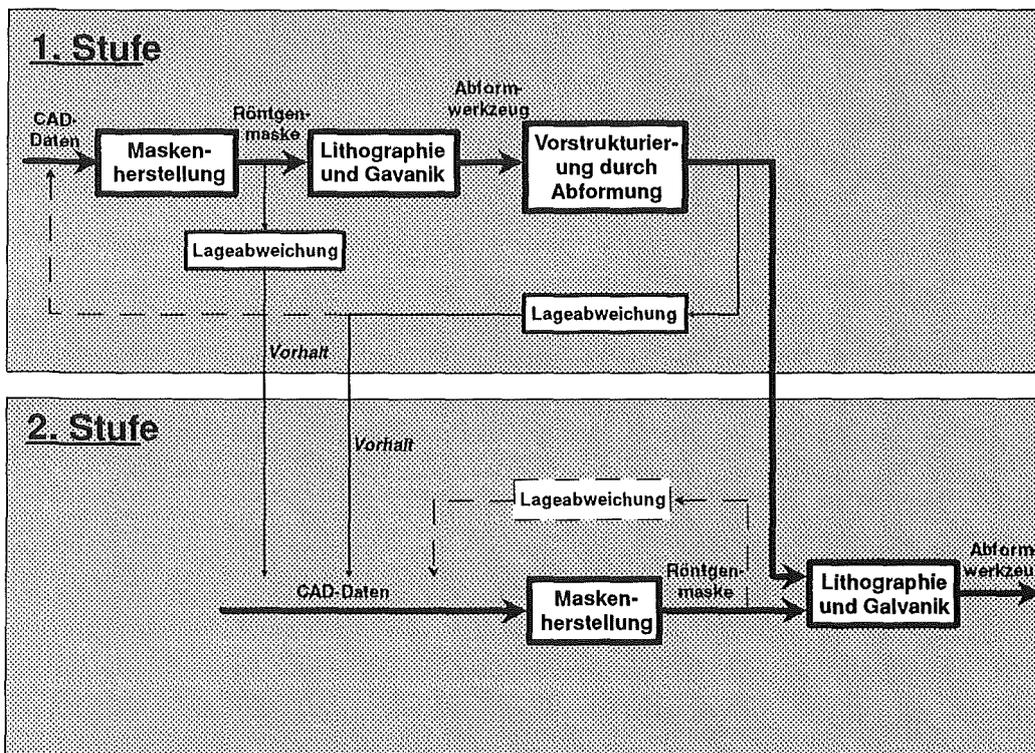


Abb. 23 Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Kompensation von Lageabweichungen.

Ausgehend vom CAD-Design der einstufigen Strukturen wurden die Röntgenmaske und das Abformwerkzeug gefertigt. Damit wurden durch Vakuumwärmumformen einstufige Resiststrukturen erzeugt. Zwischen dem vorstrukturierten Resist und dem CAD-Design der ersten Stufe treten Lageabweichungen auf. Da diese erst nach dem Fertigungsprozeß bestimmt werden können, wurden sie nicht bereits beim CAD-Design der ersten Stufe sondern erst bei der zweiten Stufe kompensiert. Außerdem treten während der Fertigung der Röntgenmaske der zweiten Stufe Lageabweichungen auf, die kompensiert werden müssen, aber zunächst ebenfalls unbekannt sind. Daher wurden die Lageabweichungen zwischen der Röntgenmaske der ersten Stufe und den entsprechenden CAD-Daten ermittelt und zur Kompensation im CAD-Design der zweiten Stufe eingesetzt.

Abb. 24 zeigt exemplarisch eine Vektordarstellung der Lageabweichungen zwischen einem durch Abformung vorstrukturierten Resist und dem CAD-Design der ersten Stufe. Der Rahmen um die Quadrate, welche die Positionen der ausgewerteten Meßmarken im CAD-Design kennzeichnen, gibt die Begrenzungen des LIGA-Designfensters ($20 \times 60 \text{ mm}^2$) wieder. Von den Meßmarken gehen die gemessenen Verschiebungsvektoren aus, deren Längen gegenüber dem Zeichnungsmaßstab um den Faktor 400 vergrößert dargestellt sind.

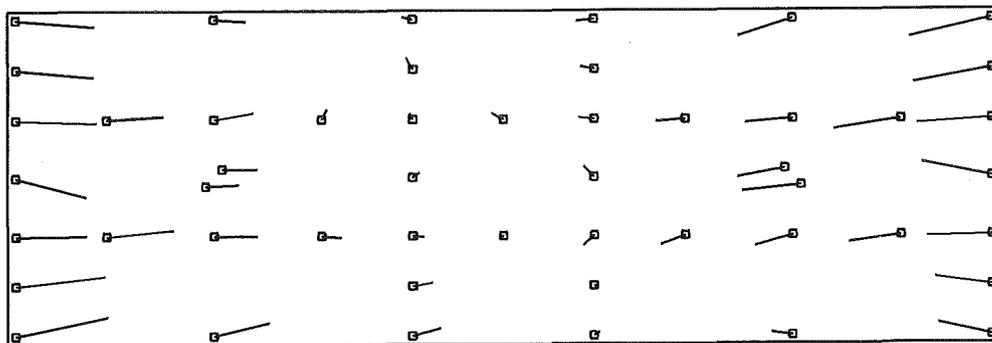


Abb. 24 Vektordarstellung der gemessenen Lageabweichungen zwischen Strukturen des durch Kunststoffabformung vorstrukturierten Resists vom CAD-Design. Die Verschiebungsvektoren sind vergrößert dargestellt.

Der durch Abformung vorstrukturierte Resist ist gegenüber dem CAD-Design kleiner. Die Beträge der Lageabweichungen nehmen tendenziell von der Mitte zum Rand des Designfensters auf bis zu ca. $19 \mu\text{m}$ zu. Die Verschiebungsvektoren sind im wesentlichen zum Mittelpunkt des Designfensters hin orientiert.

Es gibt folglich eine Systematik, die für eine Kompensation ausgenutzt werden kann.

Eine Vektordarstellung ist zwar zunächst sehr anschaulich und es lassen sich Tendenzen ablesen, für quantitative Analysen eignet sich eine Isolinien-darstellung jedoch besser. In Abb. 25 sind daher Linien gleichen Betrags der x-Komponente der Verschiebungsvektoren, d.h. der Vektorkomponente, die in die Richtung der langen Seite des Designfeldes weist, im Designfeld aufgetragen.

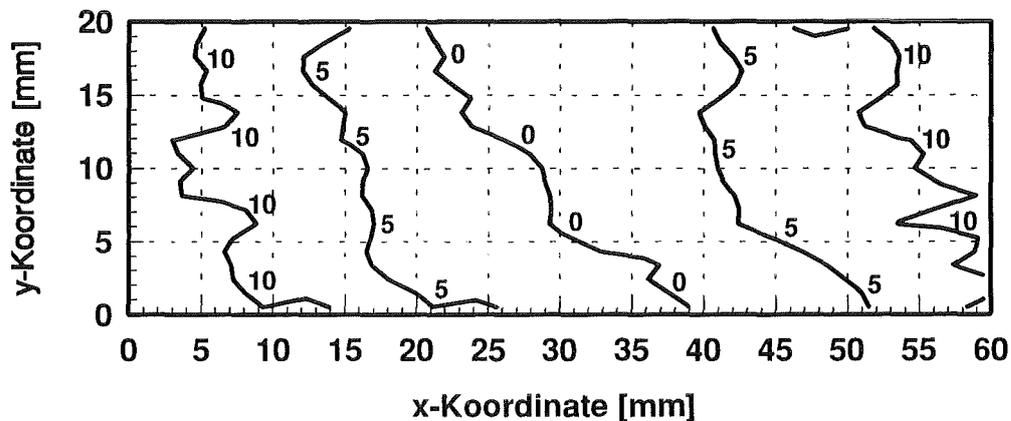


Abb. 25 Isoliniendarstellung der Beträge (Werte in μm) der Verschiebungsvektorkomponenten aus Abb. 24 in Längsrichtung (x) in Abhängigkeit von der Lage der Meßmarken im Designfeld ($20 \times 60 \text{ mm}^2$).

Die Beträge der Vektorkomponenten in x -Richtung nehmen, wie bereits in der Vektorgrafik (Abb. 24) zu erkennen ist, von der Mitte des Designfeldes zum Rand hin zu. Die Isolinien verlaufen annähernd parallel und liegen äquidistant. Die y -Koordinate der Meßmarke hat dabei keinen wesentlichen Einfluß auf den Betrag der x -Komponente des Verschiebungsvektors. Der gegenüber der Senkrechten gekippte Verlauf der Isolinien ist eher auf die Problematik der Auswertung der Meßdaten zurückzuführen als auf eine Abhängigkeit von der y -Koordinate. Weiterhin kann eine Symmetrie zur Designmitte festgestellt werden. Damit liegt näherungsweise eine lineare Abhängigkeit zwischen den x -Komponenten der Lagekoordinaten und der zugehörigen Verschiebungsvektoren vor. Eine solche lineare Abhängigkeit kann sehr leicht kompensiert werden, indem das CAD-Design durch einen Skalierungsfaktor korrigiert wird.

Eine eindeutige Abhängigkeit des Betrages der y -Komponente des Verschiebungsvektors von der Lagekoordinate ist aus der Isoliniengrafik (nicht dargestellt) nicht zu erkennen. Die Beträge der Vektorkomponenten in y -Richtung

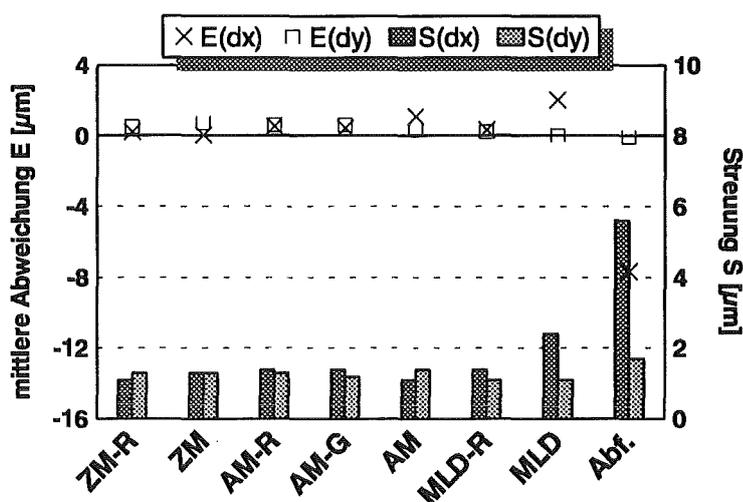
sind jedoch mit bis zu ca. 4 μm im Vergleich zur x-Komponente (max. ca. 19 μm) vergleichsweise klein und liegen im wesentlichen im Bereich der Meßgenauigkeit (1 - 2 μm). Generell zeigt sich aber auch bei den y-Komponenten der Verschiebungsvektoren eine Symmetrie zur Designmitte.

Da signifikante Lageabweichungen zwischen vorstrukturiertem Resist und CAD-Design auftreten, die kompensiert werden müssen, wurden auch die Lageabweichungen nach den wichtigsten Zwischenschritten im Verlauf des Fertigungsprozesses vom CAD-Design bis zum vorstrukturierten Resist untersucht. Im einzelnen waren dies:

- Resiststruktur der Zwischenmaske (Elektronenstrahlschreiber, direkt geschrieben) (ZM-R)
- Absorberstrukturen der fertigen Zwischenmaske (ZM)
- Resiststruktur der Arbeitsmaske (AM-R)
- Absorberstrukturen der Arbeitsmaske (AM-G)
- Absorberstrukturen der fertigen Arbeitsmaske nach dem Freiätzen (AM)
- Resiststruktur des Abformwerkzeugs (MLD-R)
- Formnest des Abformwerkzeugs (MLD)
- mit dem Abformwerkzeug vorstrukturierte Resiststruktur (Abf.)

In dieser Arbeit wurden nur Zwischenmasken eingesetzt, die mit einem Elektronenstrahlschreiber direkt auf ein Maskensubstrat mit freitragender Trägerfolie geschrieben wurden [Heid91]. Von diesen ist bekannt, daß nur sehr geringe Lageabweichungen auftreten [Heid91]. Andere Techniken zur Zwischenmaskenherstellung führen bereits in diesem Prozeßschritt zu größeren Lageabweichungen [Heid91].

Abb. 26 zeigt in einer Übersicht die Mittelwerte und Streuungen der Lageabweichungen nach diesen Zwischenschritten gegenüber dem CAD-Design. Die angegebenen Werte sind jeweils aus den Mittelwerten und Streuungen mehrerer gleich behandelter Proben gemittelt. Die Ergebnisse der gleich behandelten Proben unterschieden sich dabei kaum. Bei der Bestimmung von mittlerer Lageabweichung und Streuung wurden die Richtungen der einzelnen Verschiebungsvektoren mit berücksichtigt. Dazu wurde ein negatives Vorzeichen vereinbart, sofern die jeweilige Vektorkomponente zur entsprechenden Designmittelachse gerichtet ist, d.h. eine Schrumpfung der Probe bewirkt. Im Fall einer Dehnung wurde dementsprechend ein positives Vorzeichen angesetzt.



	E(dx) [µm]	E(dy) [µm]	S(dx) [µm]	S(dy) [µm]
Zwischenmaske - Resist (ZM-R)	0,2	0,5	1,1	1,3
Zwischenmaske (ZM)	0	0,7	1,3	1,3
Arbeitsmaske - Resist (AM-R)	0,5	0,6	1,4	1,3
Arbeitsmaske - galvanisiert (AM-G)	0,4	0,6	1,4	1,2
Arbeitsmaske (AM)	1,05	0,3	1,1	1,4
Abformwerkzeug - Resist (MLD-R)	0,3	0,2	1,4	1,1
Abformwerkzeug (MLD)	2	0	2,4	1,1
vorstrukturierter Resist (Abf.)	-7,7	-0,1	5,6	1,7

Abb. 26 Meßwerte der mittleren Lageabweichungen und der Streuungen in den wichtigsten Prozessschritten bezogen auf die CAD-Daten (Nulllinie).

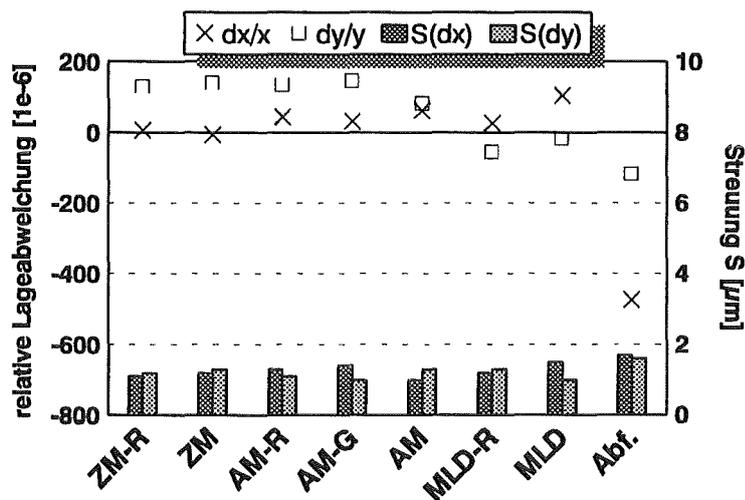
Die Auswertegenauigkeit bei der hier eingesetzten Meßmethode kann über die Ergebnisse der Streuungen bei der Zwischenmaskenherstellung abgeschätzt werden. Danach liegt die Auswertegenauigkeit bei ca. 1,3 µm.

Die mittleren Lageabweichungen in y-Richtung E(dy) liegen in allen Prozessschritten unterhalb von 1 µm, gleichzeitig sind die Streuungen S(dy) stets klein und nehmen erst beim vorstrukturierten Resist deutlicher zu. Insgesamt aber sind die Lageabweichungen in y-Richtung so gering, daß eine Kompensation nicht zwingend erforderlich ist.

Die mittleren Lageabweichungen E(dx) und Streuungen S(dx) in x-Richtung sind zunächst ebenfalls klein. Erst beim fertiggestellten Abformwerkzeug treten signifikante Lageabweichungen auf. Hier wurden mittlere Lageabweichungen von +2 µm bei einer Streuung von 2,4 µm gemessen. Deutlich größer sind die mittleren Lageabweichungen der Meßmarken des vorstrukturierten Resists mit -7,7 µm bei einer Streuung von 5,6 µm. Die deutlich größeren Streuungen beim

Abformwerkzeug und beim vorstrukturierten Resist sind nicht auf größere zufällige Schwankungen, sondern auf eine Systematik zurückzuführen. Dies wird aus der Isoliniendarstellung für den vorstrukturierten Resist (Abb. 25) deutlich. Die Lageabweichungen nehmen systematisch von der Probenmitte nach außen zu.

Analog zu Abb. 26 zeigt Abb. 27 eine Übersicht der relativen, d.h. auf ihre Abstandskordinaten zum Designmittelpunkt bezogenen, Lageabweichungen. Die mittlere relative Lageabweichung wurde ermittelt, indem die einzelnen Lageabweichungen über ihren Lagekoordinaten aufgetragen wurden und eine Regressionsgerade durch die Meßpunkte und den Probenmittelpunkt gelegt wurde. Die Steigung der Regressionsgerade liefert den Wert der mittleren relativen Lageabweichung. Zusätzlich ist die Streuung der Abweichungen von der Regressionsgeraden angegeben. Die Vorzeichenkonvention entspricht der der Lageabweichungen.



	dx/x [1e-6]	dy/y [1e-6]	$S(dx)$ [µm]	$S(dy)$ [µm]
Zwischenmaske - Resist (ZM-R)	5	130	1,1	1,2
Zwischenmaske (ZM)	-8	141	1,2	1,3
Arbeitsmaske - Resist (AM-R)	43	134	1,3	1,1
Arbeitsmaske - galvanisiert (AM-G)	29	146	1,4	1
Arbeitsmaske (AM)	61	83	1	1,3
Abformwerkzeug - Resist (MLD-R)	25	-56	1,2	1,3
Abformwerkzeug (MLD)	103	-18	1,5	1
vorstrukturierter Resist (Abf.)	-476	-118	1,7	1,6

Abb. 27 Meßwerte der mittleren relativen (auf den Probenmittelpunkt bezogenen) Lageabweichungen und der Streuungen in den wichtigsten Prozessschritten.

Zunächst sollen die Streuungen der mittleren Lageabweichungen (Abb. 26) und der mittleren relativen Lageabweichungen (Abb. 27) in den einzelnen Prozeßschritten verglichen werden. Die Streuungen der Lageabweichungen in y-Richtung unterscheiden sich nach allen Prozeßschritten kaum und liegen in der Größenordnung des Meßfehlers. Im allgemeinen sind die Streuungen bei den relativen Lageabweichungen dennoch etwas geringer. Die mittleren relativen Lageabweichungen beschreiben daher die gemessenen Lageabweichungen besser. Die gleiche Tendenz ist in x-Richtung noch deutlicher zu erkennen. Besonders beim Abformwerkzeug und beim vorstrukturierten Resist werden die Streuungen wesentlich kleiner, wenn eine mittlere relative Lageabweichung ausgewertet wird. Die Streuungen liegen dadurch ebenfalls im Bereich des Meßfehlers. Damit lassen sich die tatsächlichen Lageabweichungen aus der mittleren relativen Lageabweichung und den Lagekoordinaten des jeweiligen Punktes zur Probenmitte mit guter Genauigkeit annähern, so daß eine Kompensation der Lageabweichungen möglich ist. Im CAD-Design kann dazu ein Skalierungsfaktor vorgegeben werden, in dem die mittlere relative Lageabweichung berücksichtigt ist.

Im weiteren werden die mittleren relativen Lageabweichungen anhand der Werte in x-Richtung diskutiert. Die Werte für die y-Richtung zeigen die gleiche Tendenz unterscheiden sich nach den einzelnen Prozeßschritten aber weniger stark und sind weniger genau, da in y-Richtung der Abstand der Meßpunkte vom Probenmittelpunkt geringer ist und die Steigung der Regressionsgerade bei gleicher Punktezahl und großer Streuung der Meßpunkte in dem schmaleren Wertebereich der y-Koordinate bestimmt wird.

Wie die absoluten Lageabweichungen sind auch die relativen Lageabweichungen bis zur Resiststruktur des Abformwerkzeugs klein. Die Röntgenarbeitsmasken, deren Lageabweichungen kompensiert werden müssen, weisen im Mittel eine relative Lageabweichung von $+0,061 \mu\text{m}/\text{mm}$ auf. Dies entspricht einer Vergrößerung der Länge des Designfensters (60 mm) um $3,7 \mu\text{m}$.

Erste größere Änderungen in den mittleren relativen Lageabweichungen zwischen zwei Zwischenprodukten werden nach der Galvanoformung der Resiststruktur des Abformwerkzeugs ($+0,025 \mu\text{m}/\text{mm}$) zum Abformwerkzeug ($+0,103 \mu\text{m}/\text{mm}$) beobachtet. Dieser Unterschied von $+0,078 \mu\text{m}/\text{mm}$ läßt sich im wesentlichen auf die thermischen Prozesse und die damit verbundenen Längenänderungen während der Herstellung des Abformwerkzeugs zurückführen. Bei der Galvanoformung zum Abformwerkzeug wird Nickel zwischen den Resiststrukturen auf

einem Kupfersubstrat bei einer Temperatur von 52 °C galvanisch abgeschieden. Damit erfolgt die galvanische Abscheidung des Nickel auf einem entsprechend der Temperaturdifferenz zur Raumtemperatur (20 °C) und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer (ca. 0,0168 $\mu\text{m}/\text{mmK}$ [Beit87]) um 0,538 $\mu\text{m}/\text{mm}$ gelängten Substrat. Nach der Galvanoformung in einem Nickel-sulfamatelektrolyten wird das Abformwerkzeug zunächst mechanisch bearbeitet und dann bei Raumtemperatur vom Substrat getrennt. Dabei kommt es entsprechend dem geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Nickels (0,0129 $\mu\text{m}/\text{mmK}$ [Feit93]) zu einer Verkürzung des Abformwerkzeugs um 0,413 $\mu\text{m}/\text{mm}$ gegenüber dem gelängten Substrat. Damit ergibt sich theoretisch ein gegenüber der Resiststruktur um +0,125 $\mu\text{m}/\text{mm}$ gelängtes Abformwerkzeug. Dieser Wert stimmt gut mit der beobachteten Vergrößerung der Abformwerkzeuge überein. Die verbleibende Abweichung zum theoretischen Wert kann durch Eigenspannungen erklärt werden, die im Verlauf der Galvanoformung entstehen [Hars88] und beim Abtrennen des galvanisierten Abformwerkzeugs vom Substrat teilweise zu Verformungen führen [Müll92, Troe93].

Die Vorstrukturierung eines Resists durch Vakuumwarmumformen im nächsten Prozeßschritt ist noch stärker von thermischen Einflüssen geprägt. Das Abformwerkzeug aus Nickel und das Substrat mit der aufpolymerisierten Resistschicht werden auf die Umformtemperatur aufgeheizt, die über dem Glasübergangspunkt des PMMA liegt. Dabei dehnen sich das Abformwerkzeug aus Nickel sowie die Resistschicht und das Substrat gemäß ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus. Die Längenänderung in der Resistschicht wird dabei aufgrund ihrer im Vergleich zum Substrat geringen Dicke und Steifigkeit durch die des Substrates aus Kupfer bestimmt. In diesem gedehnten Zustand findet der Umformvorgang statt, indem das Abformwerkzeug in die Resistschicht eingedrückt wird. Anschließend werden Werkzeug und Substrat bei geschlossener Form auf die Entformtemperatur abgekühlt, die unter der Glasübergangstemperatur des PMMA liegt. Während der Abkühlung entstehen zunächst keine Spannungen, da der Resist oberhalb der Glasübergangstemperatur noch viskos ist und keine nennenswerten Kräfte übertragen kann. Erst die weitere Abkühlung unter den Glasübergangspunkt führt wegen der unterschiedlichen Dehnungen von Substrat, Resistmaterial und Abformwerkzeug zu Spannungen in der Resistschicht. Beim Entformen werden diese Spannungen, soweit sie vom Abformwerkzeug verursacht sind, frei und führen zu Dehnungen in der Resistschicht. Die Längenänderung während der weiteren Abkühlung auf Raumtemperatur wird schließlich durch die thermische Dehnung des Substrates bestimmt. Somit kann die gesamte thermisch bedingte Dehnung abgeschätzt

werden. Sie ergibt sich unter der Annahme, daß unterhalb der Glasübergangstemperatur lediglich elastische Deformationen auftreten, als Produkt aus der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat ($0,0168 \mu\text{m}/\text{mmK}$) und Abformwerkzeug ($0,0129 \mu\text{m}/\text{mmK}$) mit der Temperaturdifferenz zwischen Glasübergangspunkt des Resistmaterials (ca. $120 \text{ }^\circ\text{C}$) und Raumtemperatur ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) zu $-0,390 \mu\text{m}/\text{mm}$, d.h. es ist eine gegenüber dem Abformwerkzeug in diesem Verhältnis kleinere Resiststruktur zu erwarten. Dies stimmt im wesentlichen mit den gemessenen relativen Lageabweichungen von $-0,579 \mu\text{m}/\text{mm}$ zwischen Abformwerkzeug und vorstrukturiertem Resist überein. Die verbleibenden Unterschiede sind zumindest teilweise darauf zurückzuführen, daß die thermische Dehnung der Resistschicht in der Abschätzung nicht berücksichtigt wurde. Gerade bei dickeren Resistschichten ergeben sich dadurch besonders an der Resistoberfläche und an Strukturkanten merkliche Dehnungen im Mikrometerbereich, die in die Meßwerte, nicht aber in die Abschätzung eingehen.

Damit konnte gezeigt werden, daß die Lageabweichungen, die für die Herstellung gestufter Mikrostrukturen relevant sind und kompensiert werden müssen, hauptsächlich durch thermische Vorgänge im Fertigungsprozeß bedingt sind, an denen Werkstoffe mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beteiligt sind. Dies ermöglicht es, die Lageabweichungen dadurch zu kompensieren, daß ein Vorhalt in Form eines Vergrößerungs- bzw. Verkleinerungsfaktors für das gesamte Design gewählt wird, der sich aus den relativen, d.h. auf den Abstand zur Designmitte bezogenen, Lageabweichungen ergibt. Für zukünftige Arbeiten sollte jedoch angestrebt werden, diese Lageabweichungen zu vermeiden, indem im Fertigungsprozeß soweit möglich Materialpaarungen aus Werkstoffen mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten vermieden werden.

Signifikante relative Lageabweichungen wurden beim Abformwerkzeug mit $+0,103 \mu\text{m}/\text{mm}$ und insbesondere beim vorstrukturierten Resist mit $-0,476 \mu\text{m}/\text{mm}$ jeweils auf die CAD-Daten bezogen festgestellt. Zur Kompensation wurden im CAD-Design für die Röntgenmaske der zweiten Stufe die relativen Lageabweichungen des vorstrukturierten Resists und der Arbeitsmaske berücksichtigt. Dabei wurde angenommen, daß die bei der Fertigung der Röntgenmaske der ersten Stufe aufgetretenen mittleren relativen Lageabweichungen von $+0,061 \mu\text{m}/\text{mm}$ auch bei der Fertigung der Röntgenmaske der zweiten Stufe auftreten. Als erforderlicher Vorhalt ergibt sich dann eine

Verkleinerung des CAD-Designs um $0,537 \mu\text{m}/\text{mm}$ ($= -0,476 - 0,061$) bezogen auf die Designmitte.

Der genannte Vorhalt wurde für ein spezielles Design ermittelt. Die Ergebnisse konnten auch an anderen Designs im Grundsatz bestätigt werden. Dennoch sollte durch künftige Arbeiten - ggf. mit reduziertem Aufwand - die Datenbasis vergrößert werden, indem generell in CAD-Designs geeignete Meßmarken vorgesehen und nach wesentlichen Fertigungsschritten ausgewertet werden.

An durch Abformung vorstrukturierten Resistproben, die durch die Röntgenmaske der zweiten Stufe mit Synchrotronstrahlung bestrahlt wurden, wurde zusätzlich die Justiergenauigkeit ermittelt. Die Justiergenauigkeit war in allen Fällen besser als $8 \mu\text{m}$, im Mittel bei $3,9 \mu\text{m}$.

2.3 Diskussion

In diesem Kapitel wurden ein Verfahren, das die Herstellung von LIGA-Abformwerkzeugen für gestufte Mikrostrukturen ermöglicht, und die zu dessen Umsetzung erforderlichen Weiterentwicklungen am LIGA-Verfahren vorgestellt. Bei diesem Verfahren wird ein erstes LIGA-Abformwerkzeug zur Strukturierung einer Resistschicht durch Kunststoffabformung eingesetzt. Der vorstrukturierte Resist wird dann justiert mit Synchrotronstrahlung bestrahlt, entwickelt und zu einem neuen, gestuften Abformwerkzeug galvanisch umkopiert.

Abb. 28 zeigt REM-Aufnahmen von zweistufigen Mikrostrukturen, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden.

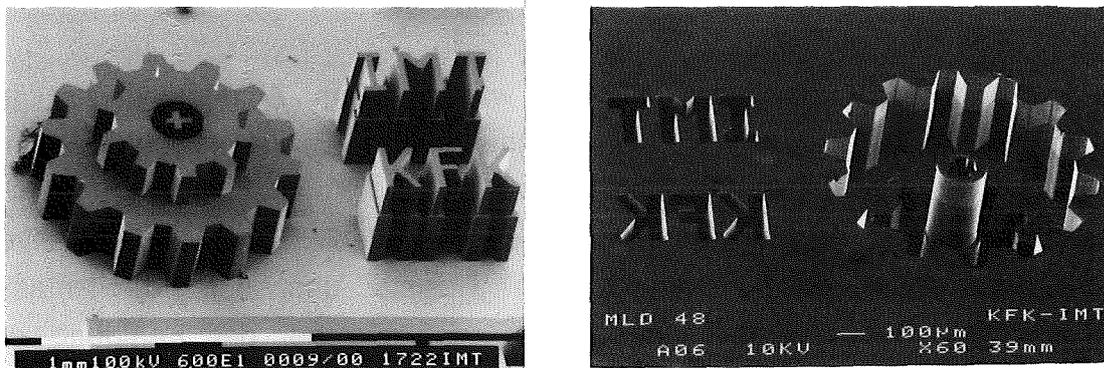


Abb. 28 REM-Aufnahmen von gestuften Resiststrukturen und gestuftem Abformwerkzeug

Die zweistufige Resiststruktur im linken Bild wurde durch Vakuumwarmumformen eines zweischichtigen Resistsystems der optimierten Zusammensetzung mit einem einstufigen Formeinsatz und anschließender justierter Bestrahlung durch eine Röntgenmaske für die untere Stufe erzeugt. Das zweischichtige Resistsystem aus einer ersten, 100 µm dicken, vernetzten Schicht aus dem PMMA/MMA-Gießharz Plexit 60 mit 1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA und 1 Gew.T. Vernetzer MEMO und einer zweiten, ca. 500 µm dicken unvernetzten Schicht aus dem PMMA/MMA-Gießharz Plexit 60 mit 1,5 Gew.T. BPO, 1 Gew.T. DMA und 2 Gew.T. Trennmittel PAT 665 wurde auf einem Kupfersubstrat mit aufgesputterter und naßchemisch oxidierter Titanschicht aufpolymerisiert und nicht beschichtet. Der Resistaufbau wurde mit einem einstufigen Abformwerkzeug mit 150 µm Formnesttiefe bei einer Umformtemperatur von ca. 175 °C und einer Umformkraft von 20 kN durch Vakuumwarmumformen strukturiert. Dadurch wurde eine Restschichtdicke von ca. 220 µm erzielt, die anschließend durch die Röntgenmaske für die Strukturen der zweiten Stufe zur oberen Ebene justiert bestrahlt wurde. Im Design der Röntgenmaske der zweiten Stufe wurden die prozeßbedingten Lageabweichungen des vorstrukturierten Resists gegenüber dem CAD-Design (-0,476 µm/mm) und der Röntgenmaske gegenüber dem CAD-Design (+0,061 µm/mm) durch einen Vorhalt von -0,537 µm/mm berücksichtigt. Die zweistufige Resiststruktur (Abb. 26, linkes Bild) wurde nach dem Entwickeln bei einer Temperatur von 32 °C erhalten.

Zur Fertigung des gestuften Abformwerkzeugs (Abb. 28, rechtes Bild) wurde die ebene Resistschicht zunächst mit einer strukturierten leitfähigen Schicht versehen. Dazu wurde eine ganzflächige, ca. 30 nm dicke leitfähige Schicht aus Gold bei einer Substrattemperatur von 100 °C aufgesputtert und zu einzelnen, durch nichtleitende Stege voneinander getrennten Inseln strukturiert. Danach wurde die Resistschicht durch Vakuumwarmumformen bei einer Umformtemperatur von ca. 167 °C und einer Umformkraft von 20 kN mit dem einstufigen Abformwerkzeug strukturiert. Die verbleibende Restschicht von ca. 330 µm Dicke wurde mit der Röntgenmaske der zweiten Stufe justiert bestrahlt und entwickelt. Die Resiststruktur wurde schließlich in einem Nickelsulfamatelektrolyten galvanisch aufgefüllt und übergalvanisiert. Abb. 28 zeigt einen Ausschnitt der Stirnfläche des Abformwerkzeugs aus Nickel mit dem Formnest, dessen Negativ, ein zweistufiges Zahnrad, durch Kunststoffabformung erhalten werden kann.

Damit konnte gezeigt werden, daß nach dem LIGA-Verfahren mehrstufige Abformwerkzeuge gefertigt werden können. Die Qualität der Strukturwände entspricht dabei der bekannten Qualität von LIGA-Strukturen [Mohr88]. Die

Anzahl der möglichen Stufen ist prinzipiell nicht beschränkt. Lediglich die maximale Stufenhöhe wird durch die röntgentiefenlithografische Strukturierbarkeit eingegrenzt. Bisher wurden zweistufige Mikrostrukturen mit Stufenhöhen bis zu 420 µm gefertigt. Die laterale Paßgenauigkeit der einzelnen Ebenen zueinander wird einerseits durch die erreichbare Justiergenauigkeit und andererseits durch die im Prozeßverlauf auftretenden Lageabweichungen, bzw. die Genauigkeit der Kompensation, begrenzt. Bezogen auf eine Designfläche von 20 * 60 mm² werden laterale Abweichungen von unter 10 µm erreicht.

3. Vakuumwarmumformen von Mikrostrukturen aus fluorierten Polymeren

Die LIGA-Technik ermöglicht grundsätzlich die Abformung von Mikrostrukturen aus vielen Polymeren [Bach94]. Der bisher am häufigsten eingesetzte Werkstoff ist das PMMA [Harm90, Mich93], das sich durch günstige mechanische Festigkeitswerte auszeichnet. Für spezielle Anwendungen, besonders in der Medizin- oder Analysetechnik, ist das PMMA aber nur eingeschränkt tauglich. Für solche Anwendungen sind Fluorkunststoffe aufgrund ihres inerten Verhaltens und der herausragenden chemischen Beständigkeit besonders interessant. Darüber hinaus zeichnen sich Fluorkunststoffe durch ihre sehr gute thermische Beständigkeit und die günstigen intrinsischen Gleiteigenschaften aus. Für die Abformung von Mikrostrukturen bedeutet dies, daß möglicherweise auf den Einsatz von Trennmitteln verzichtet werden kann.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher, den Prozeß zur Abformung von Mikrostrukturen aus Fluorkunststoffen durch Vakuumwarmumformen zu entwickeln. Dazu wurde zunächst in Voruntersuchungen eine Auswahl aus der Vielzahl der Fluorpolymere getroffen. Die wichtigsten Auswahlkriterien waren dabei die chemische Beständigkeit und medizinische Kompatibilität, die Festigkeit bei erhöhter Temperatur sowie der Reibungskoeffizient. Hohe Festigkeit bei erhöhter Temperatur wurde gefordert, da bei der Abformung die Kunststoffmikrostruktur durch den Entformvorgang stark mechanisch beansprucht wird. Außerdem soll der Werkstoff für höhere Einsatztemperaturen geeignet sein. Ein niedriger Reibungskoeffizient bewirkt eine geringe Haftung der Mikrostruktur im Abformwerkzeug und erleichtert die Entformung der Mikrostruktur ohne Verwendung eines Trennmittels. Aufgrund dieser Kriterien wurden das Polyvinylidenfluorid (PVDF) und das Perfluoralkoxy-Copolymer des Polytetrafluorethylen (PFA) für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Im folgenden werden zunächst einige der für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften fluorierter Kunststoffe vorgestellt. Um die Verarbeitungsparameter für das Vakuumwarmumformen der ausgewählten Fluorpolymere einzugrenzen und Fehlversuche zu vermeiden, die zu einer Zerstörung des Abformwerkzeugs führen könnten, wurden für den Umformprozeß wichtige Werkstoffeigenschaften untersucht. Zusätzlich zu PVDF und PFA wurden diese Werkstoffuntersuchungen an Polytetrafluorethylen (PTFE) als Referenzwerkstoff durchgeführt. Schließlich werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Vakuumwarmumformen von PVDF- und PFA vorgestellt.

3.1 Eigenschaften fluorierter Polymere

Fluorkunststoffe zeichnen sich durch einige spezifische Materialeigenschaften aus. Von besonderem Interesse sind dabei die hohe thermische und chemische Beständigkeit, das inerte Verhalten und die niedrigen Reibwerte.

Wie es zu den besonderen Materialeigenschaften kommt, soll kurz anhand des bekanntesten Fluorpolymers, dem Polytetrafluorethylen (PTFE, Handelsname Teflon, Fa. DuPont), gezeigt werden. Die chemische Zusammensetzung und der Molekülaufbau von PTFE sind in Abb. 29 dargestellt [View71]. Es besitzt eine lineare, unverzweigte Molekülstruktur mit einem Rückgrat aus Kohlenstoffatomen (schwarz) und wendelförmig um dieses Rückgrat angeordnete Fluoratome. In dieser Anordnung sitzen die verhältnismäßig großen Fluoratome außen und schirmen den Kohlenstoff ab. Diese Molekülstruktur ermöglicht eine sehr kompakte teilkristalline Struktur mit einem Kristallinitätsgrad bis zu 94 % [Domi88]. Darüber hinaus sind die Fluoratome in der sehr starken C-F-Bindung kaum polarisierbar, so daß die intermolekularen Kräfte sehr klein sind. Diese Bindung und der sehr kompakte Aufbau bewirken die ausgezeichnete chemische und thermische Beständigkeit. Die geringen intermolekularen Wechselwirkungen ermöglichen das antiadhäsive Verhalten und die sehr niedrigen Reibwerte des PTFE, sind aber auch die Ursache der geringen mechanischen Festigkeit, da auch die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander sehr gering sind.

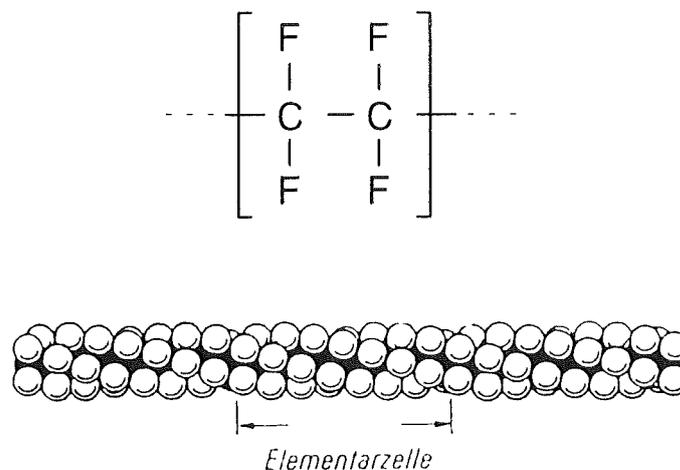


Abb. 29 Molekülstruktur des Polytetrafluorethylen (PTFE) [View71]. Die Fluoratome sind wendelförmig um das Rückgrat aus Kohlenstoffatomen angeordnet.

Die anderen Fluorpolymere weichen in ihrer Molekülstruktur mehr oder weniger stark von der des PTFE ab. Damit ergeben sich, abhängig von den Unterschieden der Struktur, veränderte Eigenschaften.

Die Molekülstruktur des Perfluoralkoxy-Copolymers von Polytetrafluorethylen (PFA) ist der des PTFE sehr ähnlich, weist aber neben der linearen PTFE-Hauptkette perfluorierte Alkoxy-Seitenketten auf (s. Abb. 30). Die chemische und thermische Beständigkeit von PFA ist mit der des PTFE vergleichbar. Der Reibwert liegt mit 0,2 - 0,3 sehr niedrig, aber höher als der des PTFE (0,05 - 0,2) [IFK90]. Im Gegensatz zu PTFE kann PFA durch Spritzgießen verarbeitet werden [PolS89].

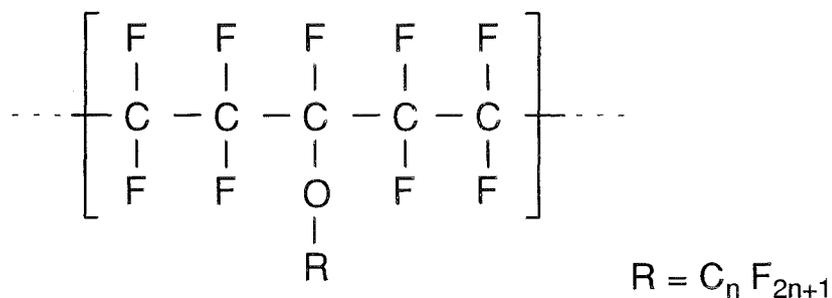


Abb. 30 Chemischer Aufbau des Perfluoralkoxy-Copolymers von Polytetrafluorethylen (PFA) [PolS89].

In der Molekülstruktur des Polyvinylidenfluorids (PVDF) weisen die C-Atome abwechselnd Bindungen zu Fluoratomen und zu Wasserstoffatomen auf (siehe Abb. 31). Die Molekülkette ist wie die des PTFE linear und unverzweigt. Die kleineren Wasserstoffatome schirmen das Rückgrat aus Kohlenstoffatomen aber nicht so gut ab wie die Fluoratome. Außerdem ist die C-H-Bindung stärker polarisierbar. Daher ist die chemische und thermische Beständigkeit des PVDF geringer als die des PTFE oder des PFA.

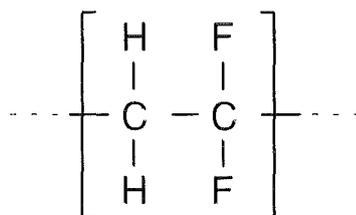


Abb. 31 Chemischer Aufbau des Polyvinylidenfluorid (PVDF) [View71].

Trotz der vergleichsweise niedrigen Kristallitschmelztemperatur von ca. 170 °C besitzt das PVDF bis nahe an den Kristallitschmelzpunkt hohe Festigkeitswerte. Der Reibwert des PVDF liegt ähnlich wie der des PFA zwischen 0,2 und 0,4 [IFK90]. In einer speziellen Kristallisationsform weist PVDF ausgezeichnete piezo- und pyroelektrische Eigenschaften auf [Bloo78, Das81, Mura76].

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen durch Abformung kann es bei ungünstig gewählten Abformbedingungen zu einer Verunreinigung des Abformwerkzeugs mit Kunststoffresten kommen. Sofern dies nicht ausgeschlossen werden kann, ist es daher vorteilhaft, wenn ein Lösungsmittel existiert, mit dem das Abformwerkzeug gereinigt werden kann, indem der Kunststoff selektiv gegen das Abformwerkzeug gelöst wird. Gerade bei Fluorpolymeren ist ein selektives Lösen des Formstoffs gegen das Abformwerkzeug aus Nickel aufgrund der ausgezeichneten chemischen Beständigkeit der Fluorkunststoffe schwierig oder sogar unmöglich. So konnte für PFA kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Für PVDF sind dagegen aus der Literatur einige Lösungsmittel bekannt [Gnam80]. Im allgemeinen sind die Fluorpolymere erst oberhalb ihrer Kristallitschmelztemperatur löslich, da dann die Dispersionskräfte zwischen den Molekülen um Größenordnungen verringert sind [Meng79]. In Lösungsversuchen mit ausgewählten Lösungsmitteln für PVDF wurde untersucht, ob das galvanisch abgeschiedene Nickel der Abformwerkzeuge angegriffen wird. Die Ergebnisse der Lösungsversuche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Lösungsmittel	Löslichkeit von PVDF	Angriff von galvanischem Nickel
Dimethylacetamid (165°C)	ja (156 mg in < 20 min)	2 h: kleinste Poren 96 h: Löcher bis d=3 µm
Dimethylsulfoxid (185°C)	ja (144 mg in < 50 min)	96 h: vollständig zersetzt, rußige Rückstände
γ-Butyrolacton (206°C)	ja (134 mg in < 20 min)	96 h: keine Veränderung

Tab. 1 Lösungsversuche von PVDF in verschiedenen Lösungsmitteln und Test der Selektivität gegenüber galvanisch abgeschiedenem Nickel aus einem Nickelsulfamatelektrolyten [Hars88].

Mit dem Lösungsmittel γ -Butyrolacton kann PVDF bei einer Temperatur von ca. 206 °C selektiv gegen galvanisch abgeschiedenes Nickel aufgelöst werden. Bei den anderen untersuchten Lösungsmitteln wurde das galvanisch abgeschiedene Nickel angegriffen.

3.2 Bestimmung der Formstoffeigenschaften

Um den Arbeitsbereich für Abformversuche vorab einzugrenzen und dadurch Fehlversuche möglichst zu vermeiden, die ein selektives Auflösen von Formstoffresten erforderlich machen könnten, wurden wichtige thermische und mechanische Eigenschaften von PVDF und PFA ermittelt. Als Referenz wurden zusätzlich die Werkstoffeigenschaften von PTFE bestimmt. Die Werkstoffkennwerte und wichtigsten Abformbedingungen von PMMA sind gut bekannt [Mich93]. Damit lassen sich aus dem Vergleich der Materialeigenschaften Hinweise auf die Bedingungen beim Vakuumwarmumformen der Fluorkunststoffe erhalten.

Die Werkstoffuntersuchungen wurden an Materialproben durchgeführt, die aus Halbzeugen (Plattenmaterial, 4 mm dick) entnommen wurden, die für die Abformversuche eingesetzt werden sollten. Die Bezugsquellen der Halbzeuge sind in Tab. 2 aufgeführt.

Werkstoff	Bezugsquelle
PTFE	Fa. Schiffer, Ludwigsburg
PFA	Fa. IFK Isofluor GmbH, Neuss
PVDF	Fa. Georg Fischer AG, Albershausen

Tab. 2 Bezugsquellen der zu Materialuntersuchungen und zur Abformung eingesetzten Halbzeuge.

Im folgenden werden die verwendeten Meßmethoden beschrieben. Die Meßergebnisse werden vorgestellt und anschließend diskutiert.

3.2.1 Meßmethoden

Die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Fluorpolymere wurden in thermoanalytischen Messungen und mit Zugversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt.

3.2.1.1 Thermoanalyse

Zur Charakterisierung des Werkstoffverhaltens wurden thermoanalytische Meßverfahren eingesetzt. Damit werden für den Abformprozeß wichtige Materialdaten wie Übergangstemperaturen, bei denen sich die Struktur des Werkstoffs ändert, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Biege-E-Modul ermittelt. Im Bereich der Kristallitschmelztemperatur, der wichtigsten Übergangstemperatur der teilkristallinen Polymere, liegt die erforderliche Umformtemperatur, während die Entformtemperatur unterhalb des Kristallisationspunkts liegen muß. Thermischer Ausdehnungskoeffizient und E-Modul bestimmen die mechanische Beanspruchung der Mikrostrukturen beim Entformvorgang wesentlich mit, die durch die Abkühlung des Formstoffs im Abformwerkzeug auf die Entformtemperatur entsteht.

Mit der Differential-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC) [Knap92] können Reaktionen erfaßt werden, die mit meßbaren Wärmetönungen verbunden sind. Dazu werden ein Tiegel mit der Werkstoffprobe und ein leerer Referenztiegel mit einem definierten Temperaturprogramm beaufschlagt. Der zeitabhängige Verlauf des Temperaturunterschieds zwischen Proben- und Referenztiegel wird gemessen. Daraus wird der von der Probe ausgehende Wärmestrom errechnet und als Funktion der Zeit oder der Temperatur aufgetragen. Die dabei erhaltene Kurve besteht aus einer Basislinie, deren Steigung vom Unterschied der Wärmekapazitäten zwischen Proben- und Referenzmaterial abhängt, und Peaks im Kurvenverlauf, welche die Übergangstemperaturen kennzeichnen. Im allgemeinen wird die Übergangstemperatur durch die extrapolierte Anfangstemperatur T_g definiert, die durch den Schnittpunkt der extrapolierten Meßkurve (Basislinie) mit der Wendetangente bestimmt ist [Hemm89]. Daneben erhält man die Peaktemperatur T_p und die Reaktionsenthalpie Δh_m , die sich aus der Probenmasse und der Fläche zwischen Peak und Basislinie bei zeitabhängiger Auftragung des Wärmestroms ergibt.

Die Materialproben (<10 mg) wurden den Formstoffhalbzeugen entnommen und mit Meßgeräten der Firmen Netzsch (Heat Flux DSC 444) und Polymer Laboratories (PL-DSC) bis zu einer Temperatur über dem jeweiligen Kristallitschmelzpunkt des Probenmaterials vermessen.

Mit Hilfe der Dynamisch-Mechanischen Thermoanalyse (DMTA) werden der Speicher- (E') und der Verlustmodul (E'') sowie der Verlustfaktor $\tan\delta$ als Funktion der Temperatur ermittelt. Hierzu wird ein Prüfkörper definiert aufgeheizt und dabei einer sinusförmigen Biegeschwingung mit konstanter Amplitude und Frequenz unterworfen. Der temperaturabhängige Verlauf der Auslenkung und der dazu erforderlichen Kraft werden gemessen und daraus unter Berücksichtigung der Probengeometrie der Speichermodul E' , ein Maß für die elastisch speicherbare Energie, und der Verlustmodul E'' , ein Maß für den Energieverlust, berechnet. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ ergibt sich als Quotient aus Verlustmodul und Speichermodul. Bei Kunststoffen sind Kraft und Auslenkung wegen des Zusammenwirkens elastischer und viskoser Eigenschaften gegeneinander in der Phase verschoben [Hagm85]. Diese Phasenverschiebung (Verlustfaktor $\tan\delta$) wird umso größer, je größer der Einfluß der viskosen Eigenschaften wird, d.h. je besser der Kunststoff durch einen Umformvorgang strukturiert werden kann. Gleichzeitig erhält man wie bei der DSC-Methode aus der Auswertung der Kurvenverläufe die Übergangstemperaturen [Hemm89, Dunc91]. Die DMTA-Methode ist dabei besonders zur Bestimmung von Übergangstemperaturen höherer Ordnung geeignet, bei denen sich die Beweglichkeit im molekularen Bereich ändert, ohne daß dies mit deutlichen Wärmetönungen verbunden ist.

Für die DMTA-Messungen wurden Probenkörper mit den Abmessungen $40 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ bzw. $40 \times 12 \times 2 \text{ mm}^3$ aus den Halbzeugen herausgearbeitet. Die Oberflächen der Probenkörper wurden poliergefräst. Die Messungen wurden mit einem Meßgerät der Fa. Polymer Laboratories (DMTA MK II) durchgeführt, indem die Proben in eine Vier-Punkt-Einspannung eingebaut und bei einer Aufheizrate von 2 K/min einer Biegewechselbeanspruchung der Frequenz 1 Hz und konstanter Amplitude von $64 \text{ }\mu\text{m}$ ausgesetzt wurden.

Mit der thermomechanischen Analyse (TMA) wird die Deformation einer Probe unter Last in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dazu wird eine Schubstange aus Quarzglas, welche zusätzlich mit definierten Gewichten belastet werden kann, auf den Probenkörper aufgesetzt, der in einem Ofen aufgeheizt wird. Die thermische Ausdehnung der Probe wird über die Schubstange auf einen induktiven Wegaufnehmer übertragen und in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Aus dem Kurvenverlauf lassen sich Übergangstemperaturen und bei unbelasteter Schubstange unter Berücksichtigung der Probengeometrie der Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten [DIN537] ermitteln.

Die Messungen wurden an zylindrischen Proben von 7 mm Durchmesser und 4 mm Höhe, die aus den Formstoffhalbzeugen herausgearbeitet wurden, mit

einem Gerät des Typs Dilatometer 402 TMA (Fa. Netzsch) bei einer Aufheizrate von 2 K/min durchgeführt. Die Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen wurden jeweils in einem Intervall von ± 5 °C um den zugehörigen Temperaturwert als Steigung der Regressionsgerade für die thermische Längenänderung berechnet.

3.2.1.2 Zugprüfung

Weitere für den Abformprozeß wichtige Werkstoffkennwerte können aus dem Zugversuch erhalten werden. Insbesondere der Zug-E-Modul E , die Zugfestigkeit R_m , die Reißdehnung ε_R und die Dehngrenze $R_{p0,2}$ sowie deren Temperaturabhängigkeit lassen sich im Zugversuch bestimmen. Während die Beanspruchung der Mikrostruktur beim Entformen durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den E-Modul beeinflusst werden, geben Dehngrenze und Zugfestigkeit den Werkstoffwiderstand an. Hohe Streckgrenzenwerte reduzieren das Risiko plastischer Deformationen während des Entformens. Eine hohe Reißdehnung, d.h. eine starke Verformung vor dem Bruch, ist gerade bei fluorierten Polymeren erwünscht, da dies die Gefahr vermindert, daß Formstoffreste aufgrund von abgerissenen Mikrostrukturen im Abformwerkzeug hängen bleiben.

Die Zugversuche wurden an einer rechnergesteuerten Zugprüfmaschine (Typ 4505, Fa. Instron) mit Temperierkammer durchgeführt. Die Probekörper der Form Nr. 3 nach DIN 53455 [DIN534] mit einer Meßlänge von 30 mm wurden aus den Formstoffhalbzeugen herausgearbeitet. Zur Ermittlung der Kennwerte werden bei unterschiedlichen Prüftemperaturen jeweils drei Zugproben weggeregelt mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 2 mm/s, die der Entformgeschwindigkeit von Mikrostrukturen mit der Abformapparatur RIM 3 entspricht, bis zum Bruch gezogen und die Mittelwerte aus den Ergebnissen gebildet.

3.2.2 Ergebnisse

Werkstoffuntersuchungen an Formstoffproben wurden durchgeführt, um die Verarbeitungsparameter für das Vakuumwarmumformen von PVDF und PFA vor ersten Abformversuchen einzugrenzen. Die Versuchsergebnisse der thermoanalytischen Messungen und der Zugversuche werden vorgestellt.

3.2.2.1 Thermoanalyse

In DSC-Messungen wurden die Übergangstemperaturen von PVDF und PFA bestimmt. Diese Temperaturen sind in der Literatur [Bran77] in der Regel mit sehr breiten Spannen angegeben, so daß die genauen Daten durch Messungen ermittelt werden müssen. Abb. 32 zeigt eine Meßkurve des Aufheizens und Abkühlens von PVDF mit einer Rate von 2 K/min. Die Ausschläge des Wärmestroms kennzeichnen den Kristallitschmelzpunkt und die Kristallisationstemperatur. Die Kristallisation während des Abkühlvorgangs erfolgt bei niedrigerer Temperatur als das Aufschmelzen der Kristallite während der Aufheizphase.

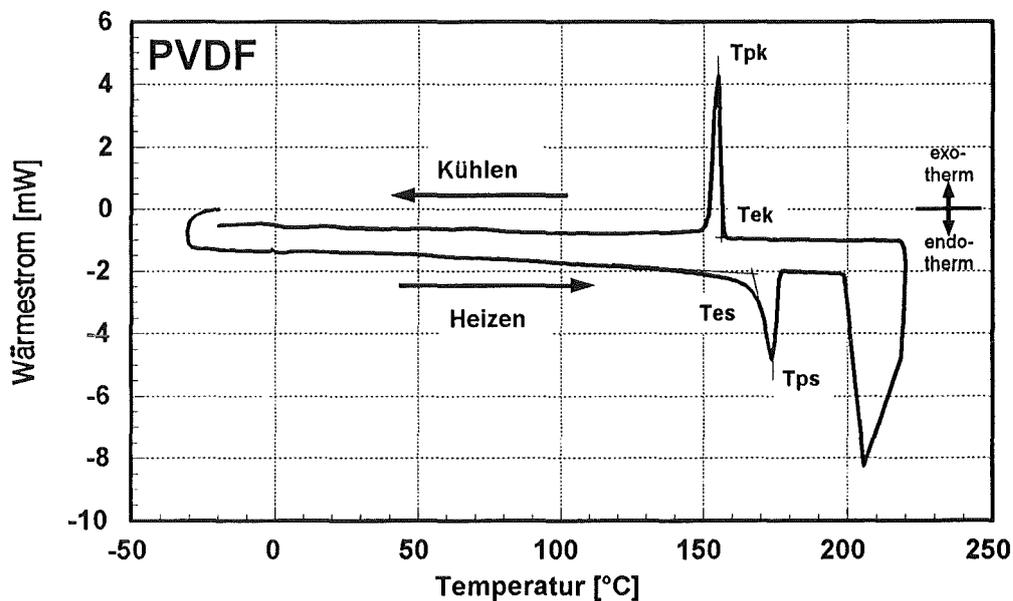


Abb. 32 DSC-Meßkurve des Aufheizens und Abkühlens von PVDF bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 2 K/min.

Heizen		Kühlen		Δh_m [J/g]
T_{eS} [°C]	T_{pS} [°C]	T_{eK} [°C]	T_{pK} [°C]	
168,5	177,0	157,0	154,5	53

Tab. 3 Kristallitschmelztemperatur (extrapolierte Anfangstemperatur T_{eS} und Peaktemperatur T_{pS}) und Kristallisationstemperatur (T_{eK} und T_{pK}) sowie Schmelzenthalpie von PVDF-Halbzeugen zur Mikrostrukturabformung. Die Daten wurden in DSC-Messungen bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 2 K/min ermittelt.

Für den gesamten Aufschmelzvorgang, der bei der extrapolierten Anfangstemperatur T_{eS} von $168,5\text{ °C}$ beginnt und bis zur Peaktemperatur T_{pS} von $177,0\text{ °C}$ andauert (s. Tab.3), werden bei der vorgegebenen Heizrate von 2 K/min ca. vier Minuten benötigt. Demgegenüber erfolgt die Kristallisation während des Abkühlvorgangs nach einer Unterkühlung von ca. 12 °C unter die durch T_{eS} definierte Kristallitschmelztemperatur bereits innerhalb von etwa einer Minute.

Die Abhängigkeit des Kristallitschmelzpunkts von der Aufheizrate wurde weiter untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 33 aufgetragen. Mit zunehmender Heizrate nehmen extrapolierte Anfangstemperatur T_{eS} und Peaktemperatur T_{pS} zu. Der stärkere Anstieg der Peaktemperatur kann auf den zunehmend dynamischen Aufheizvorgang zurückgeführt werden. Die zum vollständigen Aufschmelzen benötigte Zeit wird dagegen aufgrund der mit wachsender Heizrate zunehmenden Überhitzung kürzer und reduziert sich auf ca. 25 Sekunden bei einer Heizrate von 50 K/min . Für den Abformprozeß muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß die Peaktemperaturen und die zum vollständigen Aufschmelzen und zur Kristallisation erforderlichen Zeiten auch von der Probenmasse und vom Wärmeübergang zwischen Werkzeug und Kunststoffhalbzeug abhängen.

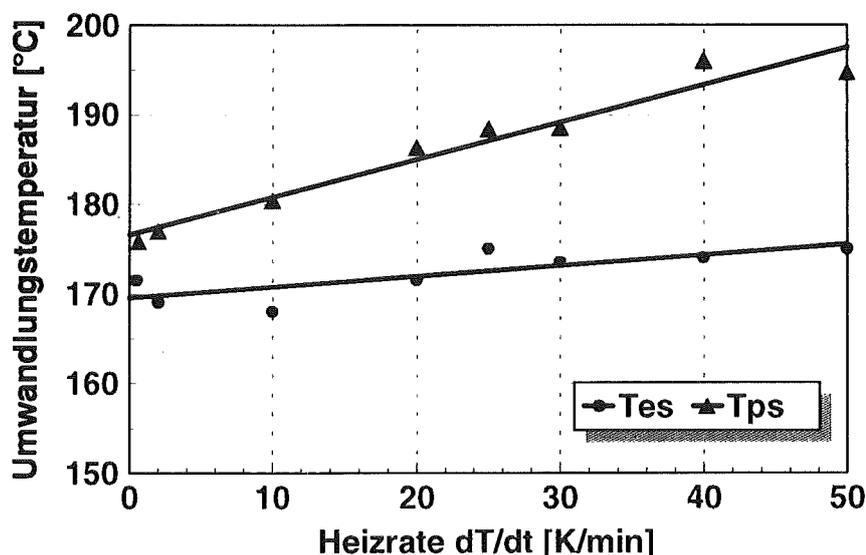


Abb. 33 Abhängigkeit des Kristallitschmelzpunkts von PVDF von der Heizrate bei DSC-Messungen. Mit steigender Heizrate nimmt die Kristallitschmelztemperatur (extrapolierte Anfangstemperatur T_{eS} und Peaktemperatur T_{pS}) zu.

In Abb. 34 ist beispielhaft eine DSC-Messung des Aufheizens und Abkühlens von PFA bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 2 K/min gezeigt. PFA weist mit $291,0\text{ °C}$

gegenüber PVDF eine wesentlich höhere Kristallitschmelztemperatur (T_{eS}) auf, die nur wenig niedriger liegt als die des PTFE mit $324,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für das vollständige Aufschmelzen der Probe wird eine Zeit von ca. 9 min benötigt. Dagegen ist die Temperaturdifferenz zwischen der Kristallisationstemperatur T_{eK} von $288,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der Kristallitschmelztemperatur T_{eS} von $291,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ wesentlich geringer als bei PVDF.

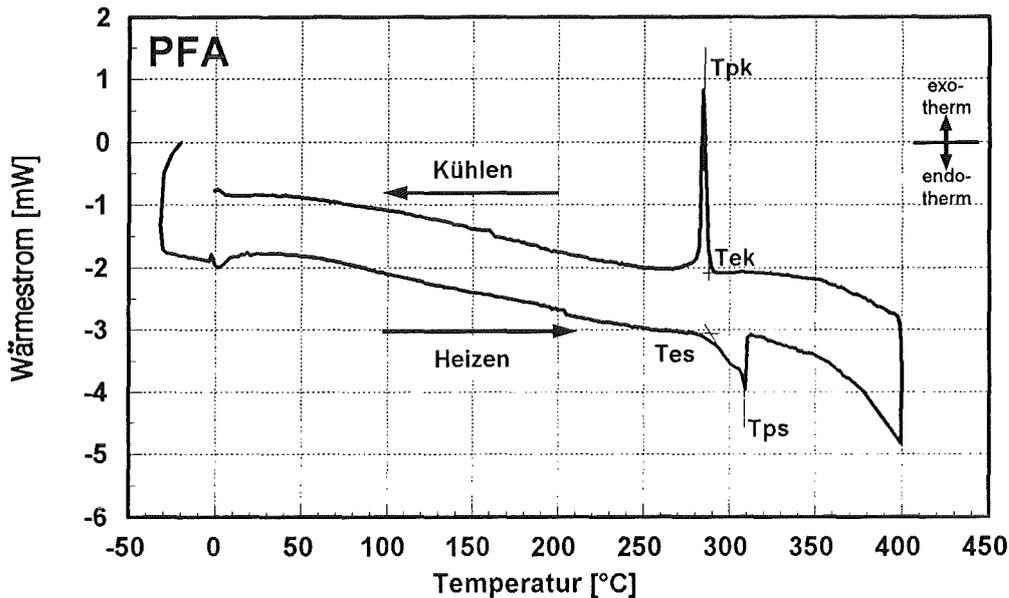


Abb. 34 DSC-Meßkurve des Aufheizens und Abkühlens von PFA bei einer Heiz- und Kühlrate von 2 K/min .

Heizen		Kühlen		$\Delta h_m\text{ [J/g]}$
$T_{eS}\text{ [}^{\circ}\text{C]}$	$T_{pS}\text{ [}^{\circ}\text{C]}$	$T_{eK}\text{ [}^{\circ}\text{C]}$	$T_{pK}\text{ [}^{\circ}\text{C]}$	
291,0	308,5	288,0	285,0	27,5

Tab. 4 Kristallitschmelztemperatur (extrapolierte Anfangstemperatur T_{eS} und Peaktemperatur T_{pS}) und Kristallisationstemperatur (T_{eK} und T_{pK}) sowie Schmelzenthalpie von PFA-Halbzeugen zur Mikrostrukturabformung. Die Daten wurden in DSC-Messungen bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 2 K/min ermittelt.

DMTA-Messungen liefern die Temperaturabhängigkeit des dynamischen Speicher- und Verlustmoduls sowie deren Quotienten, den Verlustfaktor $\tan\delta$. Zusätzlich werden die Übergangstemperaturen erhalten. Die Kurvenverläufe des

Speichermodul E' sind für PTFE, PFA und PVDF in Abb. 35 logarithmisch aufgetragen. Die qualitative Abhängigkeit des Speichermoduls von der Temperatur kann stellvertretend für die Temperaturabhängigkeit anderer strukturabhängiger mechanischer Eigenschaften stehen. Tabelle 5 zeigt zusätzlich die aus dem Verlauf des Verlustfaktors ermittelten Übergangstemperaturen und die Meßwerte des Speichermoduls E' bei 30 °C, 100 °C und 200 °C.

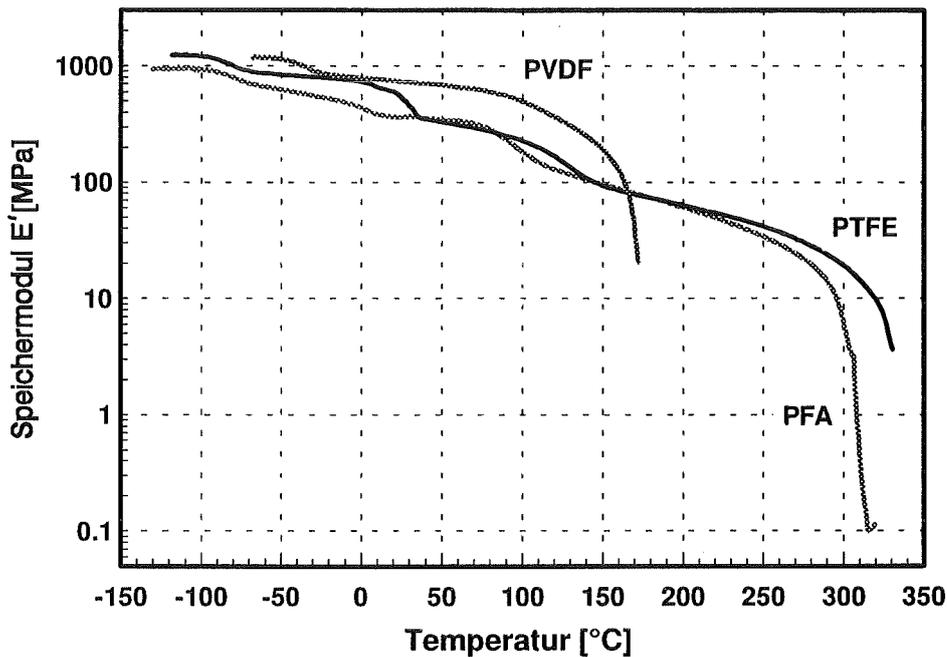


Abb. 35 DMTA-Meßkurven der Fluorpolymere PFA und PVDF im Vergleich zu PTFE bei einer Heizrate von 2 K/min. Der Speichermodul E' ist logarithmisch über der Temperatur aufgetragen.

Werkstoff	T_g [°C]	$T_{\ddot{u}}$ [°C]	T_S [°C]	$E'(30^\circ\text{C})$ [MPa]	$E'(100^\circ\text{C})$ [MPa]	$E'(20^\circ\text{C})$ [MPa]
PVDF	-34	--	168	670	490	--
PFA	-82	-77, -28, 96	299	370	180	60
PTFE	-73	-85, 19; 29; 128	315	440	220	63

Tab. 5 Übergangstemperaturen (Glasübergangstemperatur T_g , Kristallit-schmelztemperatur T_S , sonstige Übergangstemperaturen $T_{\ddot{u}}$) und Speichermodul E' von Fluorpolymeren zur Mikrostrukturabformung. Die Daten wurden in DMTA- Messungen bei einer Heizrate von 2 K/min ermittelt.

Der Speichermodul E' nimmt kontinuierlich mit steigender Temperatur ab und bricht in einem schmalen Temperaturbereich vor dem Kristallitschmelzpunkt völlig ein. PVDF weist bis nahe an den Kristallitschmelzpunkt die höchsten Werte für den Speichermodul auf. Die Kurven für PFA und PTFE verlaufen annähernd gleich, aber bei niedrigeren Werten des Speichermoduls als das PVDF. Bei allen drei Fluorpolymeren liegt die Glasübergangstemperatur deutlich unterhalb der Raumtemperatur, so daß sie für diese Arbeit keine Bedeutung hat. Allerdings weisen PFA und PTFE zwischen Raumtemperatur und dem Kristallitschmelzpunkt weitere Übergangstemperaturen auf, die durch eine stärkere Abnahme von Speichermoduls gekennzeichnet sind. Von besonderer technischer Bedeutung ist dabei die Phasenumwandlung im kristallinen Bereich des PTFE bei Raumtemperatur (19 °C), die mit einer Volumenänderung von 1,0 - 1,8 % verbunden ist [PolS89].

Die relative thermische Längenänderung dl/l der Fluorpolymere (s. Abb. 36) wurde mit TMA-Messungen ermittelt.

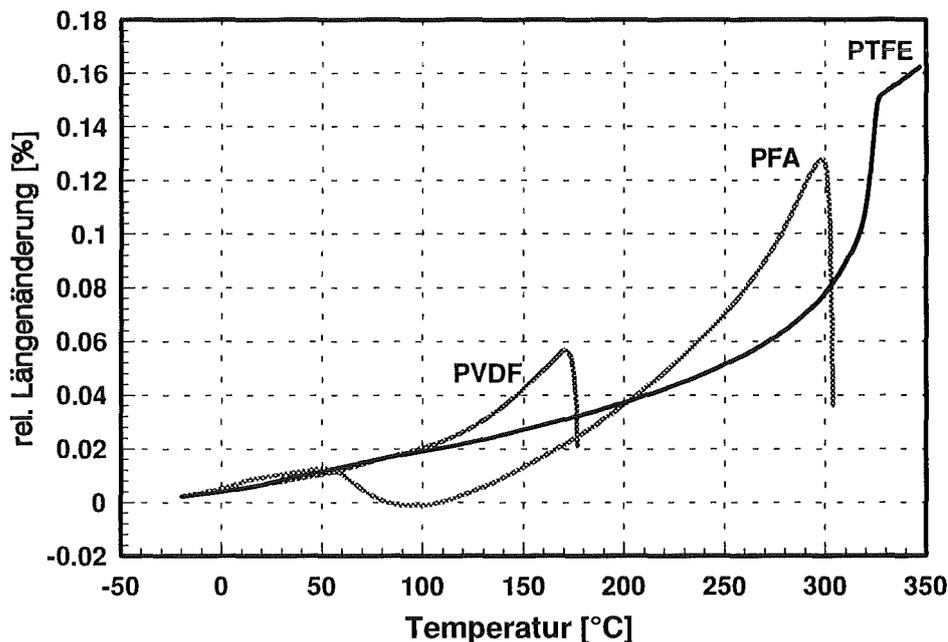


Abb. 36 TMA-Meßkurve der Fluorpolymere PVDF, PFA und PTFE bei einer Heizrate von 2 K/min. Die relative Längenänderung dl/l ist über der Temperatur aufgetragen.

Die thermische Längenänderung von PVDF und PTFE nimmt mit steigender Temperatur zu, dagegen kommt es bei PFA im Temperaturbereich zwischen 50 und 90 °C zunächst zu einer Verkürzung der Probe, bevor ebenfalls eine stetige Längenzunahme erfolgt. Zur Kristallitschmelztemperatur hin wächst die

Längenänderung stark an. Das Maximum im Kurvenverlauf kennzeichnet die Kristallitschmelztemperatur, da der Prüfstempel während des Aufschmelzens der Probe einsinkt. Bei PTFE wird kein Maximum am Kristallitschmelzpunkt beobachtet, da PTFE auch im Schmelzzustand aufgrund seiner hohen Viskosität formstabil bleibt [PoIS89]. Die gemessenen Werte der Kristallitschmelztemperaturen sind in Tab. 6 genannt.

Aus den Meßkurven für die relative thermische Längenänderung wurde die Abhängigkeit des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_m von der Temperatur abgeleitet, dessen Verlauf in Abb. 37 dargestellt ist.

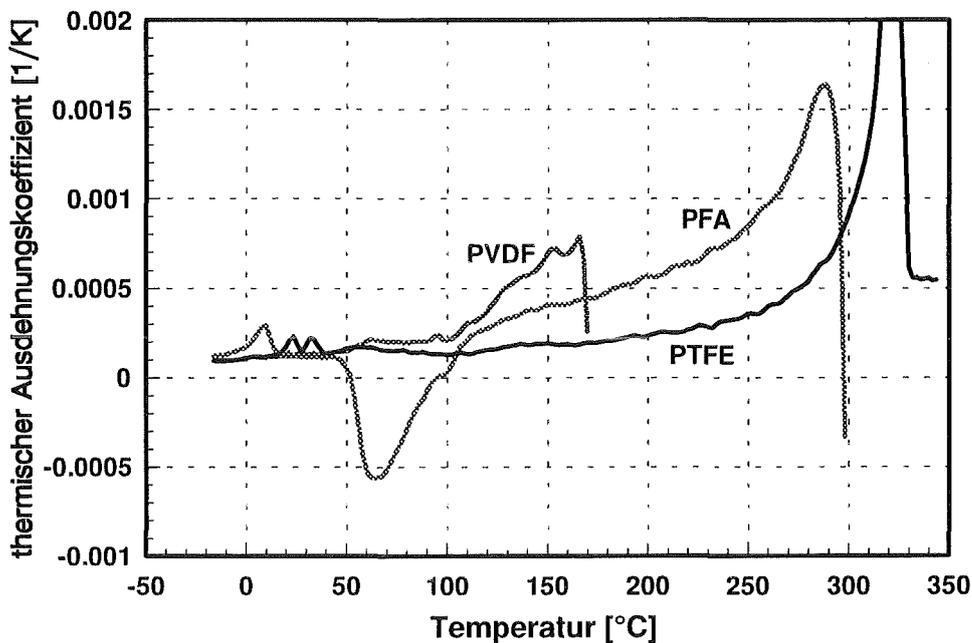


Abb. 37 Temperaturabhängiger Verlauf des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fluorkunststoffe PVDF, PFA und PTFE, ermittelt aus TMA-Messungen. Die Ausdehnungskoeffizienten wurden aus dem Verlauf der dl/l -Kurven bei einer Schrittweite von 2 °C ermittelt, wobei die Meßpunkte für dl/l innerhalb eines Intervalls von ± 5 °C um den Stützpunkt zur Berechnung herangezogen wurden.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten steigen mit zunehmender Temperatur an. Eine Ausnahme bildet im Temperaturbereich zwischen 50 und 90 °C das PFA, das dort, wie bereits aus dem Verlauf der dl/l -Kurve erkennbar war, einen negativen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Die Höchstwerte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten werden in der Nähe der Kristallitschmelztemperatur gemessen, bevor der Prüfstempel in die Probe einzusinken beginnt.

In Tab. 6 sind ergänzend die aus den Meßwerte errechneten mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten in den Temperaturbereichen zwischen 25 und 100 °C sowie zwischen 100 und 200 °C aufgeführt.

Werkstoff	T_S [°C]	$\alpha_{m,25..100}$ [1/K]	$\alpha_{m,100..200}$ [1/K]
PVDF	180	$182 \cdot 10^{-6}$	--
PFA	306	$(-146 \cdot 10^{-6})$	$374 \cdot 10^{-6}$
PTFE	322	$154 \cdot 10^{-6}$	$181 \cdot 10^{-6}$

Tab. 6 Übergangstemperaturen (Kristallitschmelztemperatur T_S) und mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten α_m von Fluorpolymeren zur Mikrostrukturabformung in den Temperaturbereichen 25 bis 100 °C sowie 100 bis 200 °C. Die Daten wurden in TMA-Messungen bei einer Heizrate von 2 K/min ermittelt.

3.2.2.2 Zugprüfung

Mit Hilfe von Zugversuchen wurde die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Fluorpolymere PVDF und PFA sowie von PTFE als Referenzwerkstoff untersucht.

In Abb. 38 ist der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven von PVDF und PFA bei verschiedenen Prüftemperaturen dargestellt. PVDF zeigt bereits bei Raumtemperatur duktilen Bruchverhalten. Die Bruchdehnung nimmt mit steigender Temperatur zu. Oberhalb einer Prüftemperatur von 100 °C wird innerhalb des Meßbereichs kein Bruch mehr festgestellt. Vor dem Bruch entsteht zunächst eine lokale Einschnürung, deren Ausbildung mit dem Abfall in der Spannungs-Dehnungs-Kurve zusammentrifft. Diese Einschnürung breitet sich dann über die gesamte Meßlänge aus. Dabei steigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve wieder leicht an.

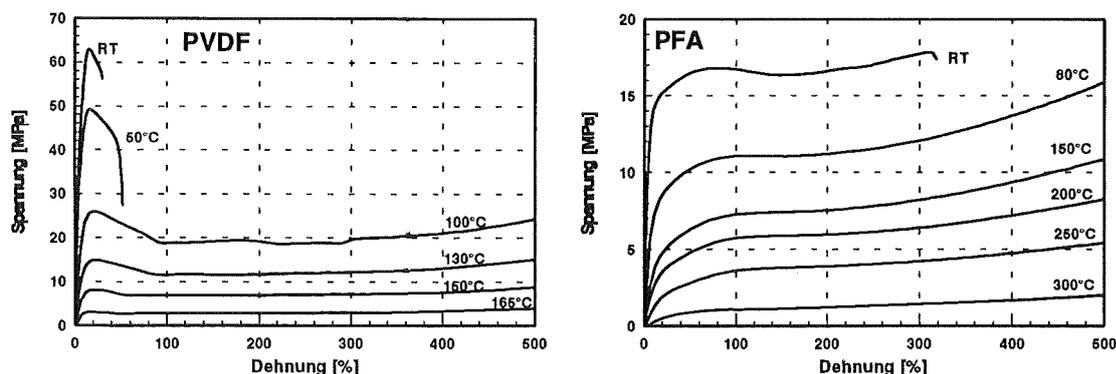


Abb. 38 Temperaturabhängiger Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven von PVDF und PFA. Die Kurven wurden im einachsigen Zugversuch ermittelt.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven von PFA liegen bei gleichen Temperaturen generell unter denen von PVDF. Bereits bei Raumtemperatur verhält sich PFA duktiler als PVDF. Ab Prüftemperaturen von 80 °C ist bei PFA innerhalb des untersuchten Meßbereichs kein Bruch mehr zu verzeichnen. Wie bei PVDF kommt es vor dem Bruch zu einer lokalen Einschnürung, die sich anschließend über die gesamte Meßlänge ausbreitet. Ein Abfall in der Spannungs-Dehnungs-Kurve von PFA ist jedoch nur bei Raumtemperatur und ca. 100 % Dehnung festzustellen.

Aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden die Werkstoffkennwerte der Fluorpolymere bestimmt. Sie werden hier zusammen mit den Werkstoffkennwerten von PMMA vorgestellt, die von A. Michel [Mich92] ermittelt wurden.

In Abb. 39 ist die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften, i.b. der 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ und der Zugfestigkeit R_m , von der Temperatur aufgetragen. Zur Bestimmung der Zugfestigkeitswerte wurde bei den Fluorpolymeren das erste Maximum der Spannungs-Dehnungs-Kurve bzw. im Falle von PFA der Wendepunkt im Kurvenverlauf herangezogen, da dort die Einschnürung einsetzt. Daher liegen die tatsächlichen Zugfestigkeiten der Fluorpolymere gegenüber den so ermittelten Werten im allgemeinen bei höheren Spannungen (vgl. Abb. 38).

Der Abhängigkeit des Zug-E-Moduls E sowie der Bruchdehnung ϵ_R von der Temperatur ist in Abb. 40 dargestellt. Die Zugversuche wurden generell nur bis zu einer maximalen Dehnung von 500 % durchgeführt. Der Wert 500 % für die Bruchdehnung in Abb. 40 bedeutet daher, daß innerhalb dieses Meßbereichs kein Bruch festgestellt wurde.

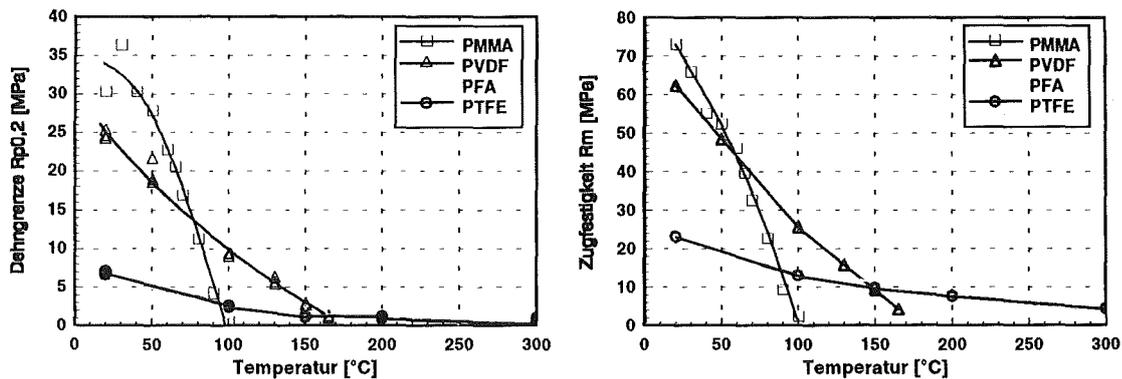


Abb. 39 Temperaturabhängiger Verlauf der 0,2%-Dehngrenze und der Zugfestigkeit der Fluorpolymere PVDF und PFA im Vergleich zu PTFE und PMMA.

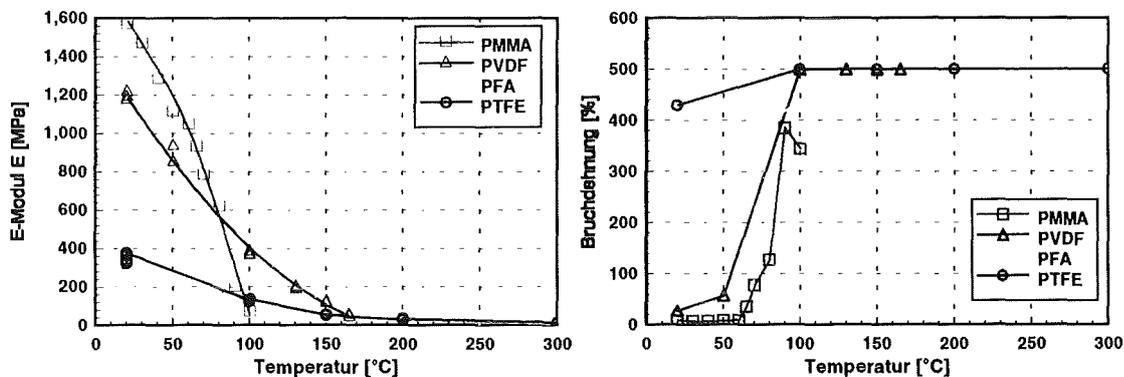


Abb. 40 Temperaturabhängiger Verlauf des Zug-E-Moduls und der Reißdehnung der Fluorpolymere PVDF und PFA im Vergleich zu PTFE und PMMA. Die Versuche wurden spätestens bei einer Dehnung von 500 % abgebrochen.

Die Abnahme der Festigkeitswerte mit zunehmender Temperatur ist umso stärker, je geringer die thermische Beständigkeit des Kunststoffes ist. So besitzt PMMA bis zu einer Temperatur von ca. 80 °C die höchsten Werte der 0,2%-Dehngrenze. Oberhalb dieser Temperatur wird es von PVDF abgelöst, dessen Dehngrenzenwerte erst bei Temperaturen über 150 °C von PFA und PTFE übertroffen werden. Die Meßkurven von PFA und PTFE unterscheiden sich dabei praktisch nicht. Die Kurven der Zugfestigkeitswerte (Abb. 39) und des E-Moduls (Abb. 40) verlaufen völlig analog zu denen der Dehngrenzen.

Die Bruchdehnung der untersuchten Kunststoffe verhält sich umgekehrt zu den übrigen Festigkeitswerten. PMMA weist unterhalb von ca. 60 °C Spröbruchverhalten mit sehr geringen Bruchdehnungen auf. Erst bei höheren Temperaturen bricht PMMA duktil. Dagegen werden die getesteten Fluorpolymere bereits bei Raumtemperatur merklich plastisch deformiert, bevor es zum Bruch kommt. Dabei

besitzen PFA und PTFE bei Raumtemperatur mit Werten von mehr als 300 % deutlich höhere Bruchdehnungen als PVDF mit 28 %. Oberhalb von ca. 100 °C tritt innerhalb des Meßbereichs bei allen Fluorkunststoffen überhaupt kein Bruch mehr auf.

3.2.3 Diskussion

Ein wesentlicher Unterschied zwischen PMMA und der Gruppe der Fluorpolymere ergibt sich bereits aus ihrer Morphologie. So liegt PMMA bei Raumtemperatur als amorphes Polymer vor und geht bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur von ca. 120 °C in einen viskoelastischen Zustand über. Fluorpolymere dagegen liegen bei Raumtemperatur in teilkristalliner Modifikation mit hohem Anteil an kristallinen Bereichen (PTFE bis 95 %) vor. Die Glasübergangstemperatur der amorphen Zonen zwischen den kristallinen Bereichen liegt bei den Fluorpolymeren unterhalb der Raumtemperatur.

Die Umformtemperatur für PMMA liegt oberhalb des Glasübergangspunkts. Diese Forderung genügt bei den teilkristallinen Fluorpolymeren nicht, da erst oberhalb der Kristallitschmelztemperatur aufgrund des Aufschmelzens der kristallinen Bereiche die Viskosität stark abnimmt. Die Abnahme der Viskosität ist dann aber im gleichen Temperaturintervall stärker als die von PMMA oberhalb des Glasübergangspunkts. Eine sinnvolle Umformtemperatur liegt deshalb oberhalb der Kristallitschmelztemperatur des Fluorpolymers. Dies bedingt deutlich höhere Umformtemperaturen als zur Strukturierung von PMMA erforderlich sind. Für PVDF sind folglich Umformtemperaturen oberhalb von ca. 170 °C und für PFA oberhalb von ca. 300 °C erforderlich.

Die Entformtemperatur muß in jedem Fall unterhalb der Kristallisationstemperatur des Polymers liegen, d.h. bei PVDF unterhalb von ca. 155 °C und bei PFA unterhalb von ca. 285 °C.

Damit die Mikrostrukturen fehlerfrei entformt werden können, muß die Beanspruchung beim Entformvorgang kleiner als der Werkstoffwiderstand des Formstoff bei der Entformtemperatur sein. Zur Abschätzung der Beanspruchung wurde von A. Michel [Mich93] ein vereinfachtes Modell des Entformvorgangs vorgestellt. Danach hängt die Beanspruchung im wesentlichen von der Reibkraft ab, die von dem Reibwert, der Mikrostrukuroberfläche und von der Flächenpressung zwischen Mikrostruktur und Abformwerkzeug bestimmt wird. Eine

Flächenpressung wird durch die Abkühlung des Formstoffs im Abformwerkzeug und ein dadurch verursachtes Aufschumpfen bewirkt. Sie hängt daher von den Geometrien der Mikrostrukturen, den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Abformwerkzeug und Formstoff, dem E-Modul des Formstoffs und dem Temperaturunterschied zwischen Kristallisationstemperatur und Entformtemperatur ab. Der Werkstoffwiderstand beim Entformvorgang wird hauptsächlich durch die (laterale) Strukturgeometrie und die Dehngrenze des Werkstoffs bei der Entformtemperatur bestimmt.

Aufschumpfeffekte wirken sich bei der Abformung von Mikrostrukturen aus Fluorkunststoffen stärker als bei der Abformung mit PMMA aus, da der Einfluß des größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fluorpolymere gegenüber dem des kleineren E-Moduls überwiegt. Dadurch sind bei gleichen Geometrien und Temperaturdifferenzen höhere Flächenpressungen zu erwarten. Zusätzlich ist die Dehngrenze bei höheren Temperaturen, die als Entformtemperaturen in Betracht kommen, deutlich geringer als die des PMMA in dessen Entformtemperaturbereich [Mich93]. Andererseits begünstigt der wesentlich niedrigere Reibungskoeffizient der Fluorpolymere die Entformung, indem bei gleicher Flächenpressung niedrigere Reibkräfte auftreten.

PFA weist gegenüber PVDF nochmals deutlich höhere thermische Ausdehnungskoeffizienten und erheblich kleinere Dehngrenzenwerte auf. Damit ist zu erwarten, daß bei sonst gleichen Bedingungen die Beanspruchung von PFA-Mikrostrukturen beim Entformen größer und der Werkstoffwiderstand kleiner als bei PVDF ist.

Eine besonders wichtige Eigenschaft der Fluorpolymere ist das duktile Verhalten. Bereits bei Raumtemperatur weisen sie, bevor es zum Bruch kommt, einen ausgeprägten Bereich mit plastischer Verformung auf, während PMMA bis zu Temperaturen von ca. 60 °C [Mich93] Spröbruchverhalten zeigt. Bei hohen Temperaturen, die als Entformtemperaturen in Frage kommen, liegt die Bruchdehnung sogar oberhalb von 500 %. Daraus ergibt sich, daß an Mikrostrukturen aus Fluorkunststoffen zwar häufiger als bei PMMA plastische Deformationen aufgrund der niedrigen Streckgrenzenwerte auftreten können, wogegen Abrisse erst nach extremer plastischer Deformation vorkommen können. Auch bei ungünstig gewählten Abformbedingungen ist daher kaum ein Abreißen von Mikrostrukturen zu erwarten.

3.3 Bestimmung der Umformbedingungen für PVDF

PVDF zeichnet sich gegenüber den anderen untersuchten Fluorkunststoffen durch die niedrigste Verarbeitungstemperatur und die höchsten Festigkeitswerte bis zu einer Temperatur von ca. 150 °C aus. Die chemische Beständigkeit von PVDF ist dabei kaum geringer als die anderer Fluorpolymere und für die meisten Einsatzgebiete völlig ausreichend. Damit ist es für Anwendungen, die einerseits medizinische Kompatibilität oder chemische Beständigkeit und andererseits hohe mechanische Festigkeitswerte erfordern, ein gut geeigneter Werkstoff. Deshalb wurde der Prozeß zum Vakuumwarmumformen von Mikrostrukturen aus PVDF bevorzugt entwickelt.

3.3.1 Grundlagen und Versuchstechnik

Die Abformversuche wurden mit der rechnergesteuerten Laboranlage RIM 3 durchgeführt, die ursprünglich für die Kunststoffabformung im Reaktionsgießverfahren (RIM = Reaction Injection Molding) konzipiert war, aber auch zum Vakuumwarmumformen von thermoplastischen Kunststoffen geeignet ist. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Laboranlage wurden bereits mehrfach beschrieben [Harm90, Mich93]. In einer Vakuumkammer befindet sich das zweiteilige, aus oberem und unterem Werkzeugkörper bestehende Werkzeug, dessen unterer Werkzeugkörper mit einer hydraulischen Schließeinheit relativ zum oberen verfahren werden kann.

In die Abformapparatur RIM 3 wurde der in Abb. 41 schematisch dargestellte Werkzeugaufbau eingebaut.

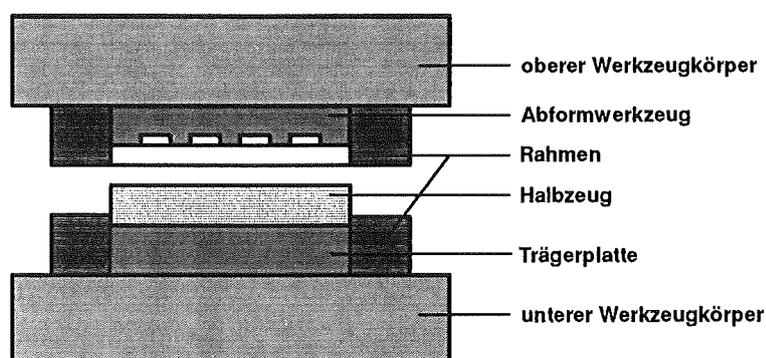


Abb. 41 Schematische Darstellung des Werkzeugaufbaus beim Vakuumwarmumformen von Fluorpolymeren.

Das LIGA-Abformwerkzeug ist in einem Rahmen am oberen, feststehenden Werkzeugkörper befestigt. Auf dem unteren Werkzeugkörper werden eine Trägerplatte mit hinterschnittenen Haltestrukturen und ein die Trägerplatte umschließender Rahmen montiert. Auf die Trägerplatte wird schließlich ein Halbzeug aus dem Formstoff gelegt.

Zur Umformung des Formstoffs wird das mikrostrukturierte Abformwerkzeug bei geöffnetem Werkzeug evakuiert. Beide Werkzeughälften werden auf die Umformtemperatur aufgeheizt und anschließend mit der vorgegebenen Umformkraft geschlossen. Der Formstoff fließt dadurch in die Mikrostrukturen des Abformwerkzeugs und um die Haltestrukturen der Trägerplatte, wobei überschüssiger Formstoff zwischen den Werkzeughälften seitlich aus dem Werkzeug verdrängt wird. Nach einer Haltezeit, während der Umformkraft und Umformtemperatur konstant sind, wird das Werkzeug auf die Entformtemperatur abgekühlt. Nach einer erneuten Haltezeit bei Entformtemperatur wird zunächst die Umformkraft abgebaut und schließlich das Werkzeug geöffnet. Dabei wird das Kunststoffformteil mit Hilfe der hinterschnittenen Haltestrukturen auf der Trägerplatte gehalten und die abgeformte Kunststoffmikrostruktur aus dem Abformwerkzeug entformt.

Die Versuche wurden mit einem Abformwerkzeug mit Kreisringstrukturen durchgeführt, wobei die wichtigsten beeinflussbaren Abformbedingungen, die Umformtemperatur T_p , die Umformkraft F , die Haltezeit t bei T_p und anliegender Umformkraft sowie die Entformtemperatur T_E , systematisch variiert wurden. Die Bereiche der Abformbedingungen (vgl. Tab. 7) wurden anhand der vorangegangenen Werkstoffuntersuchungen festgelegt.

Umformtemperatur T_p [°C]	175, 180, 185, 190, 195, 200
Entformtemperatur T_E [°C]	50, 75, 100, 120, 130, 140, 150
Umformkraft F [kN]	2, 5, 10, 15, 20, 30
Haltezeit t bei T_p [min]	1, 2, 3, 5, 10, 15

Tab. 7 Versuchsraum für die Bestimmung der Abformbedingungen von PVDF.

Zur Bestimmung eines geeigneten Arbeitspunktes wurden diese Bereiche mit der Methode der statistischen Versuchsplanung und Modellierung untersucht. Dazu wurde die Software APO (Analyse Prozeß Optimierung, Fa. Systegra) eingesetzt.

Der in Tab. 7 gezeigte Versuchsraum mit vier Variablen und mehreren Niveaus jeder einzelnen Variablen wird durch 1512 Versuche vollständig beschrieben. Mit Hilfe von APO wurde aus diesem Versuchsraum ein Versuchsplan mit zunächst 28 Versuchen ermittelt, der später auf 36 Versuche erweitert wurde.

Um eine Auswertung der Versuchsergebnisse vornehmen zu können, muß das Abformergebnis geeignet bewertet werden. Hierfür wurden mehrere Qualitätskriterien definiert:

- Befüllung: An kreisringförmigen Mikrostrukturen der Wandstärke 75 µm und der Höhe 210 µm wurde überprüft, ob die Mikrostrukturen vollständig durch den Formstoff befüllt werden konnten.
- Schwundblasen: Es wurde geprüft, ob innerhalb des abgeformten Teils Schwundblasen oder Einfallstellen auftreten. Diese können z.B. durch Volumenänderungen im Verlauf der Kristallisation oder durch thermische Kontraktion des Formstoffs verursacht werden.
- Restschichtdicke: Die Dicke der aus dem Werkzeug verdrängten Formstoffschicht, die die Höhe des minimalen Fließspaltes angibt und daher den Druck im geschlossenen Werkzeug bestimmt, wurde gemessen.
- Abscherung (laterale Deformation): Die Breite des deformierten Bereichs an Mikrostrukturkanten wurde mit einem Linienbreitenmeßgerät in ca. 10 mm Abstand von der Probenmittelachse an besonders gefährdeten Strukturen ermittelt. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat, Formstoff und Abformwerkzeug kommt es zur Ausbildung von Spannungen, die während des Entformvorgangs zu einer Kontraktion des Kunststoffes führen. Im Bereich der Strukturkanten können sich dadurch plastische Deformationen (Abscherungen) ergeben.
- Strukturhöhe (Deformation in Entformrichtung): Die Strukturhöhen von Kreisringstrukturen wurden an einem Mikroskop mit Meßtaster am Mikroskopisch ermittelt und der Mittelwert der Strukturhöhen berechnet. Erhöhte Strukturhöhen treten auf, wenn während des Entformvorgangs die Zugbeanspruchung größer als die Dehngrenze des Formstoffs ist. Kreisringstrukturen sind besonders problematisch und wurden daher für diese Untersuchung ausgewählt, da diese

während des Temperaturzyklus zwischen Umformung und Entformung im Abformwerkzeug auf schrumpfen und daher höheren Entformkräften ausgesetzt sind (vgl. [Mich93]).

3.3.2 Ergebnisse

Innerhalb der untersuchten Abformbedingungen waren die Kreisringstrukturen mit 75 µm Wandstärke und 210 µm Höhe stets vollständig befüllt. Bei einer Reduzierung der Umformtemperatur auf 170 °C in den Bereich der Kristallit-schmelztemperatur von PVDF wurden diese Strukturen nur noch teilweise ausgeformt. Eine hohe Umformkraft begünstigt die vollständige Befüllung, wobei jedoch der Einfluß der Umformtemperatur dominiert.

Die Bildung von Schwundblasen oder Einfallstellen war ausschließlich von der Umformtemperatur abhängig. Bei Umformtemperaturen bis zu 180 °C traten keine Schwundblasen auf, während ab 185 °C stets Schwundblasen beobachtet wurden. Bei 185 °C wurde der mikrostrukturierte Bereich durch die Schwundblasen noch nicht gestört, oberhalb von 185 °C waren dagegen auch Einfallstellen im Mikrostrukturbereich zu beobachten. Die Bildung von Schwundblasen ist darauf zurückzuführen, daß der Polymerfilm zwischen Werkzeugstirnfläche und Substrat (Restschicht) so dünn wird, daß der Druck im Bereich der Mikrostrukturen im Verlauf des Abkühlvorgangs bis zur Erstarrung der Schmelze stark abfällt.

Dies wird durch die Ergebnisse der Restschichtdickenmessung bestätigt, deren Abhängigkeit von der Umformtemperatur in Abb. 42 aufgetragen ist. Die Restschichtdicke hängt ebenfalls nur von der Umformtemperatur merklich ab. Mit steigender Umformtemperatur nimmt die Restschichtdicke zunächst drastisch ab und bleibt dann ab einer Umformtemperatur von 185 °C annähernd konstant zwischen 50 und 150 µm. Die große Streuung der Restschichtdicke bei 175 °C und auch bei 180 °C ist darauf zurückzuführen, daß bereits geringe Temperaturschwankungen hohe Viskositätsunterschiede zur Folge haben.

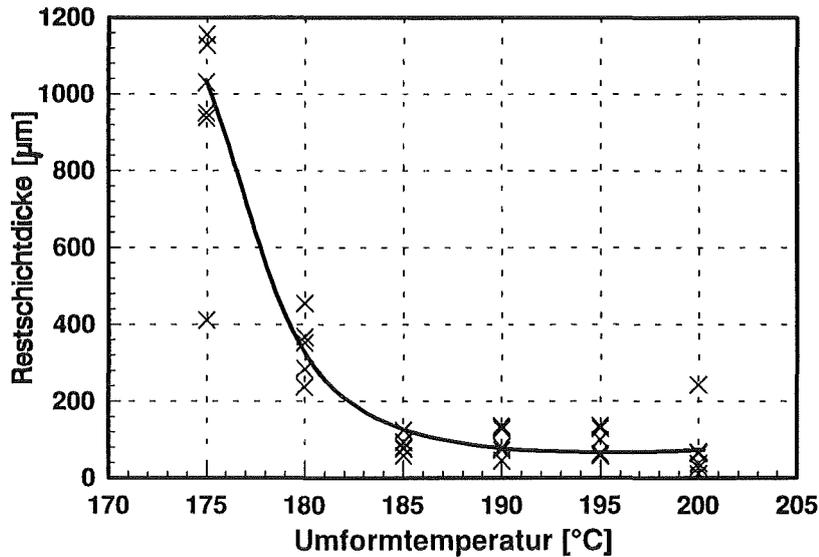


Abb. 42 Abhängigkeit der Restschichtdicke von der Umformtemperatur T_p .

Während des Entformvorgangs entstehen Abscherungen an Mikrostrukturkanten, wenn die Mikrostrukturen mit Hilfe der Trägerplatte aus dem Abformwerkzeug gezogen werden. Die Breite des deformierten Bereichs ist ein Maß für die plastische Deformation, die die Mikrostrukturen während des Entformvorgangs quer zur Entformungsrichtung erfahren. Bei nahezu allen Versuchen wurden Abscherungen festgestellt. Sie hängen praktisch ausschließlich von der Entformtemperatur ab. Aus Abb. 43 wird deutlich, daß mit abnehmender Entformtemperatur die Breite des plastisch deformierten Bereichs und die Streuung der Meßwerte zunimmt. Erst oberhalb einer Entformtemperatur von 100 °C ist die Breite des deformierten Bereichs kleiner als 20 μm . Die Entformtemperatur sollte daher bei möglichst hohen Temperaturen liegen. Die übrigen Abformparameter haben keinen merklichen Einfluß, jedoch steigt die Streuung der Meßwerte mit zunehmender Umformtemperatur an.

Von den Deformationen sind stets die Strukturkanten besonders betroffen, die der längeren Mittelachse des Formteils zugewandt sind. Dies ist dadurch zu erklären, daß das Formteil größere thermische Dehnungen als das Abformwerkzeug erfährt und deshalb an diesen Kanten die Belastung am größten ist. Die der kürzeren Mittelachse des Formteils zugewandten Strukturkanten sind im allgemeinen weniger stark deformiert, obwohl ihr Abstand zur Formteilmittelpunkt größer sein kann, da in dieser Richtung ein Schrumpfen des Formteils durch die Haltestrukturen des Substrats weitgehend verhindert wird.

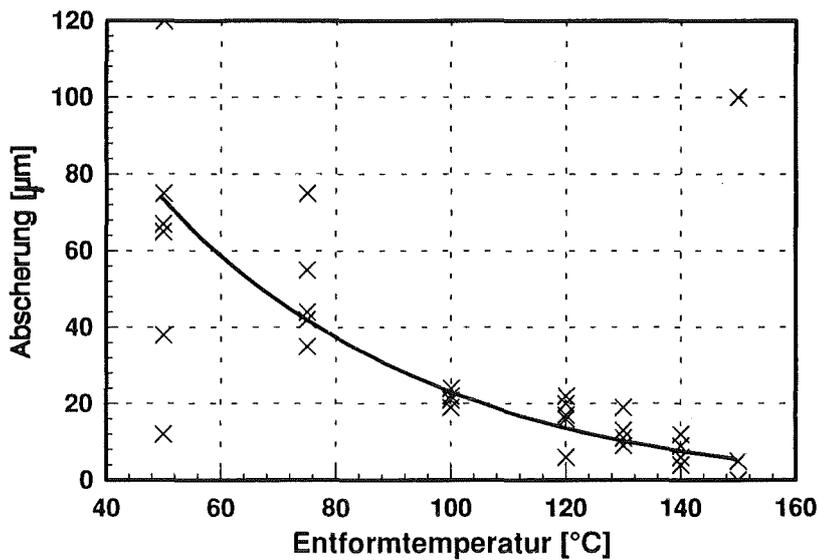


Abb. 43 Abhängigkeit der Abscherungen von der Entformtemperatur T_E .

Die Strukturhöhe der kreisringförmigen Mikrostrukturen ist ein Maß für die plastische Deformation der Mikrostrukturen während des Entformvorgangs in Entformungsrichtung. Die Mikrostrukturen aus PVDF wurden zum Teil erheblich gedehnt. Dagegen traten bei PVDF im Gegensatz zu PMMA kaum abgerissene Mikrostrukturen auf. Einzelne abgerissene Mikrostrukturen wurden nur bei sehr hohen Umformtemperaturen von ca. 200 °C, langer Haltezeit und hohen Entformtemperaturen oberhalb von 120 °C nach vorausgegangenen plastischen Deformationen festgestellt.

Die gemessene Strukturhöhe hängt sowohl von der Entformtemperatur als auch von der Umformtemperatur ab. Dagegen wurde kein Einfluß der Umformkraft auf die Strukturhöhe festgestellt. Ebenso hat die Haltezeit nur sehr geringen Einfluß auf die Strukturhöhe. Allerdings waren die Streuungen der Meßwerte bei mittleren Haltezeiten um 5 Minuten am geringsten.

In Abb. 44 sind die Meßwerte der Strukturhöhe in Abhängigkeit von der Entformtemperatur und der Umformtemperatur dreidimensional aufgetragen. Geringe Deformationen, d.h. kleine mittlere Strukturhöhen der Kreisringstrukturen, werden dann erreicht, wenn entweder die Umformtemperatur oder die Entformtemperatur niedrig ist. Nehmen sowohl die Umformtemperatur als auch die Entformtemperatur zu, so steigt die mittlere Strukturhöhe an. Extreme Strukturhöhen von über 300 µm, die auf plastische Dehnungen von mehr als 50 % zurückzuführen sind, werden bei hoher Entformtemperatur über 120 °C und gleichzeitig hoher Umformtemperatur über 185 °C beobachtet.

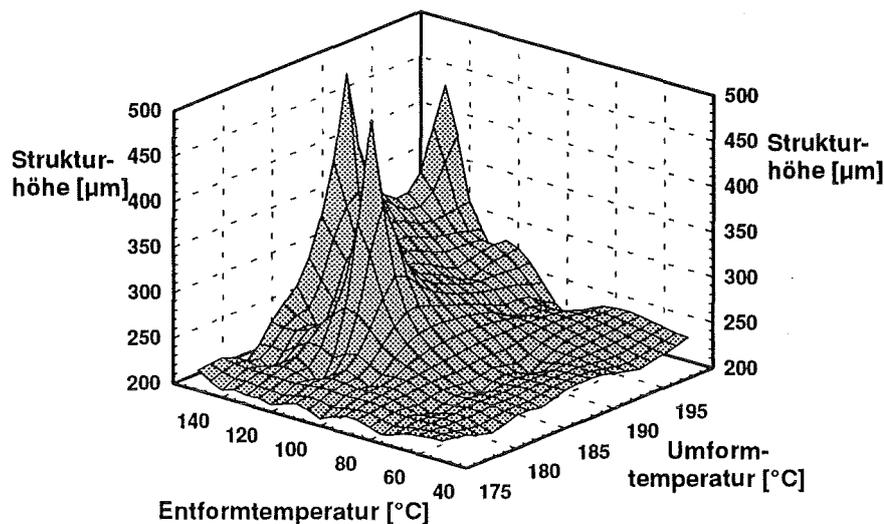


Abb. 44 Mittlere Höhe abgeformter Kreisringstrukturen aus PVDF in Abhängigkeit von der Umformtemperatur T_p und der Entformtemperatur T_E (Sollhöhe 210 µm).

Dies zeigt auch Abb. 45, in der die mittlere Strukturhöhe in Abhängigkeit von der Umformtemperatur bzw. der Entformtemperatur in je einem Diagramm aufgetragen ist.

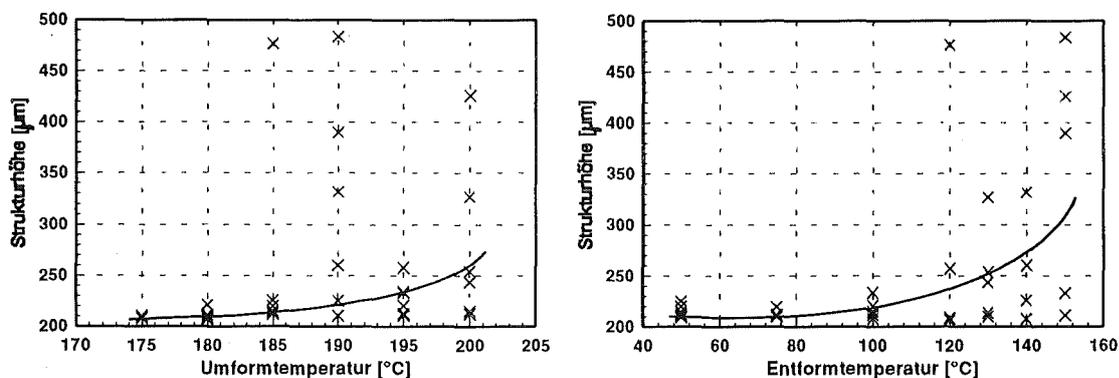


Abb. 45 Mittlere Höhe abgeformter Kreisringstrukturen aus PVDF in Abhängigkeit von der Umformtemperatur T_p (links) und der Entformtemperatur T_E (rechts).

Die mittlere Strukturhöhe der Kreisringstrukturen und die Streuung der Meßergebnisse steigt mit zunehmender Umformtemperatur an. Dabei bewirken Umformtemperaturen zwischen 175 und 180 °C keine größeren Strukturhöhen. Bei einer Umformtemperatur von 185 °C werden dagegen bereits plastische Deformationen von ca. 10 % der ursprünglichen Strukturhöhe und mit weiter ansteigender Umformtemperatur sogar Dehnungen von mehr als 100 % bei

gleichzeitig großer Streuung der Meßwerte beobachtet. Ebenso ist mit zunehmender Entformtemperatur ein Anstieg der mittleren Strukturhöhen und der Streuung festzustellen. Entformtemperaturen unter 100 °C bewirken keinen merklichen Anstieg in der mittleren Strukturhöhe, während oberhalb einer Entformtemperatur von 100 °C teilweise sehr große Dehnungen zwischen 10 und mehr als 100 % auftreten, wobei die Streuung der gemessenen Werte wiederum deutlich zunimmt.

Die mit wachsender Umform- und Entformtemperatur zunehmende Strukturhöhe hat zwei wesentliche Ursachen. Einerseits nimmt mit steigender Umformtemperatur die Viskosität der Schmelze ab, wodurch auch kleinste Rauigkeiten im Abformwerkzeug zunehmend ausgefüllt werden, so daß die Mikrostrukturen stärker im Abformwerkzeug haften und die Reibkräfte während des Entformens ansteigen. Andererseits nimmt mit steigender Entformtemperatur die Dehngrenze ab, so daß der Belastung während des Entformens ein kleinerer Werkstoffwiderstand entgegensteht. Trifft beides gleichzeitig ein und übersteigt die Belastung des Entformvorgangs die Dehngrenze des Formstoffs, so kommt es zu plastischen Deformationen.

3.3.3 Diskussion

Mit dem Vakuumwarmumformverfahren konnten Mikrostrukturen aus PVDF abgeformt werden. Es zeigt sich, daß lediglich die Umformtemperatur und die Entformtemperatur das Abformergebnis entscheidend beeinflussen. Haltezeit und Umformkraft haben keinen merklichen Einfluß. In Tab. 8 sind die Versuchsbedingungen zusammengestellt, die bezüglich der beschriebenen Qualitätskriterien zu guten Versuchsergebnissen führten.

Die günstigsten Umformtemperaturen für PVDF liegen im Bereich von 175 bis 185 °C. In diesem Temperaturbereich werden die Mikrostrukturen des Abformwerkzeugs vollständig ausgeformt und gleichzeitig ist die Restschicht ausreichend dick, damit keine Schwundblasen oder Einfallstellen im Bereich der Mikrostrukturen auftreten können. Höhere Umformtemperaturen wirken sich ungünstig aus, indem aufgrund der geringeren Viskosität des Formstoffs Mikrorauigkeiten im Abformwerkzeug besser ausgefüllt werden, wodurch die Belastung der Mikrostrukturen während des Entformens zunimmt. Dies kann zu plastischen Deformationen führen, die sich in größeren Mikrostrukturhöhen äußern.

Bei diesen Umformtemperaturen können die Entformtemperaturen für PVDF zwischen 100 bis 140 °C liegen. Allerdings muß bei der Wahl der geeigneten Entformtemperatur ein Kompromiß gefunden werden, da sich diese auf die plastische Deformation in lateraler Richtung (Abscherungen) und die plastische Deformation in Entformungsrichtung (Strukturhöhe) gegenläufig auswirkt. Um Abscherungen zu vermeiden, sollte die Entformtemperatur möglichst hoch gewählt werden, andererseits ist dann die Dehngrenze des Formstoffs geringer, so daß durch plastische Verformung größere Strukturhöhen auftreten können. Je niedriger die Umformtemperatur dabei gewählt wird, desto höhere Entformtemperaturen sind im allgemeinen möglich. Dabei ist die optimale Entformtemperatur ausgeprägt von der Anordnung und den Geometrien der Mikrostrukturen abhängig, insbesondere davon, ob die Mikrostrukturen stärker durch laterale Deformation, wie z.B. bei kleinen säulenartigen Strukturen im Randbereich des Formteils, oder durch Deformation in Entformrichtung, wie z.B. bei kreisringförmigen Strukturen, gefährdet sind.

Diese Ergebnisse konnten an weiteren Abformwerkzeugen und an der zweiten am IMT vorhandenen Abformapparatur (RIM 2) [Voll87] bestätigt werden.

Qualitätskriterium	Umformtemperatur T_p	Umformkraft F	Haltezeit t_p	Entformtemperatur T_E
Befüllung	ab 175 °C	---	---	---
Schwundstellen	175 - 185 °C	---	---	---
Abscherungen	---	---	---	100 - 150 °C
Strukturhöhe	175 - 185 °C	---	---	bis 140 °C
	ab 185 °C	---	---	bis 100 °C

Tab. 8 Übersicht der Einstellwerte der Abformparameter und der Qualitätskriterien. Die angegebenen Werte führten bezüglich des jeweiligen Kriteriums zu guten Abformergebnissen. Ein Feld enthält Striche, wenn kein merklicher Einfluß des Abformparameters auf die Qualität der Mikrostrukturen festgestellt wurde.

Abb. 46 zeigt Mikrostrukturen aus PVDF, die bei einer Umformtemperatur von 180 °C und einer Entformtemperatur von 120 °C abgeformt wurden, im Vergleich

zu Mikrostrukturen aus PMMA. Die gezeigten Kreisringstrukturen weisen eine Wandstärke von $75\ \mu\text{m}$ bei einer Strukturhöhe von $210\ \mu\text{m}$ auf. Im Ausschnitt ist neben der Kreisringstruktur eine Säule von ca. $20\ \mu\text{m}$ Durchmesser als Folge eines Maskenfehlers zu erkennen. Die Qualität der Mikrostrukturen aus PMMA und aus PVDF ist vergleichbar. Anhand der Säule wird das unterschiedliche Werkstoffverhalten von PMMA und PVDF deutlich. Während die Säule aus PMMA aufgrund der Belastung beim Entformen teilweise abgerissen ist, wurde die Säule aus PVDF vollständig entformt, ist aber plastisch deformiert.

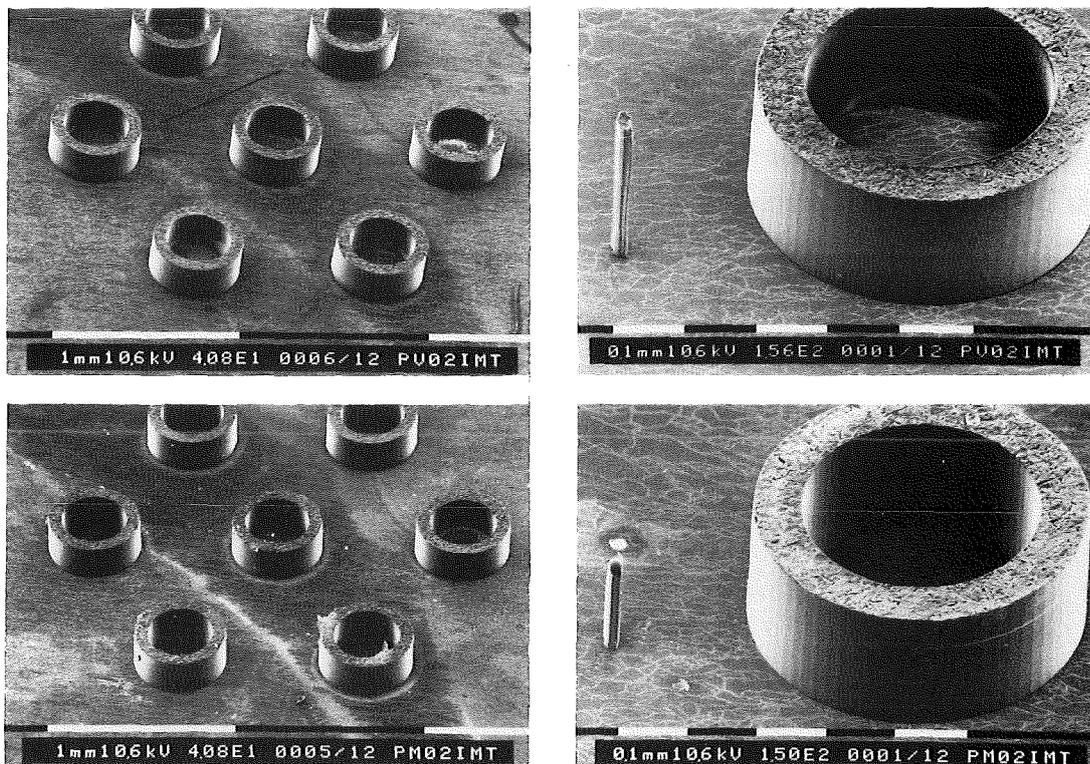


Abb. 46 REM-Aufnahmen abgeformter Kreisringstrukturen aus PVDF (oben) und PMMA (unten) im Vergleich. Im Ausschnitt (rechts) ist neben der Kreisringstruktur eine schmale Säule zu erkennen, die auf einen Maskenfehler zurückzuführen ist. Beim PMMA-Formteil ist die Säule teilweise abgerissen, beim PVDF-Formteil ist sie vollständig erhalten, aber plastisch deformiert.

3.4 Voruntersuchungen zum Vakuumwarmumformen von PFA

Neben der Entwicklung des Vakuumwarmumformprozesses für PVDF wurden orientierende Abformversuche zur Mikrostrukturierung von PFA durchgeführt, das sich durch die bessere chemische Beständigkeit und noch höhere Einsatztemperaturen auszeichnet, aber wesentlich niedrigere mechanische Festigkeits-

werte als PVDF in dessen Einsatzbereich aufweist. Aufgrund der höheren thermischen Beständigkeit des PFA sind erheblich höhere Umformtemperaturen als zur Mikrostrukturierung von PVDF oder PMMA erforderlich.

Da das Werkstoffverhalten von PFA dem des PVDF ähnelt, wirken sich die Abformbedingungen grundsätzlich ähnlich aus. Die Umformtemperatur liegt oberhalb des Kristallitschmelzpunkts von PFA (ca. 305 °C), wobei deutlich höhere Temperaturen vermieden werden müssen, um Schwundblasen und Einfallstellen zu vermeiden. Die Entformtemperatur liegt bei möglichst hohen Temperaturen, aber unter der Kristallisationstemperatur, so daß die thermische Schwindung des Formstoffs im Abformwerkzeug bei geschlossener Form gering gehalten wird. Dies ist besonders wichtig, da der thermische Ausdehnungskoeffizient von PFA erheblich höher ist als der des PVDF, so daß bei gleicher Temperaturdifferenz mit einer höheren Beanspruchung aufgrund der thermischen Schwindung gerechnet werden muß. Gleichzeitig liegt die Dehngrenze des PFA bei deutlich geringeren Werten als die des PVDF und nimmt mit abnehmender Temperatur nur sehr langsam zu, so daß auch der Werkstoffwiderstand eher geringer ist als der des PVDF.

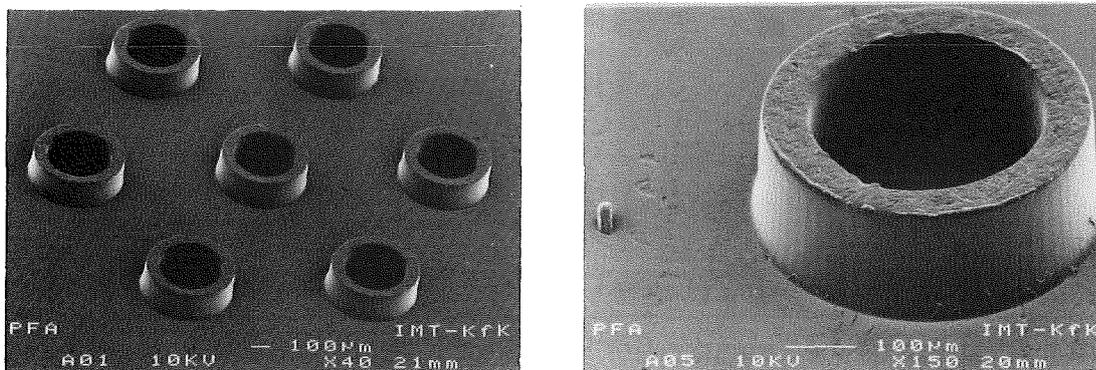


Abb. 47 REM-Aufnahmen abgeformter Kreisringstrukturen aus PFA (s. auch Abb. 46). Der Durchmesser des Kreisrings ist an der Strukturoberkante geringer als im Strukturgrund. Die Säule ist nicht vollständig ausgeformt.

Erste Mikrostrukturen aus PFA, die bei Umformtemperaturen von 310 °C und Entformtemperaturen von 250 °C abgeformt wurden, zeigt Abb. 47. Die Mikrostrukturen entsprechen den bereits in Abb. 46 gezeigten Kreisringstrukturen mit einer Wandstärke von 75 µm bei einer Strukturhöhe von 210 µm. Diese Strukturen sind vollständig ausgeformt. An den Strukturkanten sind leichte Deformationen zu erkennen. Der an der Strukturoberkante deutlich kleinere Ringdurchmesser als im Strukturgrund ist auf die weit über der Raumtemperatur

liegende Umformtemperatur und den hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des PFA zurückzuführen. Im Mikrostrukturgrund wird die thermische Kontraktion des PFA weitgehend vom Substrat verhindert, während sich das PFA im Bereich der Strukturoberseite annähernd frei dehnen kann und daher stärker kontrahiert ist. Die Säule mit ca. 20 µm Durchmesser neben den Kreisringstrukturen wurde bei dieser Umformtemperatur noch nicht vollständig ausgeformt. Damit auch die Säule vollständig abgebildet wird, ist eine etwas höhere Umformtemperatur notwendig. Für die Abformung unterschiedlicher Mikrostrukturgeometrien aus PFA sind weitere Optimierungsarbeiten erforderlich.

Somit konnte gezeigt werden, daß auch Mikrostrukturen aus PFA durch Vakuumwarmumformung hergestellt werden können. Günstige Umformtemperaturen lagen im Bereich von 310 bis 320 °C, geeignete Entformtemperaturen zwischen 220 und 270 °C.

4. Abformung gestufter Mikrostrukturen aus PVDF am Beispiel von Ventilsitzstrukturen

Aufbauend auf den beschriebenen Entwicklungen wurden Mikrostrukturen aus PMMA und PVDF durch Kunststoffabformung mit einem gestuften Abformwerkzeug hergestellt. Im folgenden wird am Beispiel von gestuften Vielsitzstrukturen für Mikroventile eine mögliche Anwendung gestufter Mikrostrukturen aus PVDF vorgestellt.

4.1 Grundlagen

Für viele Anwendungen in der Pneumatik und Analysetechnik werden zunehmend miniaturisierte Ventile gefordert. Durch die Miniaturisierung soll in erster Linie der Bedarf an Bauraum bei möglichst gleichen fluidischen Leistungen (schaltbarer Druck und Durchfluß) reduziert werden. Darüber hinaus werden kürzere Schaltzeiten und ein geringerer Leistungsbedarf erwartet.

Bei einem Magnetventil, wie es durch konventionelle Techniken gefertigt wird, kann diese Zielsetzung erreicht werden, indem eine Ventilsitzgeometrie gewählt wird, die anstatt einer einzelnen großen Ventilöffnung eine Vielzahl kleinerer Ventilöffnungen enthält, welche zusammen die gleiche Querschnittsfläche aufweisen. Durch eine solche Vielsitzanordnung wird der zum vollständigen Schalten des Ventils erforderliche Hub reduziert (s. Abb.48). Aus einer Querschnittsbetrachtung ergibt sich, daß der erforderliche Hub bei n Ventilöffnungen mit kreisrunden Öffnungsquerschnitten um den Faktor $1/\sqrt{n}$ kleiner ist als bei einer einzelnen Ventilöffnung.

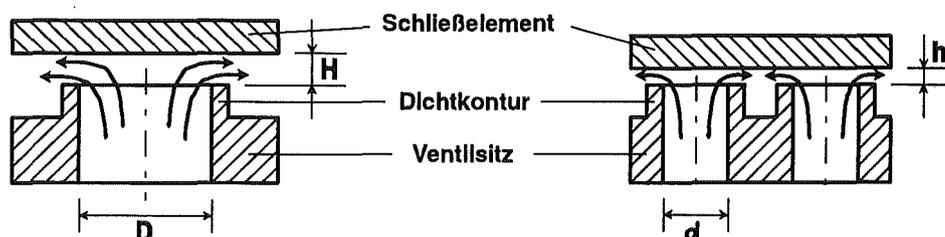


Abb. 48 Erforderlicher Hub zum vollständigen Schalten eines Ventils bei einer Ventilöffnung (links) bzw. vielen Ventilöffnungen (rechts).

Sofern ein elektromagnetischer Antrieb eingesetzt wird, wie dies in der Ventiltechnik die Regel ist, ermöglicht ein geringerer Hub die schwächere Dimensionierung des Antriebs, da der Hub die Länge des Luftspalts im Magnetkreis bestimmt und bei vorgegebenem Magnetsystem die verfügbare Kraft mit abnehmendem Luftspalt stark ansteigt. Somit können bei gleichen fluidischen Leistungen kleinere Antriebe mit geringerem Leistungsbedarf verwendet werden.

4.2 Fertigung von Mikroventilsitzen

Besonders kleine Ventilöffnungen und Sitzgeometrien können mit konventionellen Fertigungsverfahren nicht mehr wirtschaftlich hergestellt werden. Daher wurde das LIGA-Verfahren zur Fertigung von Ventilplatten mit Vielsitzstrukturen aus PMMA und PVDF eingesetzt, die in feinwerktechnisch gefertigte und mit fluidischen Anschlüssen versehene Ventilkörper eingebaut werden können. Das Ventil wird über einen Antrieb betätigt, der einen Dichtkörper entweder auf die Ventilöffnungen preßt, um diese zu verschließen, oder abhebt und damit den Strömungsquerschnitt freigibt.

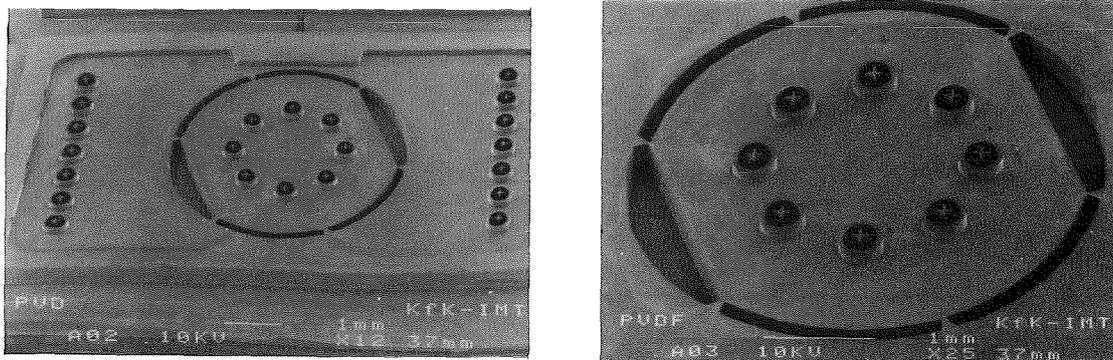


Abb. 49 REM-Aufnahmen abgeformter, gestufter Ventilsitzstrukturen aus PVDF (Übersicht und Ausschnitt).

Solche Ventilplatten sind in Abb. 49 dargestellt. Sie sind als gestufte Mikrostrukturen ausgeführt, wobei die untere Strukturierungsebene eine ebene Platte mit Lochstrukturen bildet, die als Ventilöffnungen dienen. Die Dicke der unteren Ebene beträgt 300 µm, die Durchmesser der Lochstrukturen betragen 280 bzw. 300 µm. In der oberen Strukturierungsebene sind den Löchern der unteren Ebene 150 µm hohe Kreisringstrukturen mit einer Wandstärke von 50 µm umschrieben. Diese Kreisringstrukturen dienen als Dichtkanten auf die der Dichtkörper gepreßt wird. Sie sind erforderlich, um die eigentliche Dichtfläche

klein zu halten und dadurch eine ausreichend hohe Flächenpressung an der Dichtfläche zu gewährleisten. Durch die Höhe dieser Kreisringstrukturen steht auch um die einzelnen Ventilöffnungen herum trotz des geringen Aktorhubs ausreichend Abströmquerschnitt zur Verfügung.

Die Ventilplatten wurden durch Vakuumwarmumformen von PVDF (s. Kap. 3) mit einem gestuften Abformwerkzeug (s. Kap. 2) hergestellt. Sie liegen jedoch zunächst nicht als einzelne Strukturen vor, sondern mehrere solcher Ventilplatten bilden das Oberflächenprofil eines größeren massiven Formteils und müssen erst vereinzelt werden. Dies wird beispielsweise erreicht, indem man das Formteil ausgehend von der der Mikrostruktur abgewandten Seite mechanisch abträgt bis die Mikrostrukturen freiliegen. Dazu geeignete Techniken sind an anderer Stelle beschrieben [DE93].

Abb. 50 zeigt eine REM-Aufnahme einer vereinzelt Ventilplatte aus PVDF. Zum Größenvergleich wurde die Spitze eines Mikrobohrers mit 50 µm Durchmesser durch eine Ventilöffnung geführt. Durch den Einsatz von PVDF als Abformwerkstoff können diese Ventilplatten auch in Analysenventilen eingesetzt werden.

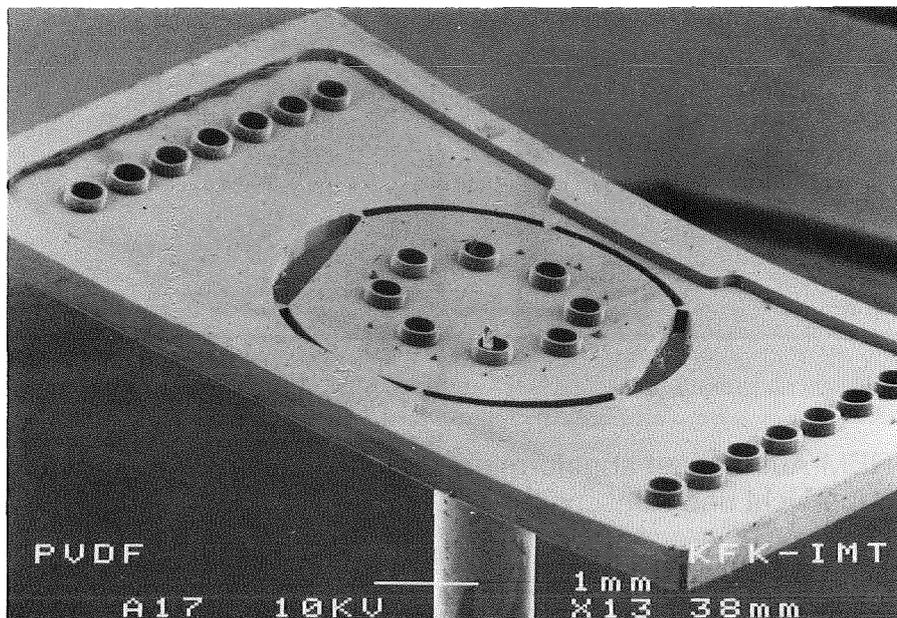


Abb. 50 REM-Aufnahme einer abgeformten und vereinzelt Ventilplatte aus PVDF mit Vielsitzstrukturen. In einer Ventilöffnung ist die Spitze eines Mikrobohrers mit 50 µm Durchmesser zu erkennen.

4.3 Messungen der Ventil Sitz Eigenschaften

An Vielsitzstrukturen wurde die Abhängigkeit des Durchflusses Q vom Hub ermittelt und mit einem Kleinventil (Fa. Bürkert, Typ 200) gleichen Strömungsquerschnitts verglichen [Kowa93]. Dazu wurden Vielsitzstrukturen mit einem Strömungsquerschnitt von insgesamt $0,85 \text{ mm}^2$ in feinwerktechnisch gefertigte Ventilkörper für 2/2-Wege-Ventile eingebaut und mit einem Differenzdruck von 1 bar beaufschlagt. Der Durchfluß wurde auf der Druckseite mit einem Schwebekörpermeßgerät bei unterschiedlichen Abständen des Dichtkörpers zu den Ventilöffnungen gemessen.

Wie zu erwarten war, erreicht die Durchflußkurve (s. Abb. 51) des Vielsitzventils bei wesentlich kleinerem Hub als das konventionelle Kleinventil mit gleichem Strömungsquerschnitt den vollen Durchfluß von ca. 600 l/h. Der maximale Durchfluß unterscheidet sich dabei nur unwesentlich. Wird ein elektromagnetischer Ventiltrieb eingesetzt, so kann dieser kleiner dimensioniert werden, da bei gleicher erforderlicher Betätigungskraft der Luftspalt im Magnetsystem deutlich kleiner als bei einem Ventil mit Einzelsitz ist.

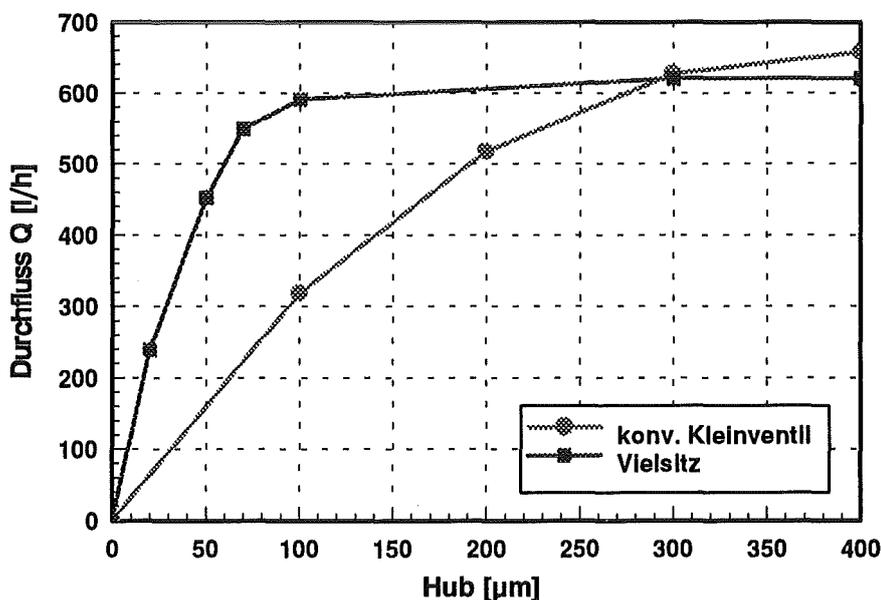


Abb. 51 Durchfluß Q von Luft bei einer Druckdifferenz von 1 bar als Funktion des Hubs bei einem Vielsitzventil und einem konventionellen Kleinventil mit vergleichbarem Strömungsquerschnitt [Kowa93]. Beim Vielsitzventil wird der volle Durchfluß bereits bei sehr viel kleineren Hübten erreicht.

Für weitere Versuche wurden in 2/2-Wege-Ventilkörpern eingebaute gestufte Vielsitzstrukturen mit einem elektromagnetischen Antrieb mit 0,5 W Nennleistung

versehen. Diese Ventile wurden im Dauerversuch bei einer Schaltfrequenz von 5 Hz und einem Druck von 6 bar gegen Atmosphärendruck mit ungefilterter, ölhaltiger Druckluft getestet. In regelmäßigen Abständen wurde die Funktion geprüft und die Dichtheit gemessen [Kowa93].

Die Ventile wurden bis zu Lastspielzahlen von 60 Mio, ein Gerät bis zu 160 Mio Schaltungen betrieben. Die Ventile waren danach noch immer einsatzfähig. Die Dichtheit zu Beginn des Dauerversuchs war besser als 10^{-3} mbar l/s. Mit zunehmender Versuchsdauer verschlechterte sie sich, wobei nach ca. 50 Mio Schaltungen noch Dichtheiten von ca. 10^{-2} mbar l/s gemessen wurden. Diese Werte sind für pneumatische Anwendungen im allgemeinen ausreichend. Ursachen für die nachlassende Dichtheit waren der zunehmende Verschleiß der Dichtfläche des Dichtkörpers und die zunehmende Verschmutzung des Ventils und des Sitzbereichs. Durch eine Reinigung der Ventile konnte die Verschmutzung teilweise beseitigt und die Dichtheit wieder verbessert werden. An den LIGA-Ventilsitzen waren nach dem Dauerversuch keine Verschleißspuren oder Schäden zu erkennen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt und erprobt, mit dem erstmals gestufte LIGA-Abformwerkzeuge hergestellt werden können. Parallel dazu wurde der Prozeß zur Mikrostrukturierung von PVDF durch Vakuumwarmumformen entwickelt und schließlich zur Abformung gestufter Mikrostrukturen eingesetzt. Darüber hinaus wurden erste abgeformte Mikrostrukturen aus PFA vorgestellt. Die Leistungsfähigkeit dieser Entwicklungen, die die Einsatzmöglichkeiten des LIGA-Verfahrens wesentlich erweitern, wurde am Beispiel von gestuften Vielsitzstrukturen aus PVDF für Mikroventile demonstriert.

Das Verfahren zur Herstellung gestufter LIGA-Abformwerkzeuge und die zu dessen Umsetzung erforderlichen Entwicklungsschritte wurden vorgestellt. Dabei wird ein erstes, einstufiges LIGA-Abformwerkzeug zur Strukturierung einer modifizierten Resistschicht durch Kunststoffabformung eingesetzt, die auf einem metallischen Substrat aufgebracht ist. Dadurch wird eine Resistschicht erhalten, die an ihrer Oberfläche die inverse Struktur des Abformwerkzeugs trägt. Diese Resistschicht wird anschließend durch eine Röntgenmaske justiert zur abgeformten Struktur mit Synchrotronstrahlung bestrahlt. Nach dem Entwickeln verbleiben gestufte Resiststrukturen, in deren Zwischenräume das Substrat freiliegt. Durch Galvanoformung wird diese Resiststruktur zum gestuften Abformwerkzeug umkopiert.

Im Gegensatz zur bekannten Herstellung einstufiger Abformwerkzeuge muß die Resistschicht nicht nur fest auf dem Substrat haften und durch Röntgentiefenlithografie strukturiert werden können, sondern sie muß zugleich abformbar sein. Weder der typischerweise bei der Röntgentiefenlithografie eingesetzte PMMA-Resist noch der übliche PMMA-Formstoff für die Kunststoffabformung erfüllen diese Forderungen gleichzeitig.

Daher wurde ein zweischichtiger Resistaufbau entwickelt und eingesetzt, der aus einer ersten, vernetzten Schicht als Haftschiicht und einer zweiten, unvernetzten PMMA-Schicht besteht, die ein internes Trennmittel enthält. Die erste Schicht, die z.B. aus einem PMMA/MMA-Gießharz mit 1,5 Gew.T. Initiator (BPO), 1 Gew.T. chemischem Aktivator (DMA) sowie 1 Gew.T. Vernetzer (MEMO) polymerisiert wird, ist nicht umformbar, haftet aber gut auf dem Substrat. Die zweite Schicht, die auf die erste Schicht aufpolymerisiert wird, kann durch Vakuumwarmumformung und Röntgentiefenlithografie strukturiert werden. Eine geeignete abformbare Resistschicht wurde mit Hilfe von Molekulargewichtsuntersuchungen und

Bestrahlungsversuchen mit Synchrotronstrahlung ausgewählt. Eine Schicht, die aus dem PMMA/MMA-Gießharz Plexit 60 mit 1,5 Gew.T. Initiator (BPO), 1 Gew.T. chemischem Aktivator (DMA) und 2 Gew.T. internem Trennmittel (PAT 665) polymerisiert wird, kann durch Abformung strukturiert werden und ist außerdem mit guter Qualität röntgentiefenlithografisch strukturierbar, wenn die Entwickler-temperatur auf 32 °C reduziert wird.

Die Stufenhöhen der gestuften Mikrostruktur werden durch die Formnesttiefe des Abformwerkzeugs, mit dem die Resistschicht vorstrukturiert wird, und durch die Abformbedingungen beim Vorstrukturieren des zweischichtigen Resistsystems festgelegt. Die Formnesttiefe gibt die Höhe der oberen Stufe der Resiststruktur vor, die somit von der Wahl des Abformwerkzeugs abhängt. Die Höhe der unteren, zweiten Stufe wird von der Dicke der bei der Vorstrukturierung des Resists zwischen der Stirnfläche des Abformwerkzeugs und dem Substrat verbleibenden Resistschicht bestimmt. Diese Restschichtdicke hängt von der Prozeßführung während des Abformvorgangs ab.

Deshalb wurde der Einfluß der Abformbedingungen auf die Dicke der Restschicht untersucht. Die Umformtemperatur und die Umformkraft haben erheblichen Einfluß auf die Restschichtdicke, wobei der Einfluß der Umformtemperatur dominiert. Für eine Höhe der unteren Stufe von 350 µm beträgt die Umformtemperatur etwa 170 °C, die Umformkraft liegt bei einer mikrostrukturierten Fläche von 20 mm * 60 mm bei ca. 20 kN. Anlagenbedingt lassen sich die Prozeßparameter aber nicht exakt einhalten, so daß die Restschichtdicke über die Abformbedingungen allein nur grob eingestellt werden kann. Eine genauere Einstellung ist möglich, wenn zusätzlich mit Anschlägen zwischen Abformwerkzeug und Substrat gearbeitet wird.

Während der Galvanoformung zum Abformwerkzeug können beim seitlichen galvanischen Überwachsen der gestuften Resiststruktur zusammenwachsende galvanische Wachstumsfronten einen Hohlraum über der Resistoberfläche einschließen. Um solche Hohlräume zu vermeiden, wurden Verfahren entwickelt und eingesetzt, mit denen eine dünne, strukturierte leitfähige Schicht auf der Resistoberfläche erzeugt werden kann.

Bei diesen Verfahren wird eine ebene Resistoberfläche zunächst ganzflächig mit einer leitfähigen Schicht überdeckt. Anschließend wird die leitfähige Schicht strukturiert, indem entweder die beschichtete Resistschicht abgeformt wird und die danach vorstehenden Mikrostrukturen durch mechanische Bearbeitung abgetragen werden oder indem die leitfähige Schicht mit einer Fotolackschicht

abgedeckt und diese strukturiert wird und anschließend die freigelegten Bereiche der leitfähigen Schicht in einem Ätzschritt entfernt werden. Die leitfähigen Strukturen dienen dann als zusätzliche Galvanikstartschicht auf der ansonsten elektrisch isolierenden Resistoberfläche. Dabei hat es sich für die Herstellung gestufter Abformwerkzeuge bewährt, wenn die leitfähigen Strukturen kleine, voneinander durch schmale nichtleitende Stege getrennte Inseln bilden, die erst nach und nach durch die galvanischen Wachstumsfronten elektrisch kontaktiert werden. Dadurch laufen die galvanischen Wachstumsfronten sehr flach aufeinander zu und können keine unerwünschten Hohlräume einschließen.

Zur Herstellung einer zweistufigen Resiststruktur wird der mit einem einstufigen Abformwerkzeug vorstrukturierte Resist justiert durch eine Röntgenmaske bestrahlt, welche die Strukturen der zweiten, unteren Stufe trägt. Daher müssen diese Röntgenmaske und der vorstrukturierte Resist sehr genau zueinander passen. Im Verlauf des Fertigungsprozesses treten jedoch Lageabweichungen auf, die prozeßbegleitend ermittelt und im Design der Röntgenmaske der zweiten Stufe als Vorhalt berücksichtigt wurden.

Die Lageabweichungen sind in den meisten Prozeßschritten statistisch und liegen im Bereich der Meßgenauigkeit von ca. $\pm 1,4 \mu\text{m}$. Signifikante und systematische Lageabweichungen sind in der Regel dann festzustellen, wenn im Fertigungsprozeß Temperaturunterschiede auftreten und Materialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beteiligt sind. Die Beträge der Lageabweichungen nehmen dann mit guter Näherung linear mit zunehmendem Abstand zur Probenmitte zu, sind also mit einer thermischen Längenänderung vergleichbar. Daher wurde eine relative, das heißt eine auf den Abstand der jeweiligen Struktur zur Probenmitte bezogene, Lageabweichung ermittelt.

Die mit Abstand größten Lageabweichungen werden durch die Vorstrukturierung des Resists durch Vakuumwärmumformen bewirkt. An vorstrukturierten Resiststrukturen wurde im Vergleich zum CAD-Design eine Schrumpfung der gesamten Probe mit Lageabweichungen von bis zu $30 \mu\text{m}$ bei einer Designfläche von $20 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ gemessen. Durch Mittelung über mehrere vorstrukturierte Resists ergibt sich für die relative Lageabweichung gegenüber dem CAD-Design eine Verkleinerung um $-0,476 \mu\text{m}/\text{mm}$. Da der vorstrukturierte Resist durch die Röntgenmaske der zweiten Stufe justiert bestrahlt wird, wurden bei der Kompensation der Lageabweichungen zusätzlich die relativen Lageabweichungen zwischen der Röntgenmaske und dem CAD-Design berücksichtigt, für die im Mittel eine Vergrößerung um $+0,061 \mu\text{m}/\text{mm}$ gefunden wurde.

Mit den beschriebenen Entwicklungsschritten konnten erfolgreich gestufte LIGA-Abformwerkzeuge für die Kunststoffabformung hergestellt werden.

Der am häufigsten verwendete Formstoff für die Kunststoffabformung ist das PMMA. Für spezielle Anwendungen sind jedoch andere Kunststoffe erforderlich. Eine Gruppe von Kunststoffen, die sich besonders durch ihre chemische Beständigkeit, die medizinische Kompatibilität und durch ihre geringen Reibwerte auszeichnen, sind die Fluorpolymere, die somit zum Beispiel für den Einsatz in der Medizin- und Analysetechnik hervorragend geeignet sind. In dieser Arbeit wurden die beiden Fluorkunststoffe PVDF und PFA ausgewählt und in Werkstoffuntersuchungen charakterisiert. Der Prozeß zur Abformung von Mikrostrukturen aus PVDF wurde entwickelt, erste Versuche zum Vakuumwarmumformen von PFA wurden durchgeführt.

Bei Abformversuchen muß generell gewährleistet sein, daß keine Kunststoffreste im Abformwerkzeug verbleiben bzw. daß ein geeignetes Lösungsmittel existiert, das den jeweiligen Kunststoff selektiv gegen das Abformwerkzeug lösen kann. Für PFA ist kein geeignetes Lösungsmittel bekannt. Zum selektiven Lösen von PVDF gegen galvanisch abgeschiedenes Nickel eignet sich γ -Butyrolacton bei einer Temperatur von 206 °C.

Um Fehlversuche möglichst auszuschließen, die zu einer Schädigung des Abformwerkzeugs führen können, und um den Arbeitsbereich für Abformversuche einzugrenzen, wurden Werkstoffuntersuchungen durchgeführt. Mit Hilfe von thermomechanischen Untersuchungen und Zugversuchen bei verschiedenen Temperaturen wurden die charakteristischen Umwandlungstemperaturen und die Temperaturabhängigkeit wichtiger mechanischer Eigenschaften von PVDF und PFA im Vergleich zu PTFE und PMMA ermittelt.

Fluorpolymere liegen bei Raumtemperatur in teilkristalliner Modifikation vor. Zur Mikrostrukturierung durch Vakuumwarmumformen muß die Kristallitschmelztemperatur überschritten werden, die für PVDF bei ca. 170 °C und für PFA bei ca. 300 °C liegt. Die Entformtemperatur befindet sich unterhalb der Kristallisationstemperatur von ca. 155 °C bei PVDF und ca. 285 °C bei PFA.

Für die Kunststoffabformung weisen die Fluorpolymere im Vergleich zu PMMA den Nachteil der deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der schlechteren mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer deutlich kleineren Dehngrenze, auf. Dagegen sind die niedrigen Reibwerte und das im Gegensatz zu PMMA ausgeprägt duktile Verhalten von Vorteil. Gerade aufgrund

des duktilen Verhaltens ist bei der Abformung von Mikrostrukturen aus Fluoropolymeren kaum mit abgerissenen Mikrostrukturen zu rechnen. Es kann aber aufgrund der niedrigen Streckgrenzenwerte leicht zu plastischen Deformationen kommen.

Die Umformbedingungen für das Vakuumwarmumformen von PVDF wurden systematisch untersucht. Das Abformergebnis wird entscheidend von der Umformtemperatur und der Entformtemperatur beeinflusst. Die günstigsten Umformtemperaturen für PVDF liegen im Bereich von 175 bis 185 °C. Bei niedrigen Umformtemperaturen im Bereich des Kristallitschmelzpunkts wurden Mikrostrukturen zum Teil nicht vollständig ausgefüllt. Bei höheren Umformtemperaturen oberhalb von ca. 185 °C traten zunehmend Schwundblasen und -dellen im Bereich der Mikrostrukturen auf. Höhere Umformtemperaturen führen aber auch zu höheren Entformkräften, indem Mikrorauhigkeiten im Abformwerkzeug besser ausgefüllt werden. Dies äußert sich in stärker deformierten Mikrostrukturen bei gleichen Entformtemperaturen.

Günstige Entformtemperaturen für PVDF liegen im Bereich von 100 bis 140 °C. Allerdings muß hier in Abhängigkeit von den Mikrostrukturgeometrien ein Kompromiß gefunden werden, da zwei gegenläufige Effekte beobachtet werden. Aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Abformwerkzeug und Formstoff kommt es zur Ausbildung von Spannungen, die während des Entformvorgangs zur Kontraktion des Kunststoffes führen. Im Bereich der Strukturkanten ergeben sich dadurch plastische Deformationen. Diese Deformationen können durch hohe Entformtemperaturen weitgehend vermieden werden. Andererseits haben niedrige Entformtemperaturen den Vorteil, daß der Formstoff größere Streckgrenzenwerte aufweist und damit die Gefahr von Deformationen der Mikrostrukturen in Entformungsrichtung reduziert wird.

In ersten Versuchen wurde außerdem das Vakuumwarmumformen von PFA untersucht. PFA erfordert mit Temperaturen oberhalb von 300 °C wesentlich höhere Umformtemperaturen als PVDF oder PMMA. Die Werkstoffeigenschaften des PFA ähneln denen des PVDF, die Festigkeitswerte von PFA liegen aber deutlich niedriger als die von PVDF bei vergleichbaren Abformbedingungen. Daher treten bei der Abformung von PFA ähnliche Einflüsse der Abformbedingungen auf die Qualität der abgeformten Mikrostrukturen wie bei PVDF auf. Mikrostrukturen aus PFA wurden durch Vakuumwarmumformen bei Umformtemperaturen von 310 °C und Entformtemperaturen von 250 °C erfolgreich abgeformt.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden gestufte Vielsitzstrukturen aus PMMA und PVDF für Mikroventile hergestellt.

Diese bestehen aus einer Ventilplatte mit Löchern in der unteren Strukturierungsebene und Kreisringstrukturen, die in der oberen Strukturierungsebene den Löchern in der Ventilplatte umbeschrieben sind. Eine solche Anordnung vieler kleiner Ventilöffnungen hat gegenüber einer einzigen größeren Öffnung den Vorteil, daß bei gleichem Strömungsquerschnitt der zum vollständigen Schalten des Ventils erforderliche Hub drastisch reduziert wird. Dies ermöglicht kürzere Schaltzeiten und bei Verwendung der in der Ventiltechnik üblichen elektromagnetischen Antriebe eine schwächere Dimensionierung des Antriebs. Die Kreisringstrukturen um die Öffnungen in den Ventilplatten verbessern die Dichtheit des Ventils, indem anstatt der gesamten Plattenfläche nur die Summe der Kreisringflächen als Dichtfläche dient, wodurch die Flächenpressung erhöht wird. Durch ihre Höhe ist gewährleistet, daß auch um die einzelnen Öffnungen herum trotz des geringen Aktorhubs ausreichend An- bzw. Abströmquerschnitt zur Verfügung steht.

Die Ventilplatten wurden in feinmechanisch gefertigte 2/2-Wege-Ventilkörper eingebaut und mit einem elektromagnetischen Antrieb mit ungefilterter, ölhaltiger Druckluft betrieben. Wie erwartet wurde der volle Durchfluß bei deutlich geringerem Hub erreicht. Auch nach bis zu 160 Mio Schaltspielen bei einem Druck von 6 bar gegen Atmosphärendruck und 5 Hz Schaltfrequenz waren an den LIGA-Ventilsitzen keine Schäden erkennbar. Die Dichtheit verschlechterte sich im Verlauf des Dauerversuchs von 10^{-3} auf 10^{-2} mbar l/s, sie ist aber für pneumatische Anwendungen ausreichend. An den Mikrostrukturen war kein Verschleiß zu erkennen.

Damit wurde demonstriert, daß mit abgeformten gestuften Vielsitzstrukturen Mikroventile aufgebaut werden können, die bei reduzierten Abmessungen und kleinerem Leistungsbedarf vergleichbare fluidische Leistungen wie herkömmliche Kleinventile bieten.

Darüber hinaus ergeben sich aus den vorgestellten Ergebnissen einige weitere interessante Ansatzpunkte für künftige Entwicklungsarbeiten und Anwendungen.

Gestufte Abformwerkzeuge können zum Beispiel auch zur Fertigung von LIGA-Beschleunigungssensoren [Stro93, Rupr93] oder zweistufigen Mikrozahnrädern für Getriebe eingesetzt werden. Das LIGA-Verfahren eignet sich besonders für die Fertigung von Mikrozahnrädern, da einerseits große Strukturhöhen möglich

sind und andererseits die Geometrien der Zahnflanken exakt strukturiert werden können. Mit gestuften Zahnradstrukturen können Getriebe gefertigt werden, ohne daß Zahnräder übereinander montiert und gegen Verdrehen gesichert werden müssen.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozesse zur Strukturierung leitfähiger Oberflächenbeschichtungen auf Resistschichten können auch für die Herstellung von Mikrostrukturen vorteilhaft eingesetzt werden, die teilweise über dem Substrat schweben, wie z.B. Brückenstrukturen für Mikrospulen [Schu93], da die Geometrien der leitfähigen Bereiche an spezielle Aufgaben angepaßt werden können.

Für die Verarbeitung von PVDF als auch von PFA könnte die Anwendung der Spritzgießtechnik von Vorteil sein, da dabei das Temperaturintervall gering gehalten werden kann, das der Formstoff im Abformwerkzeug durchläuft, indem die heiße Formmasse in das relativ kalte Werkzeug eingespritzt wird. Möglicherweise kann dadurch der Einfluß von thermischen Aufschumpfeffekten verringert werden.

PVDF weist in speziellen Phasen anisotrope (piezo- bzw. pyroelektrische) Eigenschaften auf, die gerade für die Mikrosystemtechnik von besonderem Interesse sind. Falls es möglich wäre, Mikrostrukturen mit piezoelektrischen Eigenschaften durch Kunststoffabformung zu erhalten, könnten sich ganz neue Perspektiven für die LIGA-Technik ergeben.

Die ausgezeichnete chemische Beständigkeit und die medizinische Kompatibilität von PVDF und PFA eröffnen eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für LIGA-Mikrostrukturen in der Medizin- und Analysetechnik.

A. Literaturverzeichnis

- [Albe89] K. Alberti:
Analyse der Maßabweichungen bei der Strukturzeugung durch Röntgentiefenlithographie mit Masken mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad;
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1989
- [Bach94] W. Bacher, G. Linder, R. Ruprecht:
Für Mikrosysteme: Kunststoffverarbeitung erzeugt feinste Oberflächenstrukturen;
Maschinenmarkt, 100, pp. 34-39, 1994
- [Batz85] H. Batzer:
Polymere Werkstoffe; Band I, Thieme, 1985
- [Beck85] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer:
Herstellung von Mikrostrukturen mit großem Aspektverhältnis und großer Strukturhöhe durch Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung (LIGA-Verfahren);
KfK-Bericht 3995, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985
- [Beit87] W. Beitz, K.-H. Küttner (Hrsg.):
Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau;
Springer, 1987
- [Bloo78] P.E. Bloomfield, R.A. Ferren, P.F. Radice, H. Stefanou, O.S. Sprout:
Piezo- and Pyroelectricity in Poly (Vinylidene Fluoride);
Naval research reviews, 31, 1978
- [Bran76] J. Brandrup, E. H. Immergut:
Polymer Handbook; Third Edition, John Wiley & Sons, 1976
- [Brod82] I. Brodie, J. Muray:
The Physics of Microfabrication; Plenum Press, 1982
- [Das81] D.K. Das-Gupta:
On the Nature of Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride;
Ferroelectrics, 33, pp. 75-89, 1981
- [DE93] W. Bacher, H. Biedermann, H. Dingreiter, H. Kalb:
Verfahren zum Herstellen von mikrostrukturierten Körpern aus einem Kunststoff;
Deutsches Patent, Nr. 4222856, 1993
- [Dett63] H.W. Dettner, J. Elze, E. Raub:
Handbuch der Galvanotechnik; Band I, Teil 1, Hanser, 1963
- [DIN534] DIN 53455
Prüfung von Kunststoffen, Zugversuch

- [DIN537] DIN 53752
Prüfung von Kunststoffen, Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten
- [Domi88] H. Domininghaus:
Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften; VDI, 1988
- [Dunc91] J. C. Duncan, J. G. van de Velde:
Vergleich der mit Hilfe der mechanisch-dynamischen Thermoanalyse (DMTA) und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmten Glasübergangstemperaturen;
Kunststoffe, 8, pp. 768-770, 1991
- [El-K91] A. El-Kholi:
unveröffentlicht, 1991
- [El-K93a] A. El-Kholi, P. Bley, J. Göttert, J. Mohr:
Examination of the Solubility and the Molecular Weight Distribution of PMMA in View of an Optimised System in Deep Etch X-Ray Lithography;
Microelectronic Engineering, 21, pp. 271-274, 1993
- [El-K93] A. El-Kholi, W. Bacher, B. Menz, J. Mohr, R. Stransky:
Entwicklungen und Erweiterungen der Strukturierungsmöglichkeiten in der Röntgentiefenlithographie;
KfK-Bericht 5238, Kernforschungszentrum Karlsruhe, pp. 114-119, 1993
- [Enge77] H. Engelhardt:
Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatografie; Springer, 1977
- [EP93] F. Nöker:
Verfahren zum Herstellen gestufter Formeinsätze, gestufte Formeinsätze und damit abgeformte gestufte Mikrostrukturkörper;
Europäische Patentanmeldung, EP0547371A1, 1993
- [Feit93] K. Feit, W. Bösen:
Messungen an galvanisch abgeschiedenem Nickel;
unveröffentlicht, 1993
- [Fisc54] H. Fischer:
Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen;
Springer, 1954
- [Gnam80] H. Gnam, O. Fuchs:
Lösungsmittel und Weichmachungsmittel; Band II,
Löslichkeitstabellen von Makromolekülen, WVG, 1980
- [Gött93] J. Göttert, J. Mohr:
Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der LIGA-Technik in der Mikrooptik;
KfK-Bericht 5153, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1993

- [Hagm85] P. Hagmann:
unveröffentlicht, 1985
- [Harm90] M. Harmening, W. Ehrfeld:
Untersuchung zur Abformung von galvanisierbaren Mikrostrukturen mit großer Strukturhöhe aus elektrisch isolierenden und leitfähigen Kunststoffen;
KfK-Bericht 4711, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1990
- [Harm92] M. Harmening, W. Bacher, P. Bley, A. El-Kholi, H. Kalb, B. Kowanz, W. Menz, A. Michel, J. Mohr:
Molding of Threedimensional Microstructures by the LIGA Process;
Proc. MEMS '92, Travemünde, pp. 202-206, 1992
- [Hars88] S. Harsch, W. Ehrfeld, A. Maner:
Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen mit großer Strukturhöhe durch Galvanoformung in Nickelsulfamatelektrolyten;
KfK-Bericht 4455, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1988
- [Heid91] M. Heidinger:
Herstellungseinflüsse auf globale und lokale Maßhaltigkeiten von Röntgenmasken für das LIGA-Verfahren;
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1991
- [Hell75] W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle:
Werkstoff-Führer Kunststoffe; Hanser, 1975
- [Hemm89] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga:
Methoden der Thermischen Analyse; Springer, 1989
- [Heub89] A. Heuberger (Hrsg.):
Mikromechanik; Springer, 1989
- [IFK90] Werkstoffdatenblatt
IFK-Isosfluor GmbH, Neuss, 1990
- [Kern93] Kern-Richtwerttabelle
Ausgabe 4.2.93, Kern GmbH, Großmaischeid, 1993
- [Knap92] S. Knappe:
Thermische Analyse in der Qualitätssicherung;
Kunststoffe 82, 10, pp. 993-998, 1992
- [Kowa93] B. Kowanz:
Messungen an Vielsitzventilen; unveröffentlicht, 1993
- [Mehd92] S. Mehdizadeh, J.O. Dukovic, P.C. Andricacos, L.T. Romankiw:
The Influence of Lithographic Patterning on Current Distribution: A Model for Microfabrication by Electrodeposition;
J. Electrochem. Soc., Vol. 139, 1, pp. 78-91, 1992

- [Meng79] G. Menges:
Werkstoffkunde der Kunststoffe; Hanser, 1979
- [Menz93] W. Menz, P. Bley:
Mikrosystemtechnik für Ingenieure; VCH, 1993
- [Mich92] A. Michel:
Bestimmung der Werkstoffeigenschaften von PMMA mit einem
internen Trennmittel; unveröffentlicht, 1992
- [Mich93] A. Michel, R. Ruprecht, M. Harmening, W. Bacher:
Abformung von Mikrostrukturen auf prozessierten Wafern;
KfK-Bericht 5171, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1993
- [Mohr88] J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:
Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der
Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithografie mit
Synchrotronstrahlung;
KfK-Bericht 4414, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1988
- [Müll92] M. Müller:
Entwicklung und Konstruktion einer Vorrichtung zur Verhinderung
der Durchbiegung von Abformwerkzeugen;
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1992
- [Mura76] N. Murayama, K. Nakamura, H. Obara, M. Segawa:
The Strong Piezoelectricity in Polyvinylidene Fluoride (PVDF);
Ultrasonics, 15, pp. 15-23, 1976
- [PolS89] M. Herman (Hrsg.):
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 16
John Wiley & Sons, 1989
- [Rupr93] R. Ruprecht, W. Bacher, A. Both, H. Dinglreiter, H. Kalb:
Darstellung einfacher Mikrosysteme durch Kunststoffabformung und
Galvanoformung auf integrierten Schaltkreisen;
KfK-Bericht 5238, Kernforschungszentrum Karlsruhe, pp. 120-126,
1993
- [Scho90] W. K. Schomburg, P. Bley, H. Hein, J. Mohr:
Masken für die Röntgentiefenlithografie;
VDI Berichte, 870, pp. 133-154, 1990
- [Schu93] J. Schulz, J. Mohr:
Optische Lithographie als Strukturierungsmethode der Mikrotechnik
und spezielle Anwendungen für den LIGA-Prozeß;
KfK-Bericht 5238, Kernforschungszentrum Karlsruhe, pp. 127-131,
1993

- [Stro93] M. Strohrmann, O. Fromhein, W. Keller, K. Lindemann, J. Mohr:
LIGA-Sensoren und intelligente Sensorsysteme zur Messung von
Beschleunigungen;
KfK-Bericht 5238, Kernforschungszentrum Karlsruhe, pp. 65-70,
1993
- [Troe93] J. Troeltsch:
Untersuchungen zur Optimierung der Herstellung ebener
Abformwerkzeuge;
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1993
- [Ullm63] W. Foerst (Hrsg.):
Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 14,
Urban & Schwarzenberg, 1963
- [View71] R. Vieweg (Hrsg.):
Kunststoff-Handbuch, Bd. 11, Hanser 1971
- [Voll87] H. Vollmer, W. Ehrfeld, P. Hagmann:
Untersuchungen zur Herstellung von galvanisierbaren
Mikrostrukturen mit extremer Strukturhöhe durch Abformung mit
Kunststoff im Vakuum-Reaktionsgießverfahren;
KfK-Bericht 4267, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1987

B. Anhang

Werkstoffkennwerte [Kern93]

Kennwert	PTFE	PFA	PVDF	PMMA
R_p [MPa]	10	31	57	k. A.
R_m [MPa]	k. A.	k. A.	k. A.	75
ϵ_R [%]	350	300	12	3,5
E [MPa]	420 (Biegung)	690 (Biegung)	2600 (Zug)	3300 (Zug)
μ_R	0,18 - 0,23	k. A.	0,34	0,54
λ [W/mK]	0,24	0,22	0,19	0,19
c [J/gK]	0,96	1,08	0,96	1,5
α [1/K]	130 - 200	130 - 200	106	80
$T_{\ddot{u}}$ [°C]	327 (T_S)	305 (T_S)	177 (T_S)	106 (T_g)

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Mikrostrukturtechnik des Forschungszentrums Karlsruhe als delegierter Mitarbeiter der Firma Bürkert.

Herrn Prof. Menz danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und die Förderung dieser Arbeit.

Ich danke der Firma Bürkert, die diese Arbeit ermöglicht und durch ihre Unterstützung wesentlich zum Gelingen beigetragen hat.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für Mikrostrukturtechnik sowie der Firmen MicroParts und Bürkert für die tatkräftige Unterstützung, die vielen Tips, die wertvollen Diskussionen und das persönliche Engagement, durch das manch unmöglicher Termin doch noch ermöglicht wurde.