



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7184

Polymerbasierte Mikro- und Nanokomposite für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik

T. Hanemann

Institut für Materialforschung

November 2005

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7184

**Polymerbasierte Mikro- und Nanokomposite für
Anwendungen in der Mikrosystemtechnik**

Thomas Hanemann

Institut für Materialforschung

von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
zur Erlangung der Lehrbefugnis für Mikrosystemtechnik genehmigte
Habilitationsschrift

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2005

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-071849

Inhaltsverzeichnis

0	Kurzfassung/Abstract	5
1	Motivation und Zielsetzung	7
2	Grundlagen	10
2.1	Materialien der Nicht-Silizium-Mikrosystemtechnik	10
2.1.1	Polymere	10
2.1.2	Metalle	13
2.1.3	Keramiken	14
2.1.4	Nanoskalige keramische Materialien	14
2.1.5	Polymer-Keramik-Komposite	15
2.1.6	Präkeramische Polymere	17
2.2	Formgebungsverfahren	18
2.2.1	Rapid-Prototyping	18
2.2.2	Primäre Strukturierung	21
2.2.3	Reaktionsharz-basierte Replikationsverfahren	25
2.2.4	Thermoplastbasierte Replikationsverfahren	28
2.2.5	Das LIGA-Verfahren als Verfahrenskombination	29
2.2.6	Verfahren zur Herstellung keramischer Mikrokomponenten	30
2.2.7	Generierung von Nanostrukturen	31
2.3	Scherviskosität von fließfähigen Materialien	32
2.3.1	Grundlagen der Rheologie	32
2.3.2	Polymerbasierte Komposite	37
2.3.3	Messverfahren zur Viskositätsbestimmung	41
2.4	Anwendungsgebiete - Mikrooptik und Mikrofluidik	42
2.5	Polymere optische Wellenleiter	44
2.5.1	Prinzip der optischen Wellenleitung	44
2.5.2	Werkstoffe für polymere Wellenleiter	47
2.5.3	Passive und aktive mikrooptische Komponenten	48
3	Fließverhalten von mikro- und nanoskaligen Kompositen	50
3.1	Reaktionsharze als polymere Matrix (Binder)	50
3.2	Polymeradditive	51
3.3	Kompositherstellung	52
3.4	Reaktionsharze als Modellsubstanzen für Polymerschmelzen	55
3.5	Einfluss von Pulverkonditionierung und Dispergierung	59
3.6	Reaktionsharz-Keramikmikropulver-Komposite	60
3.7	Verdünnungsreihen	65
3.8	Dispergatoreinfluss	69
3.9	Nanoskalige Keramiken - Partikelgröße & spezifische Oberfläche	72
3.10	Ungesättigte Polyester-Nanopulver-Komposite	74
3.11	Plexit55-basierte Reaktionsharz-Nanopulver-Komposite	80
3.12	Korrelation von spezifischer Oberfläche und Füllgrad	82
3.13	Ermittlung der Fließaktivierungsenergie	87
3.14	Modellierung der füllgradabhängigen Kompositiviskositäten	94
3.15	Reaktionsharz-Chromophor-Komposite	100

4	Photomolding von Kunststoff und Kompositbauteilen	102
4.1	Prozessentwicklung	102
4.2	Herstellung von mikrostrukturierten Kunststoffbauteilen	106
4.3	Rapid-Prototyping von mikrofluidischen Bauteilen	109
4.4	Abformung von Keramik- und Kunststoffformeinsätzen	112
4.5	Abformtreue von Kunststoffbauteilen	114
4.6	Photomolding von Kompositbauteilen	115
4.7	Eigenschaften von Kunststoff-Keramik-Kompositen	117
4.8	Entbindern und Sintern von Kompositbauteilen	118
4.9	Positionierung des Photomolding-Verfahrens	122
5	Komposite für die Mikrooptik	124
5.1	Kunststoff-Nanopulver-Komposite	125
5.2	Kunststoff-Chromophor-Komposite	132
6	Lithographie an präkeramischen Polymeren und Kompositen	138
6.1	Verwendete präkeramische Polymere	138
6.2	Lösungs- und Vernetzungsverhalten	140
6.3	Präkeramische Polymer-Keramik-Komposite	143
6.4	UV-Lithographie an präkeramischen Polymeren	144
6.5	Röntgentiefenlithographie an präkeramischen Polymeren	146
6.6	Entwicklung	149
6.7	Pyrolyse zur SiCN-Keramik	152
6.8	Fließigenschaften von SU8-Aluminiumoxid-Kompositen	154
6.9	Röntgentiefenlithographie an SU8-Aluminiumoxid-Kompositen	156
6.10	Entbindern und Sintern	158
7	Zusammenfassung	161
8	Literaturverzeichnis	166
9	Anhang	178
9.1	Liste der verwendeten Akronyme und Abkürzungen	178
9.2	Liste der verwendeten lateinischen Buchstaben und Sonderzeichen	180
9.3	Liste der verwendeten griechischen Buchstaben	181
9.4	Verwendete Dispergatoren	182
9.5	Pearson´scher Korrelationskoeffizient und Bestimmtheitsmaß	182
9.6	Betrachtungen zur Fließaktivierungsenergie	183
9.7	Wichtige Publikationen	185

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der grundlegenden Untersuchung von polymerbasierten Kompositmaterialien für neuartige Anwendungen in der Mikrosystemtechnik. Zu Beginn der hier vorgestellten Arbeiten im Jahr 1996 spielten Komposite in der Mikrosystemtechnik von wenigen Ausnahmen abgesehen eine untergeordnete Rolle. Allerdings hat diese Materialklasse aufgrund ihrer Möglichkeiten der gezielten Eigenschaftseinstellung ein hohes Potenzial für Anwendungen. Daher waren grundlegende Experimente zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften von niedrig und hoch gefüllten Polymeren sowie Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Mikrostrukturierungsverfahren notwendig. In diesem Zusammenhang spielte der Einfluss der Partikelgröße der verwendeten Füllstoffe auf die Kompositeigenschaften eine wesentliche Rolle. Des Weiteren war von besonderem Interesse, ob etablierte Mikrostrukturierungsverfahren, wie z.B. die Röntgentiefenlithographie, zur Herstellung von keramischen Bauteilen unter Verwendung von polymerbasierten Kompositen verwendet werden können.

In Abbildung 0-1 sind die wichtigsten Themenbereiche rund um die Entwicklung von polymerbasierten Kompositen, beginnend beim notwendigen Materialscreening bis hin zu möglichen Anwendungsfeldern, dargestellt.

Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit sind:

- Erstellung eines empirischen Modells zur Abschätzung des maximal erreichbaren Pulverfüllgrades in Polymeren als Funktion der spezifischen Partikeloberfläche von mikro- und nanoskaligen Keramikpulvern
- Entwicklung eines Rapid-Prototyping-Verfahrens zur Herstellung von mikrostrukturierten Prototypen aus Polymeren, polymerbasierten Kompositen und aus Keramik
- Neuentwicklung einer Prozesstechnik zur Modifikation des Brechungsindex von Polymeren durch nanoskalige Keramikpulver und organische Chromophore
- Erstmalige Herstellung von mikrostrukturierten keramischen Bauteilen durch Röntgentiefenlithographie an kompositbasierten Negativresisten.

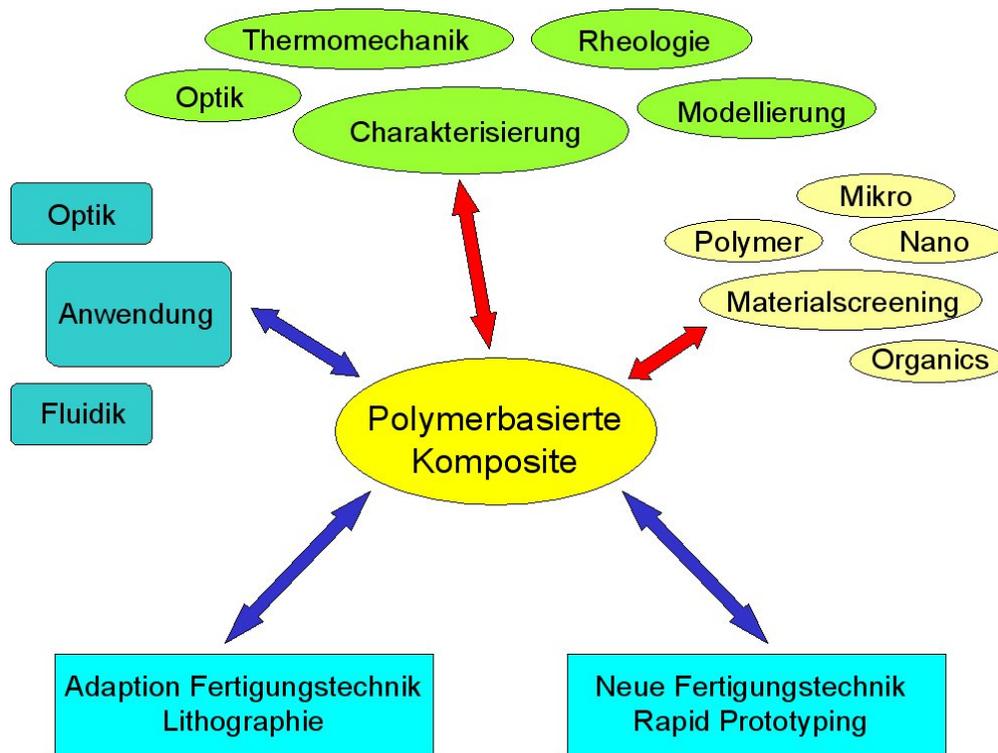


Abb. 0-1 Übersicht der wichtigsten Forschungsbereiche zur Entwicklung von neuen polymerbasierten Kompositen.

Polymerbased micro- and nanocomposites for applications in microsystem technologies

Abstract

The present work describes fundamental investigations on polymer based composites for potential applications in microsystem technologies. The main results are:

- Development of a new empirical model estimating the maximum powder load in polymer based composites
- Realization of a new rapid prototyping technology for the fabrication of microstructured components made of polymers, polymer based composites and ceramics
- Refractive index modification of polymers using nano sized ceramics or organic chromophors
- First time realization of microstructured ceramic parts via deep x-ray lithography using polymer-based ceramic filled composites.

1 Motivation und Zielsetzung

In der Mikrosystemtechnik sind neben Silizium Kunststoffe, Metalle und Keramiken als Werkstoffe für Bauteile und Produkte etabliert. Für die Realisierung und kostengünstige Fertigung von mikrotechnischen Produkten müssen geeignete Materialien folgende, generelle Kriterien erfüllen:

- gute Verfügbarkeit
- reproduzierbare Werkstoffqualität
- akzeptabler Preis
- gute Mikrostrukturierbarkeit
- einfache Prozessierbarkeit und Handling.

Zusätzlich müssen noch die individuellen physikalischen Eigenschaften, welche den Anwendungszweck und den Anwendungsbereich definieren, berücksichtigt werden. In den seltensten Fällen werden alle Kriterien gleichzeitig erfüllt, so dass beim Design und der Auslegung eines mikrotechnischen Bauteils Kompromisse entweder bei den gewünschten physikalischen Eigenschaften oder bei der Prozessierbarkeit gemacht werden müssen. Die Verwendung von kommerziell erhältlichen Werkstoffen erlaubt nur selten eine gleichzeitige optimale Einstellung mehrerer physikalischer Eigenschaften, wie thermische Ausdehnung, elektrische Leitfähigkeit oder optischer Brechungsindex, so dass die Realisierung komplexer Eigenschaftsprofile häufig die Entwicklung spezieller Werkstoffe erforderlich macht. Einen Lösungsansatz hierfür stellt die Verwendung von Kompositmaterialien dar. Diese bestehen i. Allg. aus mindestens zwei unterschiedlichen Komponenten, welche physikalisch getrennt in einem Materialverbund vorliegen. Bei geschickter Wahl der Einzelkomponenten ist eine Kombination der jeweils günstigsten Einzeleigenschaften möglich, so dass ein Maßschneiden von physikalischen Kompositeigenschaften in gewissen Grenzen realisiert werden kann.

In der Makrowelt werden Kunststoff-Keramik-Komposite seit vielen Jahren verwendet. So führt die Dispersion von Keramikpulver oder Glas- bzw. Kohlenstofffasern in Kunststoffen zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Nanoskalige Schichtsilikate, dispergiert beispielsweise in Polyamid, führen zu einer erheblichen Erhöhung der Torsionssteifigkeit des Kunststoffs und zu einer verbesserten Barriereeigenschaft gegen Wasser.

In der Mikrowelt spielen Kompositmaterialien derzeit noch eine verschwindend geringe Rolle. Kunststoff-Keramik- und Kunststoff-Metall-Komposite werden nahezu ausschließlich als Zwischenstufe zur Herstellung von keramischen und metallischen Bauteilen im Pulverspritzgießen verwendet, die eigentlichen Kompositeigenschaften sind von zweitrangigem Interesse, solange sie die Prozessierbarkeit beim Pulverspritzgießen nicht betreffen.

Basierend auf dieser Ausgangslage erschien es notwendig, neuartige Kompositmaterialien zu entwickeln, um ein Maßschneidern von physikalischen Eigenschaften für potenzielle Anwendungen in den zwei wichtigen Bereichen der Mikrotechnik, der Mikrooptik und der Mikrofluidik, zu ermöglichen. Damit einhergehend ist die Entwicklung einer geeigneten Prozesstechnologie, um ein schnelles Screening der Compositeigenschaften als Funktion der Kompositzusammensetzung zu realisieren. Im Folgenden wird der Begriff der Composite ausschließlich für solche Werkstoffe verwendet, bei denen anorganische Feststoffe, hier mikro- und nanoskalige Keramikpulver, in einer polymeren Matrix dispergiert sind.

Maßgeschneiderte Composite können auf unterschiedliche Arten in der Mikrotechnik verwendet werden:

Zum einen dienen sie in Analogie zum o.g. Pulverspritzgießen als Zwischenstufe zur Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen, welche nach dem Prozessieren (Replikation, Entbindern, Sintern) nur noch aus einer Komponente, dem möglichst dicht gesinterten keramischen oder metallischen Füllstoff, bestehen. Diese Art von Compositen zeichnet sich durch hohe Füllstoffgehalte bis 60 Vol% aus, um den Sinterschrumpf zu minimieren und ein möglichst isotropes Schrumpfen zu erzielen. In diesem Fall sind optimierte Compositeigenschaften grundlegend wichtig für die Strukturierbarkeit, beispielsweise für die verwendete Replikationstechnik. Insbesondere sind die Fließeigenschaften des Komposits entscheidend für die Abformbarkeit und die resultierende Bauteilqualität. Neben der Verwendung als Zwischenstufe zu keramischen und metallischen Bauteilen können hoch gefüllte Composite auch eine direkte Anwendung finden, da wichtige physikalische Eigenschaften wie Festigkeit, Härte, thermischer Ausdehnungskoeffizient oder elektrische Leitfähigkeit mit dem Füllgrad korrelieren.

Zum anderen können bereits niedrige Feststofffüllgrade die physikalischen Eigenschaften des Matrixpolymers signifikant beeinflussen. In aktuellen Literaturbeispielen reichen bereits wenige Prozente von Carbon Nanotubes, dispergiert in Kunststoff, aus, einen elektrisch isolierenden Werkstoff in ein elektrisch leitfähiges Material zu konvertieren. Daher sind speziell Composite, welche nanoskalige Füllstoffe enthalten, von besonderem Interesse, da mit abnehmender Partikelgröße das Oberflächen- zu Volumenverhältnis der Partikel stark zunimmt und somit neue Funktionalitäten bzw. Eigenschaftsänderungen möglich sind. In der Literatur sind derzeit kontroverse Angaben zu finden, welche beispielsweise den Einfluss von sphärischen nanoskaligen Partikeln auf die thermomechanischen Eigenschaften von Kunststoffen beschreiben. Es war daher ein wichtiges Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der Partikelgrößen auf die resultierenden Compositeigenschaften grundlegend zu untersuchen.

Bei "echten" nanoskaligen Füllstoffen, d.h. mit mittleren Partikelgrößen deutlich kleiner 100 nm, sind auch optische Eigenschaften der Composite wie Transmission, Brechungsindex

oder Polarisation interessant, da, je nach untersuchtem Wellenlängenbereich, Streueffekte an den Partikeln keine signifikante Rolle mehr spielen. Es resultiert ein transluzentes bzw. transparentes Komposit mit modifizierten optischen Eigenschaften.

Neben den Füllstoffen bestimmt die polymere Matrix die Compositeigenschaften. Die Verwendung von thermoplastischen Kunststoffen als polymere Komponente ist allerdings sehr aufwändig, da beispielsweise das Fließverhalten von Thermoplasten nur oberhalb des Glasübergangsbereichs messtechnisch gut zugänglich ist. Die Viskositäten sind mit Werten z.T. zwischen 500 und 1000 Pa s sehr hoch. Dies bedeutet, dass die Herstellung von Kompositmaterialien auf Basis von thermoplastischen Kunststoffen nur unter der zeitaufwändigen Nutzung von Mischer-Knetern oder über Extrusionsverfahren möglich ist. Ein schnelles Materialscreening ist auf diese Weise nur schwierig oder gar nicht realisierbar.

Es wurde daher entschieden, polymere Reaktionsharze (Monomer-Polymer-Mischungen) als Modellsubstanzen für Polymerschmelzen zu verwenden, da die Reaktionsharzviskositäten bei Raumtemperatur weit unter 10 Pa s, z.T. unter 1 Pa s, liegen und die Composite mit einer einfachen Labordispersiereinheit hergestellt werden können. Allerdings musste zu Beginn der Arbeiten noch verifiziert werden, ob sich niederviskose Reaktionsharze in ihrem Fließverhalten wie Polymerschmelzen verhalten. Nach der bei Raumtemperatur möglichen Formgebung und der sich anschließenden Polymeraushärtung liegt ein Thermoplast-Füllstoff-Komposit vor, welches direkt vergleichbar mit den thermoplastbasierten Kompositen ist.

Im Rahmen der in dieser Habilitationsschrift beschriebenen Untersuchungen wurden im Hinblick auf die Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen aus Kunststoff oder Keramik sowie auf die Herstellung von neuen Funktionswerkstoffen Entwicklungsarbeiten zu folgenden Fragestellungen durchgeführt:

- Beschreibung des Fließverhaltens von polymerbasierten Mikro- und Nanokompositen
- Entwicklung eines prototypischen Abformverfahrens für Bauteile aus Polymeren, Kompositen und Keramik mit mikrostrukturierten Oberflächen
- Neuentwicklung von Polymeren mit modifizierten optischen Eigenschaften zur Herstellung von polymeren Wellenleitern
- Neuentwicklung von alternativen Herstellungsverfahren für keramische Bauteile durch Lithographie.

Mit der Realisierung der genannten Ziele soll die Materialgruppe der Composite als weitere Werkstoffklasse der Mikrosystemtechnik etabliert werden.

2 Grundlagen

2.1 Materialien der Nicht-Silizium-Mikrosystemtechnik

Die wichtigsten Werkstoffe der Mikrosystemtechnik neben Silizium lassen sich in drei Hauptgruppen mit jeweils charakteristischen Eigenschaften einteilen: Metallische, keramische und polymere Materialien. Durch Kombination von mindestens zwei Materialien unterschiedlicher Werkstoffklassen lassen sich Verbundwerkstoffe oder Komposite mit modifizierten Eigenschaften im Vergleich zu den Eigenschaften der Einzelkomponenten herstellen.

Silizium ist aufgrund der etablierten Verfahren der Silizium-Mikromechanik das am meisten vertretene Material in der Mikrotechnik. Metalle und Keramiken werden dagegen derzeit seltener verwendet. In immer stärkerem Maße werden in der Mikrosystemtechnik Komponenten aus polymeren Werkstoffen eingesetzt. Die Vielfalt der Materialeigenschaften, der günstige Preis, die Anzahl der geeigneten Fertigungsverfahren, beginnend bei der Lithographie über Rapid Prototyping bis hin zur Massenfertigung und die vergleichsweise einfache Formgebung sind dafür ausschlaggebend. Typische Anwendungsgebiete stellen u.a. die Telekommunikation, die Bio- und Medizintechnik, die chemische Analytik und die Automobiltechnik dar. Des Weiteren ermöglichen mikrostrukturierte Bauteile aus Keramik und Metall neue Anwendungen in der Mikroreaktionstechnik, der Aktorik und Sensorik. Eine Übersicht über wichtige Materialien der Nicht-Silizium-Mikrotechnik findet sich unter [Ehrf1999, Tsch1999, Brüc2001, Menz2001].

2.1.1 Polymere

Unter Polymeren bzw. Kunststoffen versteht man Materialien, welche aus relativ einfach strukturierten niedermolekularen organischen Verbindungen (Monomeren) bestehen, die durch eine Polymerisationsreaktion zu einem Makromolekül (Polymer) mit einem mittleren molekularen Gewicht von bis zu 10^7 g/mol reagieren. Mit Ausnahme der Verwendung von Spezialpolymeren als Photoresiste in der Mikroelektronik haben Polymere erst relativ spät (Mitte der achtziger Jahre) Einzug in die Mikrotechnik gefunden. Dieser Fortschritt hängt eng mit der Weiterentwicklung der kostengünstigen makrotechnischen Abformverfahren, wie z.B. Spritzgießen zur kostengünstigen Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen, zusammen.

In den Ingenieurwissenschaften bzw. in der Anwendungstechnik wird meist anstelle des Begriffs „Polymer“ der Ausdruck „Kunststoff“ verwendet, beide Begriffe werden in dieser Arbeit synonym gebraucht.

Photoresiste (Resiste) auf Polymerbasis verändern bei Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen, vorzugsweise UV- oder Röntgenstrahlung, ihr mittleres molekulares Gewicht und werden dadurch in geeigneten Lösungsmitteln entweder löslich oder unlöslich. Diese lichtinduzierte chemische Reaktion kann zur lithographischen Strukturierung von Polymerfilmen verwendet werden [Ehrf2002, Foua1995, Menz2001]. Das Resistmaterial absorbiert die eingestrahlte Energie, dabei kommt es je nach Resisttyp zu Bindungsbrüchen (Ein-Komponenten-Positivresist, z. B. PMMA) oder zur Ausbildung neuer kovalenter Bindungen (Negativresist, z.B. EPON[®] SU8). Beim Positivresist entsteht ein positives Abbild der Maskestruktur, d.h. nichttransparente Flächen der Maske bewirken das Verbleiben des Materials auf dem Substrat nach der Strukturierung und dem Entwickeln in einem Lösungsmittel. In niedermolekularen Polymeren mit im Molekül vorhandenen reaktiven Substituenten kommt es durch die Belichtung zum Kettenwachstum bzw. zur Quervernetzung; dabei wird das resultierende hochmolekulare Polymer, meist ein Duroplast, in Lösungsmitteln unlöslich. Die belichteten Bereiche bleiben nach dem anschließenden Entwicklungsvorgang stehen und hinterlassen ein negatives Bild der Maske (Negativresist). Der bekannteste Negativresist in der Mikrotechnik ist das Epoxid SU8 (Abb. 2.1.1-1), dessen hohe Lichtempfindlichkeit auf ionischer lichtinduzierter Photopolymerisation beruht. SU8 wurde ursprünglich von IBM entwickelt [IBM1989] und Mitte der neunziger Jahre erstmals für Anwendungen in der Mikrotechnik eingesetzt. SU8 weist eine besondere Empfindlichkeit im UV-A und UV-B Bereich (350-400 nm) sowie für Elektronen und Röntgenstrahlen auf. Im Bereich der UV-Lithographie sind Schichtdicken bis 2 µm und Aspektverhältnisse bis 20 [Lore1998], im Fall der Röntgentiefenlithographie Aspektverhältnisse bis 100 möglich [Crem2001, Labi1995]. Der Resist besteht aus dem eigentlichen Epoxid, einem Photoinitiatorgemisch sowie einem Lösungsmittel, welches zur Einstellung der Resistviskosität notwendig ist.

Die Lichtempfindlichkeit und damit die Möglichkeit der Strukturierung eines Photoresists wird durch seine Kontrastkurve charakterisiert. Diese beschreibt die Abhängigkeit der verbleibenden Resistschichtdicke als Funktion der Bestrahlungsdosis (Abb. 2.1.1-2). Der Kurvenverlauf eines Positivresists weist drei Regionen auf. Bei geringer Bestrahlungsleistung verbleibt nahezu der gesamte Resist auf dem Substrat; eine hohe Bestrahlungsleistung bedingt ein komplettes Auflösen des Polymers. In der Übergangsregion zwischen den beiden Extremen wird der Resist partiell gelöst [Camp1996]. Für jeden Resist ist der Kontrast γ experimentell zu bestimmen, mathematisch lässt er sich durch (Gl. 2.1.1-1) beschreiben. D_0 entspricht der Dosis, bei welcher noch keine photochemische Reaktion abläuft, D_{100} entsprechend der Dosis, bei welcher nach der Entwicklung kein (Positivresist) bzw. das gesamte (Negativresist) Polymer auf dem Substrat verbleibt. Der Wert für den Kontrast ergibt sich als Steigung in der Übergangsregion zwischen D_0 und D_{100} . Ein technisch nutzbarer Resist sollte einen möglichst

hohen Kontrast aufweisen, d.h. gut zwischen transparenten und opaken Bereichen der Struktur unterscheiden. Typische Werte für γ liegen im Bereich von 2 bis 3.

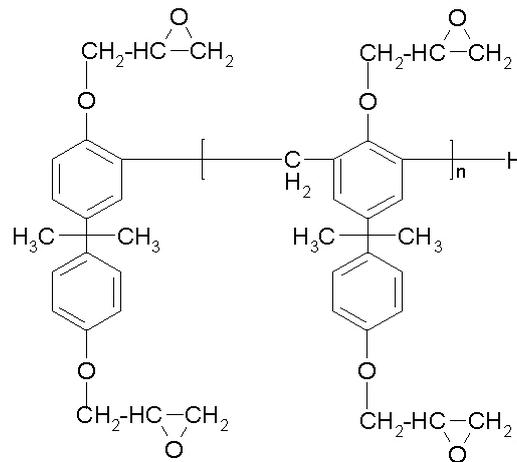


Abb. 2.1.1-1 Chemische Struktur des Negativresists SU8.

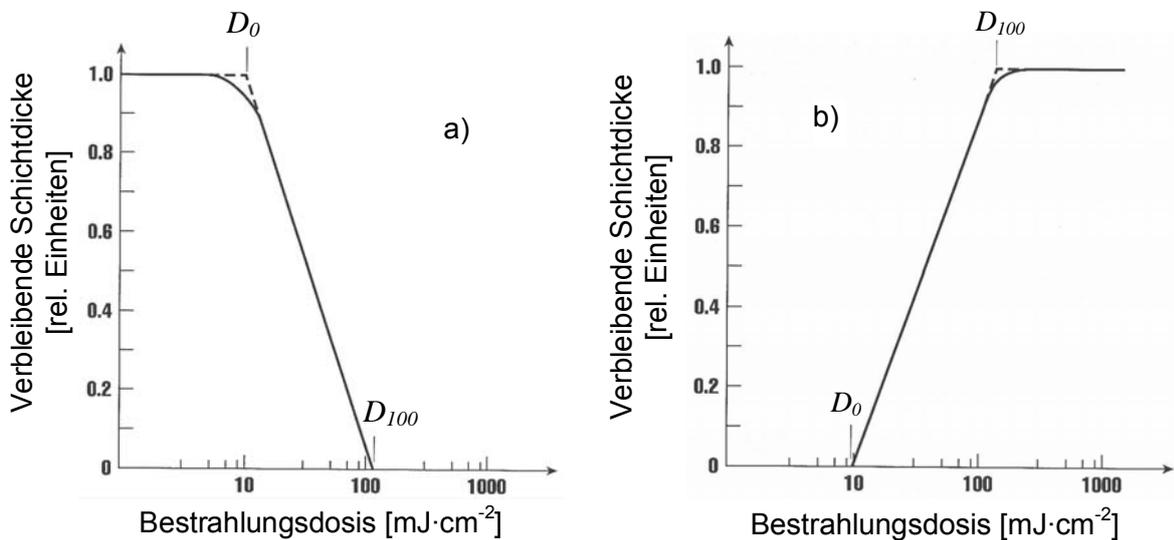


Abb. 2.1.1-2 Restschichtdicke nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und Entwicklung als Funktion der Bestrahlungsdosis für a) Positivresist b) Negativresist.

Resistkontrast
$$\gamma = \frac{1}{\log_{10} \frac{D_{100}}{D_0}} \quad (2.1.1-1)$$

Polymere Werkstoffe oder **Kunststoffe** werden hinsichtlich ihrer Anwendungsmöglichkeiten, ihres Preises und ihrer Jahresproduktion in drei Hauptgruppen eingeteilt:

- Standard- bzw. Massenkunststoffe: Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) sowie verschiedene Styrolpolymere. Auf diese Materialien entfällt ca. 80% des weltweiten Verbrauchs (ca. 10^8 t im Jahr 1997).
- Technische bzw. Ingenieurkunststoffe: Polyamid (PA), Polyoxymethylen (POM), Polycarbonat (PC), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyethylenterephthalat (PET) u.a. Diese Kunststoffe weisen verbesserte mechanische, thermische, elektrische und optische Eigenschaften auf und können für komplexe Anwendungen eingesetzt werden.

- Hochleistungskunststoffe: Cycloolefinische Copolymere (COC), Polymethylmethacrylimid (PMMI), Polysulfon (PSU), Polyetheretherketon (PEEK), Polyimid (PI), flüssigkristalline Polymere (LCP), Fluorpolymere (PTFE). Diese sehr teuren Materialien (bis zu 100 €/kg) weisen besondere thermische Eigenschaften und eine hohe chemische Stabilität auf.

Kunststoffe werden generell eingeteilt in [Ehre1999, Gard2000]:

- Thermoplaste (Material wiederholt ohne Degradation erweichbar)
- Duroplaste (unschmelzbar)
- teilkristalline Kunststoffe (Material weist einen Schmelzpunkt auf, da neben amorphen Bereichen kristalline Domänen mit hoher Ordnung vorliegen)
- Elastomere (gummiartiges Verhalten)
- Reaktionsharze (Monomer-Polymer-Gemische), welche nach dem Aushärten einen Thermoplasten oder Duroplasten ergeben.

Für die Mikrotechnik sind besonders die thermoplastischen Kunststoffe interessant, da sie mit den gängigen Umformverfahren wie Spritzgießen oder Heißprägen kostengünstig und in größeren Serien bis hin zur Massenproduktion strukturiert werden können. Neben einer Reihe von interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind die optischen Kenngrößen von besonderer Anwendungsrelevanz. Die mikrotechnischen Massenprodukte CD und DVD wären ohne die herausragenden optischen Eigenschaften von Polycarbonat nicht realisierbar gewesen. Für Anwendungen in der Mikrooptik sind nur die amorphen Thermoplaste PMMA und PC etabliert, da sie keine intrinsische Doppelbrechung aufweisen. Durch die Entwicklung neuer hochtransparenter Kunststoffe wie PMMI, COC sowie amorpher und mikrokristalliner Polyamide stehen seit wenigen Jahren Materialien zur Verfügung, welche auch bei höheren Temperaturen verwendet werden können. Allerdings liegen im Bereich der Mikrotechnik hinsichtlich der Abformbarkeit erst wenige Erfahrungen vor. Eine Übersicht über Polymere, welche in der Nicht-Silizium-Mikrotechnik Verwendung finden, ist unter [Rupr1998] dargelegt.

Spezielle funktionalisierte Polymere werden derzeit u.a. bei der Entwicklung von organischen Leuchtdioden (OLED) und Polymerelektrolytmembranen (PEM) für Brennstoffzellen eingesetzt. Eine gute Übersicht findet sich in [Wegn2000].

2.1.2 Metalle

Die metallischen Materialien bilden die wichtigste Gruppe der Strukturwerkstoffe, d.h. die mechanischen Eigenschaften wie gute plastische Verformbarkeit, hohe Festigkeit, hohe Bruchzähigkeit u.a. stehen im Vordergrund. Die herausragenden physikalischen Eigenschaften der Metalle sind neben den magnetischen Eigenschaften ihre sehr guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten. Dies ermöglicht beispielweise die Galvanoformung als wichtiges Replikationsverfahren zur Herstellung von mikrostrukturierten Formeinsätzen. Die wichtigsten Metalle und Legierungen, welche Anwendungen in der Mikrotechnik finden, sind:

- Gold Absorbermaterial in der Röntgentiefenlithographie, Schutzschichten
- Chrom Absorbermaterial in der UV-Lithographie
- Nickel, Kupfer Formeinsatzmaterial, elektrostatische Aktoren
- Stahl, Messing Formeinsatzmaterial
- Hartmetalle Formeinsatzmaterial, Werkzeuge in der Mikromechanik
- Legierungen Formeinsatzmaterial (NiFe, NiCo, NiP).
- Edelmetalllegierungen Medizinprodukte wie Stents, Mikroturbinen, Dentalbereich.

2.1.3 Keramiken

Die keramischen Werkstoffe werden in die beiden Hauptgruppen der Strukturkeramiken und Funktionskeramiken unterteilt. Erstere finden aufgrund ihrer herausragenden mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, Härte, thermomechanische und chemische Beständigkeit, u.a.), letztere aufgrund spezieller physikalischer Eigenschaften (Magnetisierbarkeit, piezo- und pyroelektrische Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit, u.a.) Verwendung. Die wichtigsten Keramiken, welche Anwendungen in der Mikrotechnik finden, sind:

- Al_2O_3 hochbeanspruchte Bauteile, keramische Reaktoren
- ZrO_2 Sauerstoffsonden (λ -Sonde), hochbeanspruchte Bauteile
- Si_3N_4 hochtemperaturfeste Schutzschichten, Schneidwerkzeuge
- $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) Mikroaktoren, Temperatursensoren.

2.1.4 Nanoskalige keramische Materialien

Nanoskaligen Keramiken wird aufgrund ihrer sehr kleinen Partikelgröße und dem resultierenden großen Volumen- zu Oberflächenverhältnis ein sehr hohes Anwendungspotenzial in der Mikrosystemtechnik, beispielsweise in der Mikrooptik und der Mikroreaktionstechnik, vorausgesagt.

Eine wichtige Materialgruppe nanoskaliger Keramiken sind die so genannten Aerosile (auch pyrogene Kieselsäuren genannt), welche durch Hochtemperaturflammenpyrolyse von Chlor-silanen in einer Knallgasflamme durch oxidative Hydrolyse hergestellt werden [Schr1993]. Aerosile bestehen vollständig aus röntgenamorphem Siliziumdioxid, daher sind die optischen Eigenschaften mit Quarzglas zu vergleichen. Auf der Oberfläche der Aerosilpartikel befinden sich Siloxan- und Silanolgruppen. Die Silanolgruppen sind für das hydrophile Verhalten der unbehandelten Aerosile verantwortlich. Auch die Wechselwirkung der Aerosilteilchen mit einer sie umgebenden Matrix wird durch das physikalische und chemische Verhalten der Silanolgruppen bestimmt. Mit verschiedenen Hydrophobierungsagenzien, wie z. B. Silanen, lässt sich die Oberfläche der Aerosile durch eine Kondensationsreaktion mit den Silanolgruppen dergestalt chemisch modifizieren, dass eine bessere Kompatibilität mit organischen Matrices wie Polymeren hergestellt wird. Großtechnisch werden die Aerosile zur Verdickung von Lacken, als Dispergier- und Mahlhilfsmittel und als Verstärkungsstoffe von Elastomeren, beispielsweise Silikonkautschuken, eingesetzt [Schr1993, Aero2003].

Hochdisperse Metalloxide, wie Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 , lassen sich ebenfalls nach dem Aerosil-Verfahren aus gasförmigen metallorganischen Verbindungen (meist Chloride) herstellen, neuerdings sind sogar hydrophobe Metalloxide erhältlich. Das Al_2O_3 liegt in der thermodynamisch instabilen γ -Modifikation (δ -Gruppe) vor. Auf der Oberfläche befinden sich Hydroxylgruppen, welche beispielsweise für eine Silanisierungsreaktion genutzt werden können. Die nanoskaligen Partikel zeigen in Anwesenheit von Sauerstoff und UV-Licht eine katalytisch oxidative Wirkung auf organische Materialien. Kristallographisch besteht das nanoskalige Titanoxid P25 zu 70% aus der thermodynamisch instabileren Anatasform, der Rest besteht aus Rutil. Die wichtigste Eigenschaft des Titanoxids ist die Absorption von UV-Licht. Anatas absorbiert elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 385 nm, Rutil kleiner als 415 nm. Die Energieaufnahme ist durch den Elektronenübergang vom Valenzband in das Leitungsband bedingt, wobei die Energiedifferenzen zwischen den Bändern 3.29 und 3.05 eV betragen. Es handelt sich beim Titanoxid um einen Photoleiter ähnlich wie Zinkoxid oder Cadmiumsulfid [Grae1981]. Das photochemisch angeregte Titanoxid wirkt stark oxidierend auf organische und anorganische Materialien. Die Kristallstruktur des Zirkonoxids ist weitestgehend monoklin, der Rest tetragonal. An der Oberfläche sind ebenfalls Hydroxylgruppen für eine mögliche weitere Derivatisierung zu finden.

Binäre nanoskalige Keramiken sowie mit einer zweiten Keramik oder mit Polymeren beschichtete nanoskalige Materialien lassen sich über das sogenannte Karlsruher Mikrowellenplasmaverfahren herstellen [Voll2000, Voll2004]. Nanoskalige ternäre Oxide wie BaTiO_3 sind aufgrund ihrer Photolumineszenz von Interesse [Yu2002].

2.1.5 Polymer-Keramik-Komposite

Komposite sind definitionsgemäß physikalische Mischungen von verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Das Komposit besitzt auf makroskopischer Ebene homogene Eigenschaften, auf mikroskopischer Ebene lassen sich die einzelnen Komponenten mit ihren individuellen Eigenschaften identifizieren. Von besonderem Interesse sind die Kunststoff-Füllstoff-Komposite. Keramische Füllstoffe, z.B. Glas- oder Kohlenfasern homogen in Kunststoffen verteilt, erhöhen, je nach der Dimensionalität des Füllstoffes, die mechanischen Eigenschaften wie E-Modul, Torsions- und Biegesteifigkeit u.v.m., zum Teil signifikant [Ehre1999, Wang2002]. Eine Übersicht über Polymer-Füllstoff-Komposite findet sich unter [Gera2001], die Effekte orientierter Partikel auf die Polymereigenschaften sind beschrieben in [Norm2003]. Von grundlegender Wichtigkeit für die Verstärkungseigenschaften ist die physikalische bzw. chemische Ankopplung der Füllstoffe an die polymere Matrix. Eine Übersicht über geeignete Haftvermittler, beispielsweise in Form von Siloxanen, ist in [DiBe2001] beschrieben. Elektrisch leitfähige Komposite sind u.a. durch Verwendung von Magnetit-Pulver realisierbar [Weid2002]. Transparente, mit im Brechungsindex an Glasfa-

ern angepasste Epoxide für Anwendungen als Konstruktionswerkstoffe, werden in [Iba2002] vorgestellt.

Die Verwendung von nanoskaligen Füllstoffen, vor allem von Schichtsilikaten, führt bereits bei niedrigen Füllgraden zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Kstoffeigenschaften wie Zugfestigkeit u.a. [Lee2002, Fisc2003], allerdings ist die Güte der Homogenität der Dispersion entscheidend für die Eigenschaftsverbesserung. Dies kann nur durch Verwendung von geeigneten Dispergatoren und durch eine aufwändige Dispergiertechnik, beispielsweise durch Schmelzextrusion, erzielt werden. Eine aktuelle Übersicht über Polycarbonat-nanoskalige Schichtsilikat-Komposite findet sich unter [Yoon2003a, Yoon2003b], eine allgemeinere und sehr ausführliche Darstellung in [Brec2001, Ray2003, Njug2003], letztere bietet zusätzlich eine kurze Übersicht über Polymer-Carbon Nanotube-Komposite.

Im Folgenden findet sich eine kurze Übersicht über weitere wichtige Eigenschaftsverbesserungen durch Zugabe von nanoskaligen Schichtsilikaten [Ray2003]:

- Erhöhung der thermischen Stabilität durch Barriereigenschaften [Zhu2002]
- Erhöhte Zersetzungstemperatur von PMMA [Njug2003]
- Verbesserte Oberflächenhärte (Kratzschutz) [Njug2003]
- Erhöhte thermische Leitfähigkeit von PSU [Njug2003]
- Verbesserte Flammhemmung
- Verbesserte Flüssigkeits- und Gasbarriereigenschaften
- Erzeugung von elektrorheologischen Flüssigkeiten (Polyanilin-Schichtsilikat-Komposit)
- Geringe Anhebung der Glastemperatur von PMMA und PMMA-Epoxid-Blends mit zunehmendem Schichtsilikatanteil [Park2003] oder in Polyestern [Paul2003]
- Erzeugung von elektrisch leitfähigen Kompositen (Polyanilin-Schichtsilikat-Komposit [Wu2000]).

Der Einfluss von sphärischen Nanopartikeln auf die Polymereigenschaften ist im Folgenden zusammengefasst:

- Absenkung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Epoxiden mit dem Füllgrad [Kang2001] für das verbesserte Packaging von photonischen Komponenten [Shi2003]
- Signifikanter Anstieg der Glastemperatur von Epoxiden um 20°C mit dem SiO₂-Füllgrad [Kang2001]
- Signifikante Absenkung der Glastemperatur von PMMA um 25°C mit dem Al₂O₃-Füllgrad [Ash2002]
- Signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie E-Modul, Bruchfestigkeit u.a. bei geringen Füllgraden, beispielsweise in PMMA-Al₂O₃-Kompositen [Sieg2001].

Eine aktuelle Übersicht über Polymer-nanoskalige Keramik-Komposite ist in [Scha2003] zu finden.

Zur Herstellung von Polymer-Keramik-Kompositen sind Additive notwendig, welche einen stoffschlüssigen Verbund zwischen den Einzelkomponenten ermöglichen und so die mechanischen Eigenschaften verbessern oder die Verarbeitbarkeit erst ermöglichen [Aske1996]. Von besonderem Interesse sind Dispergierhilfsmittel zur Herstellung hochgefüllter und ho-

mogener Komposite. Der chemische Aufbau dieser Additive hängt von den zu verwendenden Polymeren bzw. Keramiken ab. Grundsätzlich sind es amphiphile Moleküle, welche eine hydrophile Komponente (Keramik) an eine hydrophobe Komponente (Polymer), meist über van-der-Waals-Kräfte oder über Wasserstoffbrückenbindungen, koppeln. Ebenfalls finden Polymere als Dispergatoren für Keramiken, dispergiert in organischen Lösungsmitteln, Verwendung [Al-1992]. Eine elektrostatische Stabilisierung von sowohl mikro- als auch nanoskaligen Keramikpartikeln durch pH-Wert-Variation wie in wässrigen Systemen ist in unpolaren Medien nicht möglich [Tsen2002, Tsen2003].

Im Unterschied zu den anderen Materialklassen der Mikrotechnik - Silizium, Polymere bzw. Kunststoffe, Metalle sowie Keramiken und Gläser - spielen Kompositmaterialien derzeit in der Mikrosystemtechnik noch keine wesentliche Rolle. Dies mag u.a. darin begründet sein, dass sowohl die Kompositherstellung sich aufwändig gestalten kann als auch die etablierten Fertigungsverfahren z.T. stark modifiziert werden müssen.

2.1.6 Präkeramische Polymere

Der Begriff präkeramische Polymere bezeichnet eine Reihe von siliziumhaltigen Polymeren (Polycarbosilane, Polysiloxane, Polysilazane u.a.), welche sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Reaktionsharze oder niedermolekulare Polymere verhalten und durch Vernetzungsreaktionen in Elastomere, Thermoplaste oder Duroplaste umgewandelt werden können. Die Pyrolyse dieser Polymere führt in Abhängigkeit von der Pyrolyseatmosphäre zu keramischen Endprodukten mehr oder minder definierter chemischer Zusammensetzung [Koch1996]. Der Begriff der präkeramischen Polymere ist nicht nur auf Verbindungen der Elemente Si, C, O und H beschränkt, sondern zur Steuerung bestimmter Eigenschaften der herzustellenden Keramik werden weitere Elemente, wie B, Ti usw. in das Polymer eingebaut.

Polycarbosilane sind gekennzeichnet durch die regelmäßige Abfolge von Si- und C-Atomen in der Polymerhauptkette. Obwohl in den silanbasierten Polymeren ein σ -Bindungssystem vorliegt, zeigt diese Gruppe von Verbindungen starke Absorptionsbanden im UV-Bereich. Polycarbosilane dienen als Ausgangsstoff für die industriell bedeutenden Polyorganosiloxane (Silikonkautschuk, Silikone). Polycarbosilazane, kurz Polysilazane, zeichnen sich im strukturellen Aufbau durch die Aufeinanderfolge von Silizium und Stickstoff in der Polymerhauptkette aus [Krok2000]. In ihrer oligomeren oder polymeren Form existieren die Polysilazane entweder pulverförmig oder als hochviskose Flüssigkeiten und sind in aprotischen Lösungsmitteln löslich. Allerdings reagieren die Polymere mehr oder weniger stark mit Sauerstoff bzw. dem in der Luft enthaltenen Wasser, so dass ihre Haltbarkeit an Luft z.T. stark eingeschränkt ist. Im Allgemeinen werden Polysilazane für die Herstellung von keramischen Beschichtun-

gen und Fasern verwendet. Niedermolekulare Polysilazane lassen sich direkt thermisch oder auch unter Verwendung von radikalischen Startermolekülen vernetzen. Reaktive Substituenten, wie z. B. Vinylgruppen, ermöglichen einen höheren Vernetzungsgrad. Die wichtigsten auftretenden Vernetzungsreaktionen sind die Hydrosilylierung von Vinylgruppen, Dehydrokupplung, Transaminierungen sowie die Vinylpolymerisation [Bill1995]. Die Reaktionen laufen teilweise über radikalische Zwischenstufen ab, so dass die Zugabe von Radikalstartern die Vernetzungsreaktion stark beschleunigt [Lanx1996]. Die Konversion des organischen Polymers in eine anorganische Keramik erfolgt durch die Abspaltung kleiner Moleküle wie Wasser, Stickstoff, Ammoniak, Methan u.a. Die Pyrolyse findet bei Temperaturen bis über 1000°C unter Inertgas, unter Reaktivgas wie Ammoniak oder bei normaler Luft-Atmosphäre statt. Unter Schutzgas entstehen schwarz-gefärbte (Restkohlenstoff) amorphe Siliziumcarbonitride. In einer Ammoniakatmosphäre bilden sich Siliziumnitride [Baye1995, Krok2000], in Gegenwart von Sauerstoff entsteht das thermodynamisch stabilere Siliziumdioxid. Die amorphen Si-C-N-Keramiken der Dichte 2.4-2.8 g/cm³ bleiben bis zu Temperaturen kleiner 1440°C metastabil, bei höheren Temperaturen wird Stickstoff bis zum Erreichen der Grenzzusammensetzung Si_{3+x}C_xN₄ abgespaltet, bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt die Kristallisation zu Si₃N₄ und SiC [Baye1997]. Nähere Untersuchungen zu den chemischen Reaktionen, welche die Konversion der Polysilazane zur Keramik beschreiben, sind unter [Li2001, Krok2000, Motz2000] zu finden.

2.2 Formgebungsverfahren

Die Formgebungsverfahren der Nicht-Silizium-Mikrotechnik werden wie folgt unterteilt:

- Rapid Prototyping – Schnelle Fertigung von prototypischen Bauteilen oder Formwerkzeugen
- Primäre Strukturierung – Herstellung von mikrostrukturierten Oberflächen bzw. dreidimensionalen Mikrostrukturen mittels Lithographie oder via Laserstrahlbearbeitung bzw. mikromechanischer Bearbeitung
- Replikation – Herstellung von mikrostrukturierten Oberflächen durch Abformung entsprechender Masterstrukturen. Zu den Replikationsverfahren werden alle galvanischen Technologien sowie die Abformtechniken (Reaktionsgießen, Vakuumheißprägen, Spritzgießen, sonstige Gießverfahren) gezählt
- Verfahrenskombinationen – Kombination von primärer Strukturierung und Replikation zur Herstellung und Abformung von mikrostrukturierten Formeinsätzen, beispielweise im LIGA-Verfahren und dessen Varianten wie UV-LIGA, Laser-LIGA, SIGA u.a.

Die für diese Arbeit relevanten Mikrofertigungstechniken werden im Folgenden vorgestellt.

2.2.1 Rapid-Prototyping

Unter Rapid Prototyping versteht man eine Reihe von Fertigungsverfahren, welche innerhalb kürzester Zeit entweder Prototypen (Rapid-Prototyping im engeren Sinne) oder Abformwerkzeuge (Rapid-Tooling) zur Verfügung stellen. Prototypen dienen i. Allg. zu Designstudien oder zur Bauteiloptimierung, selten werden Funktionsprototypen hergestellt. Die mittels Rapid-

Tooling gefertigten Abformwerkzeuge werden zur Realisierung von Kleinstserien bis ca. 1000 Stück eingesetzt, die Standzeiten der Werkzeuge sind aufgrund der gewählten Materialien nur kurz. Rapid-Prototyping- und Rapid-Tooling-Verfahren haben sich seit ihrer Entwicklung Ende der achtziger Jahre innerhalb kürzester Zeit etabliert [Pham2001, Pham2003, Renn2002]. In der Mikrosystemtechnik finden Rapid-Technologien nur langsam Einzug. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Herstellung von mikrostrukturierten Polymerbauteilen, ein Rapid-Prototyping von keramischen Bauteilen ist nur vereinzelt zu finden [Knit2003]. Einfache Strukturen mit kleinen Aspektverhältnissen lassen sich mit Offset-Drucktechniken generieren [Leyl2002]. Das erste kommerziell erhältliche Rapid-Prototyping Verfahren - die Stereolithographie - wurde 1987 von 3D-Systems, Valencia, CA, eingeführt. Heutzutage sind mehr als 30 verschiedene Verfahren bekannt, welche unterschiedliche Materialien nutzen und die Herstellung von Präzisionsbauteilen, ermöglichen. Diese Verfahren werden hinsichtlich ihrer Methodik und der verwendeten Materialien klassifiziert. Die derzeit am erfolgreichsten kommerzialisierten Verfahren sind [Vara2001]:

- Stereolithographie (SL)
- Selektives Lasersintern (SLS)
- Fused Deposition Modeling (FDM).

Das Stereolithographie-Verfahren startet mit der Generierung eines dreidimensionalen CAD-Modells mit anschließender Zerlegung in einzelne, dünne zwei-dimensionale Schichten. Die numerischen Koordinaten der Schichten werden in x,y-Koordinaten eines Lasersystems, die z-Daten der einzelnen Schichten in die Höheposition eines Substrattisches übersetzt. Der möglichst fein fokussierte Laser beschreibt entsprechend der x,y-Koordinaten einer CAD-Schicht die Oberfläche eines Fluidbades, welches ein photohärtbares Reaktionsharz enthält (Abb. 2.2.1-1). Nach der Aushärtung der Strukturen einer Schicht wird der Substrattisch im Bad abgesenkt und die nächste Schicht an der Oberfläche geschrieben. Kommerziell erhältliche SL-Kompaktgeräte, beispielsweise von der Fa. 3D-Systems, verwenden zur Erhöhung der Präzision mittlerweile modifizierte acrylat- oder epoxidbasierte Reaktionsharze, welche mit speziellen Photoinitiatoren für eine hochselektive Polymerisation dotiert sind. Derzeit sind folgende, minimale geometrische Größen realisierbar [3Dsy2003, Envi2003]:

- Kleinste Schichtdicke in z-Richtung: > 50 μm
- Kleinstes Strukturdetail in x, y-Richtung: > 50 μm
- Erreichbare Präzision in x, y, z: $\pm 10 \mu\text{m}$.

Diese geometrischen Daten sind für Anwendungen in der Mikrotechnik noch nicht ausreichend klein genug, vor allem ist der Laserfokus bzw. das Strahlprofil an der Oberfläche zu ungenau. Daher wurde in Analogie zu lithographischen Verfahren das Muster einer Schicht auf eine dynamische Maske übertragen und in einem Projektionsverfahren auf die Oberflä-

che und in das Photopolymer transferiert. Als dynamische Masken stehen entweder transparente Flüssigkristalldisplays oder digitale Mikrospiegel (DMD-Devices, Texas Instruments) zur Verfügung. Dadurch lassen sich weitaus kleinere Mikrostrukturen erreichen [Ziss1996, Bert1997, Belu1999].

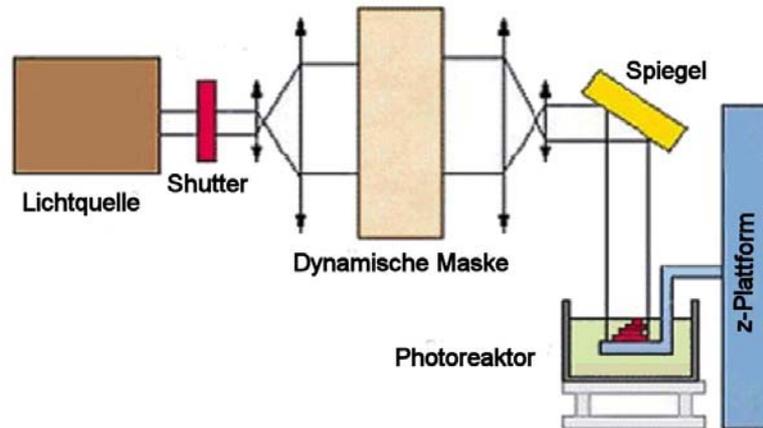


Abb. 2.2.1-1 Verfahren der Mikrostereolithographie [Bert1997].

Mit dem o.g. Verfahren können Schichten von 5 μm und strukturelle Details in gleicher Größenordnung generiert werden (Abb. 2.2.1-2, links und Mitte). Die bisher kleinste dreidimensionale Mikrostruktur in Kunststoff wurde in einem 2-Photonen-Absorptionsprozess mit Strukturdetails kleiner 200 nm gefertigt (Abb. 2.2.1-2, rechts) [Kawa2001]. In Analogie zur makroskopischen Stereolithographie können nur Einzelprototypen gefertigt werden. Unter Verwendung von Strahlverteilungsoptiken ist eine Parallelproduktion (Rapid Micro Product Development, RMPD) von mehreren Bauteilen möglich [Micr2003]. Auf makroskopischer Bauteilebene wurde zusätzlich zur Herstellung von Prototypen aus Kunststoff mit keramik- und metallgefüllten Reaktionsharzen zur stereolithographischen Herstellung von Keramik- bzw. Metallbauteilen experimentiert, allerdings konnten diese Techniken bis jetzt nicht kommerzialisiert werden [Hinc1998, Zimb1996]. Polymerfreie Verfahren zur Herstellung von keramischen und metallischen Bauteilen mittels Jet Molding ermöglichen die Realisierung von prototypischen Bauteilen mit kleinen Aspektverhältnissen bis drei [Aked2000].

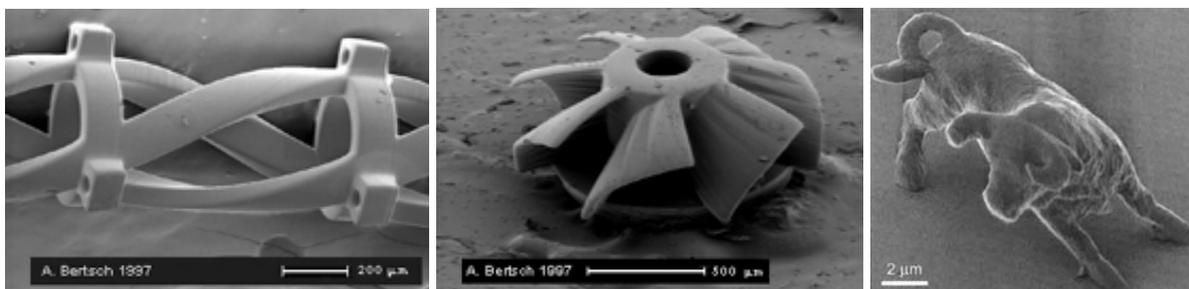


Abb. 2.2.1-2 Beispiele für mittels Mikrostereolithographie hergestellte Formkörper.

Die anderen o.g. Rapid-Prototyping-Verfahren finden in der Mikrotechnik keine Anwendung. Zur Herstellung von Oberflächen mit Strukturen im Submillimeterbereich mit anschließendem Umkopieren sind diese Verfahren allerdings teilweise gut geeignet.

Rapid-Tooling-Verfahren werden zur direkten Herstellung von Formwerkzeugen eingesetzt. Neben der Direktstrukturierung mittels selektivem Lasersintern (SLS) von Stahlpulver wird kommerziell eine Prozesskette, beginnend mit Stereolithographie, Silikonumformung, Abformung mit einem metallhaltigem Polymerschlicker, thermischer Aushärtung, Entbindern und Sintern und anschließender Kupferinfiltration, eingesetzt. Ein Formwerkzeug ist mit diesem Verfahren innerhalb von 8 Arbeitstagen herstellbar [3Dsy2003]. In der Mikrosystemtechnik gibt es derzeit kein etabliertes Rapid-Tooling Verfahren.

2.2.2 Primäre Strukturierung

Lithographische Verfahren zur Erzeugung von mikrostrukturierten Oberflächen haben ihren Ursprung in der Mikroelektronik. Das Verfahren wird seit dem Beginn der Massenproduktion integrierter Schaltungen (ICs) im Hinblick auf die Erzeugung immer feinerer Strukturen ständig weiterentwickelt; unter anderem werden Strahlungsquellen immer kürzerer Wellenlänge eingesetzt und spezifisch empfindliche Photoresiste entwickelt [Camp1996, Rai1997]. Als Quellen für UV-Strahlung werden z. T. dotierte quecksilbergefüllte Bogenlampen eingesetzt. Die wichtigsten Emissionslinien sind die g-Linie bei 435 nm, die für Strukturen bis zu 0.8 μm genutzt wird, und die i-Linie bei 365 nm mit einer maximalen Auflösung von 0.35 μm [Wini1994, Lee2001]. Höhere Auflösungen sind nur durch Einsatz noch niedrigerer Wellenlängen realisierbar, hierfür werden UV-Laser verwendet [Kirc1998]. Noch kürzere Wellenlängen im Ångströmbereich (10^{-10} m) stehen für die Röntgentiefenlithographie an Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung.

Die minimale Größe der durch lithographische Verfahren herstellbaren Strukturen ist abhängig von der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung. Die optische Auflösung, d.h. die minimal abbildbare Strukturgröße respektive der minimale Abstand zweier Bildpunkte x_{\min} (Gl. 2.2.2-1), wird beschrieben durch das Verhältnis zwischen Wellenlänge und der numerischen Apertur NA (Gl. 2.2.2-2) des abbildenden Systems, diese entspricht dem Sinus des halben Öffnungswinkels α des Beugungskegels und dem Abstand d der Maske zum Resist [Kirc1998, Camp1996]. Die Schärfentiefe Δf ergibt sich zu (Gl. 2.2.2-3). Die Konstanten k_1 und k_2 sind geräte- und aufbauspezifisch (Gl. 2.2.2-4). Im Fall der optischen Lithographie sind optische Auflösungen von $x_{\min} = 4 \mu\text{m}$ möglich.

Grundsätzlich werden zwei unterschiedliche schattenwerfende Belichtungsarten eingesetzt: contact printing und proximity printing. Beide Systeme arbeiten nach dem Prinzip der parallelen Fertigung, d.h. die gesamte Maske oder zumindest ein großer Teil davon wird auf einmal

abgebildet. Beim contact printing wird eine Maske während der Bestrahlung gegen den resistbeschichteten Wafer gedrückt. Allerdings werden durch den direkten Kontakt Defekte sowohl in der Maske als auch im Resist generiert [Kirc1998]. Das proximity printing vermeidet diese Defekte durch einen geringen Abstand d von 10 bis 50 μm zwischen Maske und Wafer [Camp1996, Menz2001]. Allerdings ist die erreichbare Auflösung durch Beugungsverbreiterung reduziert (Gl. 2.2.2-5).

Auflösung:
$$x_{\min} = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.2.2-1)$$

Numerische Apertur:
$$NA = d \sin \frac{\alpha}{2} \quad (2.2.2-2)$$

Schärfentiefe:
$$\Delta f = k_2 \frac{\lambda}{NA^2} \quad (2.2.2-3)$$

mit Konstanten:
$$k_1, k_2 < 1 \quad (2.2.2-4)$$

Auflösung (proximity printing):
$$x_{\min} = k \sqrt{\lambda d} \quad (2.2.2-5)$$

Im Fall des projection printing wird das Maskenmuster über eine abbildende Optik auf den Resist projiziert und dabei bis zu 20-fach verkleinert. Um eine hohe Vergrößerung zu erreichen wird die Maske nur auf einem kleinen Teil des Wafers abgebildet. Der Wafer wird unter der abbildenden Optik präzise positioniert und schrittweise nach der Belichtung bewegt. Im Vergleich zum proximity printing wird so eine höhere Auflösung erzielt; derartige Geräte werden als step-and-repeat Systeme (Stepper) bezeichnet. Die in der Röntgentiefenlithographie verwendeten Masken bestehen aus goldbedampften Membranen einer Dicke von 2.3 bis 5.5 μm , welche z.B. aus Graphit, Siliziumnitrid, Silizium, Titan oder Beryllium bestehen. Die Struktur wird mittels eines Elektronenstrahlschreibers generiert.

Kommerzielle Belichtungsapparaturen der **UV-Lithographie** sind oft als Kombination von Belichtungs- und Maskenpositionierungseinheit ausgelegt (Maskaligner). Die strukturtragende Maske und das beschichtete Substrat werden fixiert und als Paket unter die Belichtungseinheit geschoben. Anschließend erfolgt die Belichtung, die Belichtungs-dosis ergibt sich aus der Belichtungsdauer und der Lampenleistung. Aufgrund von Beugungs- und Streueffekten lassen sich i. Allg. nur dünne Resistfilme zuverlässig strukturieren, hochempfindliche Resiste wie SU8 erlauben auch die Mikrostrukturierung von Dickfilmen. Die **Röntgentiefenlithographie** (RTL) unter Verwendung von Synchrotronstrahlung ermöglicht die Strukturierung mit kürzeren Wellenlängen und weist eine geringere Empfindlichkeit gegen Streueffekte, verursacht durch Verunreinigungen, auf [Goet2001, Menz2001]. In einem Synchrotron bewegen sich Elektronen auf einer geschlossenen Bahn mit annähernder Lichtgeschwindigkeit und emittieren Strahlung tangential zur Flugbahn. Das emittierte kontinuierliche Spektrum reicht

von der Infrarot- bis hin zur Röntgenstrahlung und weist sowohl eine hohe Intensität als auch eine hohe Parallelität auf. In der Röntgentiefenlithographie wird ein Röntgenscanner verwendet, der den Probenhalter, welcher die Maske mit dem beschichteten Substrat trägt, vor dem Strahl auf und ab bewegt [Mohr2000]. Die Berechnung der erforderlichen Bestrahlungsdosis erfolgt mittels speziell entwickelter Softwareprogramme und berücksichtigt die Strahlungsquellenparameter inkl. verwendeter Filter und Fenster, die Resistschichtdicke sowie die atomare Zusammensetzung des Resistmaterials. Nach Optimierung aller Prozessparameter sind primäre Mikrostrukturen aus PMMA mit sehr großen Aspektverhältnissen bis 100 und höchste Präzisionen bis in den Nanometerbereich möglich.

Die **Laserstrahlbearbeitung** zur Herstellung von mikrostrukturierten Formeinsätzen verwendet derzeit Laserquellen mit Wellenlängen vom Infraroten (IR, CO₂, 9.6-10.6 µm), nahen Infraroten (NIR, Nd-YAG, 1064 nm), über den sichtbaren Bereich (VIS, Nd-YAG, Frequenzverdopplung 532 nm) bis herunter zum Ultravioletten (UV, Nd-YAG, Frequenzverdreifung, 355 nm, KrF, 248 nm). Wolframcarbidgehaltige Hartmetalllegierungen wie WIDIA® (WC6Co) lassen sich mittels Laserablation strukturieren (Abb. 2.2.2-1, links). Die Herstellung von Formeinsätzen aus Stahl oder gehärtetem Stahl ist von hohem Interesse für die Kunststoffreplikationsverfahren, da dies ein kostengünstiges, rasch verfügbares und leicht zu bearbeitendes Material ist. Um die Präzision des Formabtrages von Stahl zu erhöhen wird das sogenannte Laserspanen eingesetzt (Abb. 2.2.2-1, Mitte und rechts). Das Laserspanen ist ein laserinduzierter Ätzprozess, bei dem die Stahlkomponenten durch den Laserstrahl lokal oxidiert werden. Das hierbei verwendete Prozessgas ist Sauerstoff oder Druckluft [Pfle1999]. Mit Hilfe der Laserablation und des Laserspanens lassen sich metallische Formeinsätze zur Abformung von mikrostrukturierten Oberflächen in guter Qualität, kostengünstig und schnell herstellen, so dass diese Fertigungstechnologie zu den Rapid-Tooling-Verfahren gezählt werden kann (Abb. 2.2.2-2).

Polymere Werkstoffe können mit Excimer-Laserstrahlung im UV-Bereich bearbeitet werden, da aufgrund der hohen Photonenenergie (3 - 7 eV) die Bindungen im Festkörper direkt gebrochen werden und somit ein sogenannter "kalter" Materialabtrag mit hoher Strukturgüte mit Abmessungen im Submikrometerbereich möglich wird. Die Excimer-Laserstrukturierung erlaubt die Herstellung von dreidimensionalen Formen wie sphärisch gekrümmte Oberflächen oder scharfkantigen Kanalstrukturen. Hierbei sind Strukturauflösungen von 1 µm möglich. Die erreichbaren Aspektverhältnisse sind material- und strukturabhängig. Für gut strukturierbare Polymere (z. B. PEEK, PC, PI, PSU) werden Aspektverhältnisse von drei bis zehn erzielt. Das Polymer PI ist einer der besten Absorber für eine Laserwellenlänge von 248 nm. Es können Oberflächenrauigkeiten im Bereich von 50-60 nm (R_a) erreicht werden, dieser Wert ist nur geringfügig schlechter als über das LIGA-Verfahren hergestellte Strukturen. Abb.

2.2.2-3 zeigt verschiedene Testformeinsätze aus Kunststoff [Pfle2002a]. Die Verwendung von Femtosekundenlasern ermöglicht die Herstellung von Mikrostrukturen mit Aspektverhältnissen über zehn, beispielsweise in PMMA [Zhan2002]. Die direkte Mikrostrukturierung von PMMA mit Excimer-Laser kann auch im sogenannten Laser-LIGA-Verfahren verwendet werden, bei der nach der primären Strukturierung die Galvanoformung die Herstellung von Metall-Formeinsätzen erlaubt [Lawe1996].

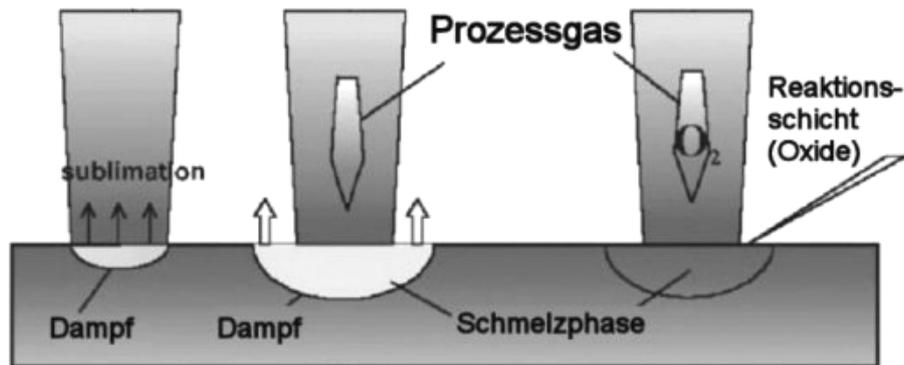


Abb. 2.2.2-1 Verfahrensprinzip der Lasermikrobearbeitung, links Ablation, Mitte und rechts: Laserspinnen.

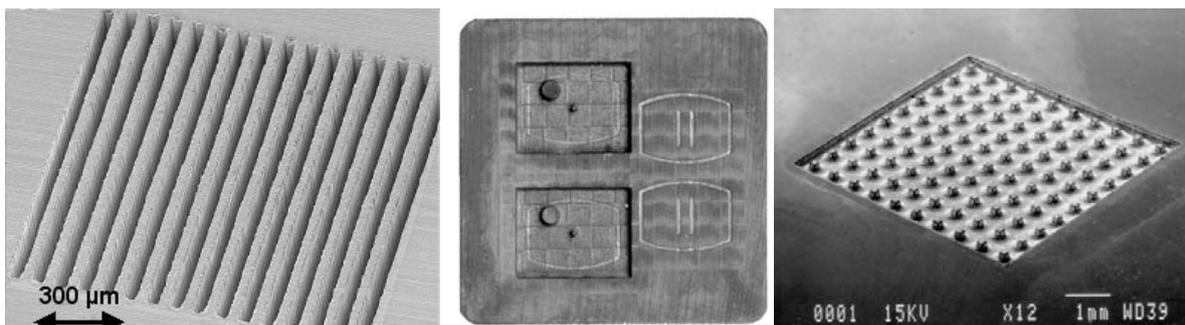


Abb. 2.2.2-2 Testformeneinsätze - Hartmetall: Grabenstruktur und Mikroventile, Stahl: Chiphalter.

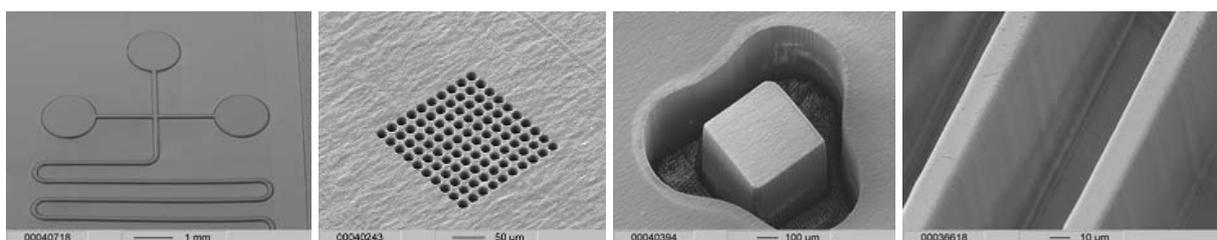


Abb. 2.2.2-3 Testformeneinsätze aus Kunststoff: Polyimid: CE-Chip, Locharray, Teil einer Zahnringpumpe, PSU: frei stehende Stege.

In der **mechanischen Mikrofertigung** werden Werkzeuge vor allem aus Hartmetall und Diamant je nach zu bearbeitendem Werkstoff (Stahl, Messing, Kupfer) eingesetzt. Kommerzielle Fräser aus Hartmetallen sind bis zu einer minimalen Größe von 100 µm verfügbar, für Spezialanwendungen sind 50 µm-Hartmetall-Fräser möglich. Als Sonderanfertigung sind Diamantfräser mit Breiten von 200 µm und darunter vor allem zur Bearbeitung von Messing erhältlich. Diese Werkzeuge dienen zur relativ schnellen und kostengünstigen Fertigung von mikrostrukturierten Formeinsätzen, beispielsweise von Kapillarelektrophoresechips (CE)

[Pfle2002b]. Ultrapräzisionsfräsen erlaubt die Herstellung von spiegelnden Oberflächen mit Mittenrauwerten R_a im Nanometerbereich und somit beispielsweise die Fertigung von optischen Beugungsgittern auf kupferbasierten Encoderscheiben [Sawa1999].

2.2.3 Reaktionsharzbasierte Replikationsverfahren

Das **thermisch induzierte Reaktionsgießen (RIM, reaction injection molding)** stellt das erste Abformverfahren dar, welches die Herstellung von Mikrostrukturen nach dem LIGA-Verfahren ermöglichte [Hagm1987, Hagm1989]. Abbildung 2.2.3-1 zeigt den schematischen Aufbau der Reaktionsgießmaschine. Das Reaktionsharz wird in das Vorratsgefäß gefüllt und dort durch Anlegen von Unterdruck entgast. Die Vakuumkammer wird evakuiert, das Vorratsgefäß dann durch eine Haltedruckeinheit ersetzt und anschließend das Einlassventil geöffnet. Durch die Druckdifferenz fließt das Reaktionsharz in das den Formeinsatz tragende Werkzeug. Die Haltedruckeinheit kann einen Haltedruck von maximal 10 MPa zur Schrumpfkompensation des Reaktionsharzes von ca. 14% während der Polymerisation aufbauen.

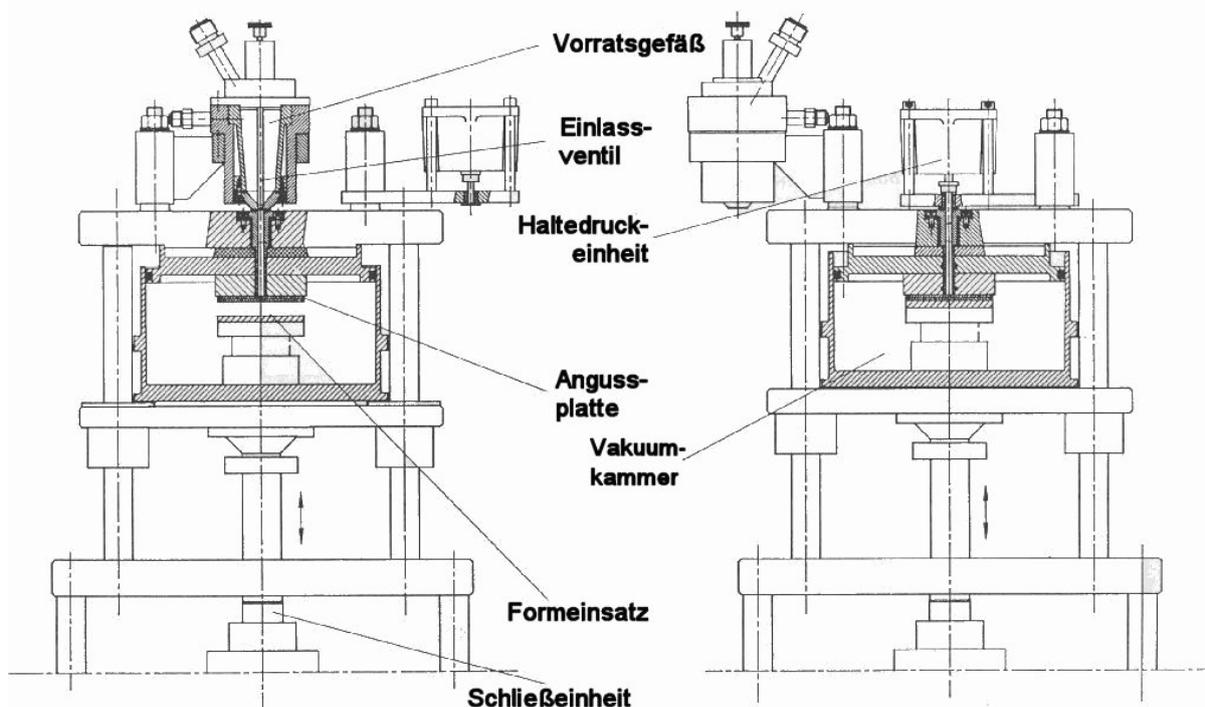


Abb. 2.2.3-1 Schematischer Aufbau der Reaktionsgießmaschine [Hagm1989].

Als Reaktionsharz wurde eine MMA/PMMA basierte Mischung (Plexit M60, Röhm AG) mit 3-6 Gew% PAT665 als Trennmittel sowie 1-2 Gew% Benzoylperoxid als thermischer Vernetzer verwendet. Die Polymerisation wurde bei Temperaturen bis 115°C durchgeführt, das Entformen bei 23°C, so dass sich eine relativ lange Zykluszeit für das Reaktionsgießen von bis zu zwei Stunden ergab [Hagm1987, Hagm1989]. Es konnten auf diese Weise strukturelle Details kleiner 10 µm und Strukturhöhen über 100 µm hergestellt werden (Abb. 2.2.3-2). Die Rasterelektronenmikroskop-Bilder (REM-Bilder) in Abb. 2.2.3-2 zeigen typische Fehler, wel-

che während des Abformprozesses auftreten können: Auf der linken Seite weisen die Poren entweder auf ein nicht durchgeführtes Entgasen der Abformmischung oder auf eine zu hohe Abformtemperatur bei gleichzeitiger Undichtigkeit der Abformmaschine hin. MMA siedet bei 100°C, so dass unter den o.g. Bedingungen aufgrund der hohen Reaktionstemperatur und des exothermen Reaktionsverlaufs Gasblasen während der Aushärtung entstehen. Auf der rechten Seite zeigen die Einfallstellen einen zu niedrigen Nachdruck während der Aushärtung.

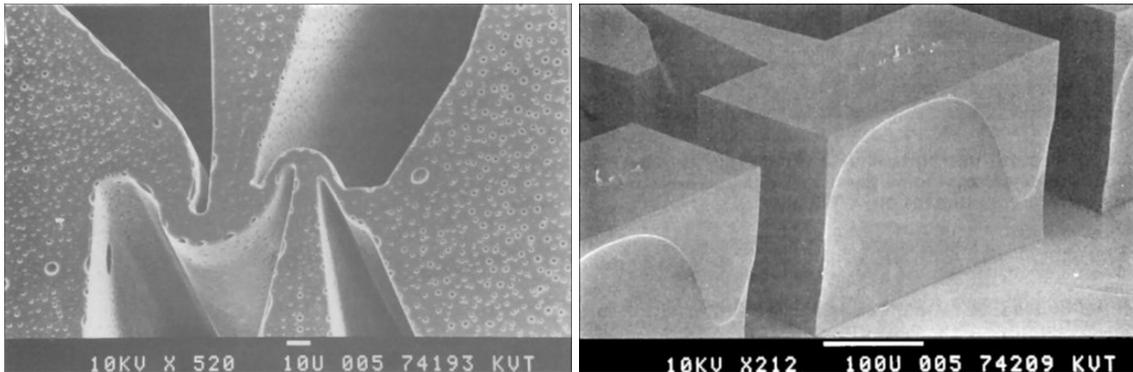


Abb. 2.2.3-2 Mittels RIM-Verfahren erzeugte LIGA-Kunststoffmikrostrukturen (Trenndüsen) [Hagm87].

Die photochemische Aushärtung von Reaktionsharzen wird im Unterschied zur thermisch initiierten Polymerisation bei Umgebungstemperatur durchgeführt und ist daher leichter zu kontrollieren. Daher war es naheliegend, einen Versuchsstand zur Replikation von mikrostrukturierten Formeinsätzen mittels lichtinduzierter Polymerisation zu entwickeln.

Bei der Konstruktion des Versuchsstandes zum **UV-RIM-** oder **Photomolding-Verfahren** stand die Erfüllung einer Reihe von Randbedingungen im Vordergrund. Im Unterschied zum o.g. thermisch induzierten Reaktionsgießen [Hagm1989] muss eine Werkzeughälfte aus Borosilikatglas bestehen, welche neben einer gewissen mechanischen Belastung während des Einspritzvorganges einer Erhitzung durch die UV-Lampe bis ca. 200°C ausgesetzt ist. Ein einfacher modularer Aufbau soll eine leichte Montage und Demontage der Formeinsätze sowie einen schnellen Materialwechsel ermöglichen. Unterhalb des Werkzeugbereichs ist ein Hohlraum für eine leistungsstarke UV-Lampe vorgesehen. Eine für den Versuchsstand auszuwählende Belichtungsquelle hat folgende Rahmenbedingungen zu erfüllen:

- homogene Strahlungsverteilung über den gesamten Formeinsatzbereich (ca. 90 x 90 mm²)
- variable Leistungseinstellung
- hohe Intensität an UV-A, UV-B und sichtbarer Strahlung
- möglichst geringer UV-C-Anteil (Polymerschädigung und Arbeitsschutz)
- möglichst geringer IR-Anteil.

Es wurde daher ein Langbogenstrahler (Typ F-Strahler, Dr. Hönle AG) mit einer maximalen Leistung von 150 W/cm verwendet. Dieser ist in der sogenannten "Cold Mirror"-Technik ausgeführt, d.h. über einen dichroitischen Bandpass-Spiegel wird der Wellenlängenbereich zwi-

schen 220 und 420 nm auf das Austrittsfenster der Lampe gelenkt, alle weiteren Wellenlängen, insbesondere der IR-Anteil, werden zu einem großen Teil herausgefiltert. Die Proben-temperatur lässt sich dadurch um bis zu 50% senken [Töge1999, Hönl1995].

In der oberen Werkzeughälfte befindet sich die Formeinsatzhalteplatte mit entsprechenden Formeinsätzen, Auswerferstiften, Anschlüssen für Vakuumpumpe und Temperiergerät. Des Weiteren ist ein Materialreservoir für das Reaktionsharz notwendig, dieses wird dann mittels eines Kolbens durch einen Angusskanal in das Werkzeug gespritzt. Der notwendige Einspritzdruck wird durch eine Presse erzeugt. Aufgrund der relativ niedrigen Viskositäten der Reaktionsharze ist eine Laborhandpresse (max. Presskraft 67 kN) ausreichend. Der Versuchsstand ist mit einem zusätzlichen Lüfter zur Kühlung des Spaltes zwischen Lampenoberkante und Werkzeug ausgestattet, ein Thermoelement misst die Temperatur direkt hinter den Formeinsätzen. Eine einfache Drehschieberpumpe erzeugt das notwendige Vakuum von 1 mbar zur Evakuierung des Werkzeugbereiches.

In einer ersten Version des Versuchsstandes wurde ein kleines Probewerkzeug gewählt, welches die Abformung von unstrukturierten Platten erlaubte. Durch Einbau von kleinen mikrostrukturierten Formeinsätzen in das Probewerkzeug ist die Abformung von mikrostrukturierten Oberflächen möglich. In einer Weiterentwicklung wurde die Größe der Formeinsätze auf das am Forschungszentrum Karlsruhe etablierte Format von 26 x 66 mm² vergrößert um eine Kompatibilität zum Heißprägen und zum Spritzgießen zu erreichen. Abbildung 2.2.3-3, links, zeigt die aktuelle Version des Photomolding-Versuchsstandes in der Übersicht, Abb. 2.2.3-3, rechts, Details zur Formeinsatzhalteplatte mit Auswerfersystem, welche sich in der oberen Werkzeughälfte befinden (Abb. 2.2.3-4, links). Die Auswerfer drücken beim Entformen auf den Substratrahmen, welcher die Formeinsätze umgibt (Abb. 2.2.3-4, rechts). Zur Vereinzelung der Mikrostrukturen muss das abgeformte Bauteil zersägt werden. Das Substrat dient gleichzeitig als Boden für die Mikrostruktur [Hane1997a, Hane1997b].



Abb. 2.2.3-3 Versuchsstand Photomolding: Gesamtansicht und Formeinsatzhalteplatte mit Auswerferkranz.

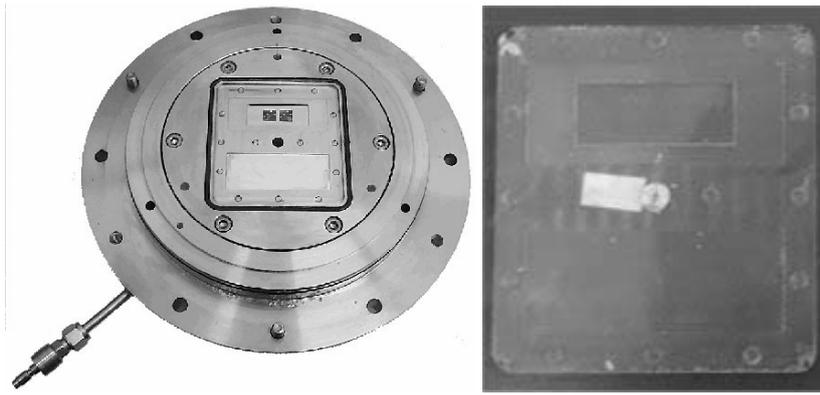


Abb. 2.2.3-4 Versuchsstand Photomolding – Montierte obere Werkzeughälfte mit Formeinsatzhalterplatte, Formeinsätzen sowie abgeformte PMMA-Bauteile mit Substratrahmen.

2.2.4 Thermoplastbasierte Replikationsverfahren

Beim **Vakuumheißprägen** wird ein mikrostrukturiertes Werkzeug in einer evakuierten Kammer mit hoher Kraft in eine thermoplastische Kunststoffolie hineingedrückt, die über ihre Erweichungstemperatur erhitzt ist. Der Kunststoff füllt den Formeinsatz aus und bildet die Mikrostrukturen detailgetreu ab. Anschließend wird der Aufbau abgekühlt und der Formeinsatz aus dem Kunststoff gezogen [Hane2000]. Da sich Prägestempel und Gegenwerkzeug nicht komplett schließen lassen, verbleibt beim Heißprägeprozess im Normalfall immer eine charakteristische Trägerschicht, auf der die Mikrostrukturen angeordnet sind. Durch die vertikale Strukturierungsrichtung und die Einstellung sehr geringer Umformgeschwindigkeiten können durch den Prägeprozess auch Mikrostrukturen mit sehr hohen Aspektverhältnissen hergestellt werden [Heck1998a]. Die Vakuumheißprägetechnik hat sich inzwischen überall dort bewährt, wo es um Mikrostrukturen höchster Güte geht, wie bei mikrooptischen Bauteilen oder holographischen Sicherheitsmerkmalen [Kart1995, Heck1998b, Heck2001a]. Weitere Beispiele für flächige Bauteile sind fluidische Komponenten wie Kapillarelektrophoresechips [Heck2001b, Scho2002] oder Mikrotiterplatten [Gerl2002]. Die Heißprägetechnik erlaubt einen sehr einfachen Anlagenaufbau, der sich bei Umbauten und Modifikationen am Werkzeug und der Anlage vorteilhaft auswirkt [Heck1996]. Dies resultiert in relativ kurzen Rüstzeiten.

Das **Spritzgießen** ist in der "Makrowelt" das Kunststoffabformverfahren zur Herstellung von mittleren und großen Stückzahlen. Zur Herstellung von Mikrokomponenten bedurfte es allerdings einiger Modifikationen, wie der Werkzeugevakuierung und der sog. Variotherm-Temperierung. Erstere ist notwendig, weil die Kavitäten in einem typischen Mikroabformwerkzeug "Sacklöcher" darstellen, die am Grund keine gasdurchlässige Verbindung zur Außenwelt aufweisen. Würde erwärmte Kunststoffschmelze in eine solche Kavität eingedrückt werden, so käme es durch die komprimierte und somit erhitzte Luft zu einer Verbrennung des organischen Materials. Der Begriff „Variotherme Temperaturführung“ besagt, dass vor dem Einspritzen der Polymermasse in das Werkzeug dieses auf Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes aufgewärmt wird. Dadurch behält die Kunststoffschmelze eine ausrei-

chende Fließfähigkeit, um auch kleinste Strukturdetails bis in den Submikrometerbereich auszuformen. Nach vollständiger Formfüllung muss das Werkzeug mit den darin befindlichen Polymeren soweit abgekühlt werden, bis eine ausreichende Festigkeit des Formteiles für eine fehlerfreie Entformung gegeben ist [Hane2000, Piot2001a, Piot2001b]. Der beschriebene Verfahrensablauf wird als Mikrospritzgießzyklus bezeichnet, die zeitliche Dauer eines Zyklusses hängt vom verwendeten Kunststoff, dem maximal abzuformenden Aspektverhältnis sowie der Werkzeuggeometrie ab. Systematische Untersuchungen zur Temperaturführung beim Spritzgießen von LIGA-basierten Mikrostrukturen mit großen Aspektverhältnissen sind beispielsweise in [Desp1999] dargelegt.

Eine aktuelle Übersicht über die drei Replikationsverfahren Reaktionsgießen, Heißprägen und Spritzgießen ist unter [Heck2004] zu finden, die verschiedenen Varianten des Mikrospritzgießens - Thermoplast- und Pulverspritzgießen - sind in [Piot2001c] beschrieben.

2.2.5 Das LIGA-Verfahren als Verfahrenskombination

Masterstrukturen höchster Präzision, kleinsten Toleranzen und hohen Aspektverhältnissen zur Formeinsatzherstellung lassen sich durch das **LIGA**-Verfahren herstellen [Beck1986]. LIGA bezeichnet als Akronym die Arbeitsschritte **L**ithographie, **G**alvanoformung und **A**bformung (Abb. 2.2.5-1) [Hrub2001]. Im ersten Prozessschritt wird eine bis zu mehreren hundert Mikrometern dicke Schicht eines Photoresists mit Synchrotronstrahlung unter Verwendung einer Lithographiemaske belichtet [Chau1998, Bley1991, Kupk2000]. Bei geringeren Anforderungen an die Detailgröße kann als Strahlungsquelle auch eine UV-Lampe oder neuerdings ein Laser eingesetzt werden (UV-LIGA, Laser-LIGA). Die absorbierte Strahlung führt zu Polymerkettenbrüchen (Röntgentiefenlithographie unter Verwendung von PMMA, Positivresist) oder zu Vernetzungsreaktionen (UV-Lithographie unter Verwendung von SU8, Negativresist) im Polymer. Mit einem geeigneten Entwickler können die bestrahlten bzw. unbestrahlten Bereiche herausgelöst werden, während die unbestrahlten bzw. bestrahlten Bereiche unversehrt bleiben (Schritt 2). Man erhält so eine (primäre) dreidimensionale Mikrostruktur aus PMMA oder SU8. Anschließend wird das entstandene Positiv bzw. Negativ der zu erzeugenden Form galvanisch mit Metall aufgefüllt. Die elektrolytische Metallabscheidung beginnt dabei am Grund der Struktur auf einer elektrisch leitfähigen Grundplatte, auf welcher der Kunststoff vor der Bestrahlung direkt polymerisiert oder als Plättchen aufgeklebt wurde (Schritt 3). Die Metallstruktur wird von der Grundplatte getrennt und das unbestrahlte Polymer entfernt, so dass eine metallische Mikrostruktur (Sekundärstruktur) zur Verfügung steht (Schritt 4) [Bach1998]. In diese Negativform kann anschließend ein Polymer eingepresst und nach der Aushärtung bzw. Verfestigung entnommen werden (Tertiärstruktur).

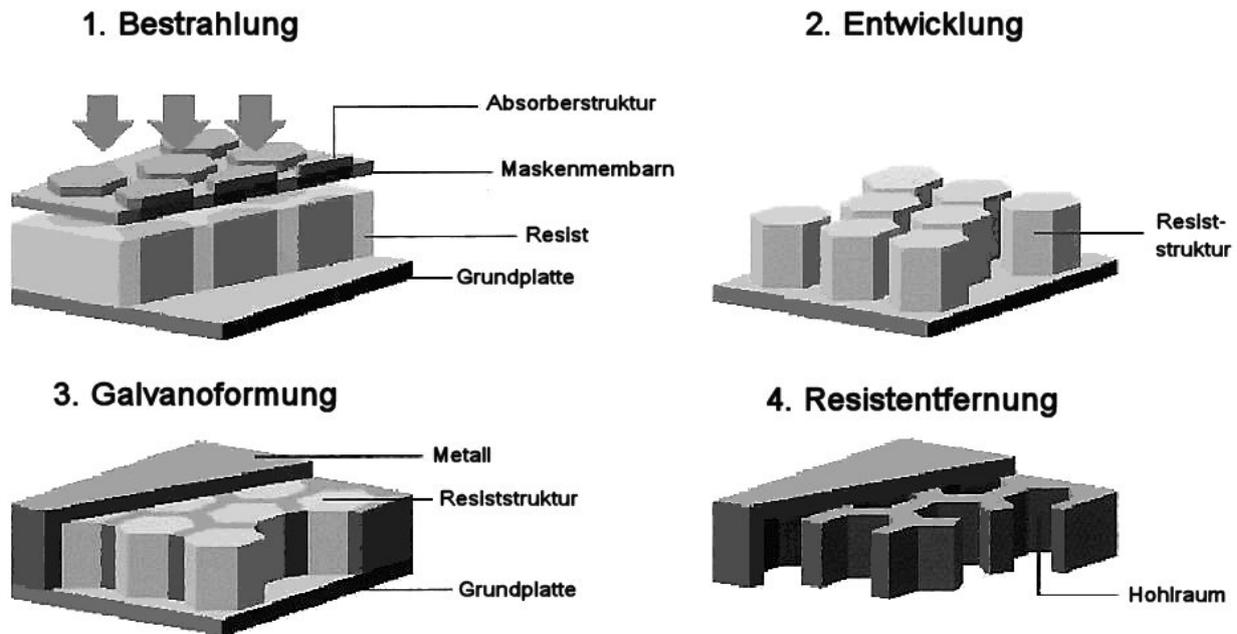


Abb. 2.2.5-1 Verfahrensschema LIGA-Verfahren.

Die Erzeugung keramischer Mikrostrukturen ist nur indirekt möglich, wenn anstatt der reinen Kunststoffe zur Erzeugung der tertiären Strukturen keramische Feedstocksysteme verwendet werden. Diese bestehen aus feinskaligen keramischen Pulvern und speziellen organischen Binderkomponenten, die der besseren Verarbeitbarkeit dienen. Dieses Verfahren wird als keramisches Spritzgießen oder ceramic injection molding (CIM) bezeichnet. Für die bei der Abformung entstehenden Teile wird die Bezeichnung Grünling verwendet. Aus diesen muss der Binder durch katalytisches und / oder thermisches Entbindern entfernt werden. Anschließend werden die nur lose zusammenhaltenden sog. Braunlinge in einem Sinterprozess in die kompakte Keramik überführt. Die vielen Arbeitsschritte erfordern allerdings eine hohe Präzision und sind zeit- und kostenintensiv.

In Metallen und Thermoplasten erlaubt das LIGA-Verfahren zur Zeit die direkte Herstellung von Mikrostrukturen mit lateralen Abmaßen im Mikrometerbereich, Strukturdetails im Submikrometerbereich, Aspekt-Verhältnissen von bis zu 100 und einer mittleren Oberflächenrauigkeit von weniger als 50 nm.

2.2.6 Verfahren zur Herstellung keramischer Mikrokomponenten

Obwohl keramische Materialien aufgrund ihrer hervorragenden thermomechanischen Eigenschaften ein sehr hohes Anwendungspotenzial in der Mikrosystemtechnik besitzen, sind derzeit nur wenige Anwendungen realisiert. Dies liegt weitestgehend in der aufwändigen Formgebung begründet, da beispielsweise eine spanende Bearbeitung der gesinterten Keramik nahezu unmöglich ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, keramische Pulver in einer flüssigen Matrix zu dispergieren, dieses Komposit abzuformen und anschließend zu entbindern

und zur dichten Keramik zu sintern [Baue1998a]. Vereinzelt und endkonturnahe keramische Bauteile sind auch über Sol-Gel-Verfahren zugänglich [Chan2000].

Es haben sich in den letzten Jahren vier grundsätzliche Verfahrenstechniken zur Herstellung von keramischen Mikrostrukturen etabliert [Knit1996, Ritz1996, Baue1998b]:

- Gießverfahren
- Plastische Formgebung
- Pressabformung
- Grün- und Hartbearbeitung.

Zu den Gießverfahren zählt die Zentrifugalabformung, welche speziell für die Herstellung von frei stehenden Mikrostrukturen, z.B. Ultraschallwandlerarrays aus Blei-Zirkonat-Titanat (PZT), entwickelt wurde. Eng verwandt mit der Zentrifugalabformung ist das Schlickerpressen. Bei beiden Fertigungsverfahren kommen hauptsächlich wässrige oder alkoholische Dispersionen zum Einsatz. Diese Verfahren sind nur zur Herstellung von mikrostrukturierten Prototypen gut geeignet. Aus diesem Grund werden seit wenigen Jahren verschiedene Verfahren zum keramischen Spritzgießen entwickelt [Baue2002]. Das Pulver wird entweder in einer wachsbasierten (Niederdruckspritzgießen) oder einer thermoplastbasierten (Hochdruckspritzgießen) organischen Matrix unter Zugabe von Additiven dispergiert. Dieser sogenannte Feedstock wird dann auf geeigneten Spritzgießmaschinen abgeformt. Der mikrostrukturierte Grünling muss zur Entfernung der organischen Komponenten entweder thermisch oder katalytisch entbindert werden, das fertige Bauteil ist nach dem sich anschließenden Sinterprozess erhältlich. Im Vergleich zum thermoplastischen Mikrospritzgießen setzt sich der gesamte Fertigungsprozess aus vier Einzelschritten zusammen, welcher jeder für sich im Hinblick auf eine erfolgreiche Bauteilherstellung optimiert werden muss:

- Homogene Feedstockherstellung über Mischer-Knetter- oder Extrusionsverfahren
- Abformung mit vollständiger Formfüllung
- Entbindern
- Sintern.

Eine wirtschaftliche Fertigung über eine Grün- oder Hartbearbeitung wird erst durch die Verwendung von geeigneten Lasersystemen denkbar [Pfle2003a].

2.2.7 Generierung von Nanostrukturen

Die Herstellungsverfahren von Nanostrukturen bzw. nanostrukturierten Oberflächen lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen: Der Bottom-Up-Ansatz baut ausgehend von der molekularen Ebene supramolekulare Strukturen wie Cluster u.ä. auf, so dass Moleküle mit geometrischen Ausdehnungen im ein-, maximal zweistelligen Nanometerbereich entstehen. Der Top-Down-Ansatz geht von existierenden Verfahren und Technologien der Mikrotechnik wie beispielsweise lithographischen Verfahren mit der Zielsetzung aus, immer kleinere geo-

metrische Details herstellen zu können. Beispiele zu beiden Ansätzen finden sich unter [Liu2003, Torr2003, Wegn2000, Gleit2000].

2.3 Scherviskosität von fließfähigen Materialien

Die genaue Kenntnis des Fließverhaltens von Polymeren, Reaktionsharzen und Kompositmaterialien ist für alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten bzw. weiterentwickelten Mikrofertigungstechniken wie Lithographie und Reaktionsgießen sowie für die erreichbare Bauteil- bzw. Mikrostrukturqualität von grundlegender Bedeutung.

2.3.1 Grundlagen der Rheologie

Die Viskosität eines Stoffes ist ein Maß für die innere Reibung auf intermolekularer Ebene und daher für alle Abformverfahren eine grundlegend wichtige physikalische Größe. Befindet sich zwischen zwei planparallelen Platten des Abstandes H ein fließfähiges Material, so erfordert das Bewegen einer Platte mit der Oberfläche A gegen die andere Platte einen Kraftaufwand F . Die Adhäsionskräfte an der Wand sind größer als die zwischenmolekularen Kräfte. Zur Bestimmung der inneren Reibung muss die Geschwindigkeit u so gewählt werden, dass sich eine stationäre laminare Strömung ausbildet. Die einzelnen Flüssigkeitsschichten bewegen sich unterschiedlich schnell, die an der bewegten Platte sich befindenden Fluidmoleküle übertragen über Kohäsionskräfte einen bestimmten Betrag des mechanischen Impulses auf die nächste Flüssigkeitsschicht, usw. Es stellt sich eine stationäre Schichtenströmung ein (Abb. 2.3.1-1).

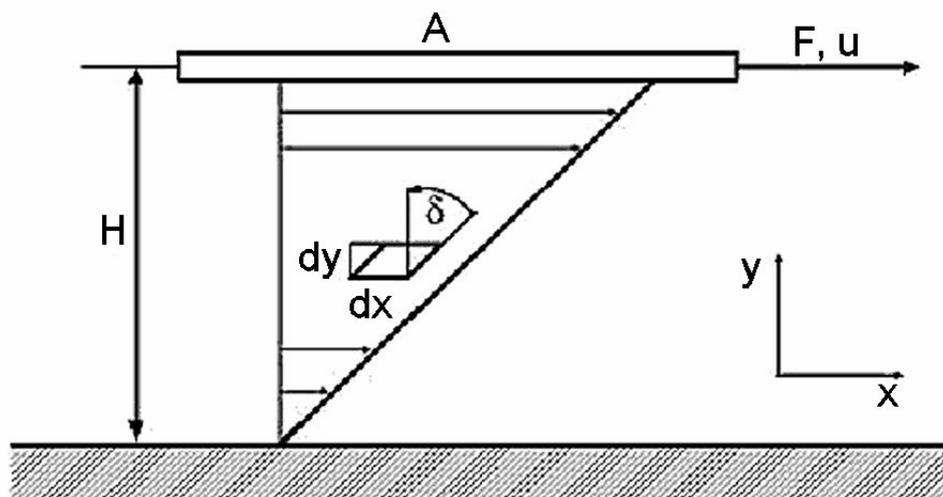


Abb. 2.3.1-1 Strömungsprofil eines Fluids in einem Spalt unter Scherung.

Die zum Aufrechterhalten des Fließvorganges notwendige Energie wird irreversibel in Reibungswärme umgewandelt. Um diese Energie, die ein direktes Maß für die Scherviskosität ist, quantitativ erfassen zu können, wird eine messbare Kraft dem Fluid aufgezwungen und gleichzeitig die Verformungsgeschwindigkeit gemessen. Das Verhältnis Kraft/Fläche ent-

spricht der Schubspannung σ_{12} , (in der praktischen Rheologie i. Allg. mit τ beschrieben), die Geschwindigkeitsänderung pro Fluidschicht bezogen auf den Abstand wird als Schergeschwindigkeit oder Scherrate bezeichnet (Gl. 2.3.1-1 bis Gl. 2.3.1-3). Es lässt sich daraus für sich ideal verhaltende Fluide ein direkter Zusammenhang zwischen der Schergeschwindigkeit und der Schubspannung - das newtonsche Viskositätsgesetz (Gl. 2.3.1-4) mit der Viskosität als Materialkonstante, welche nur von Druck und Temperatur abhängig ist, ableiten [Kuli1986]. Anschaulich lässt sich das Viskositätsgesetz mit (Gl. 2.3.1-5) beschreiben.

Schubspannung:
$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.3.1-1)$$

Scherung:
$$\gamma = \frac{dx}{dy} = \tan \delta \quad (2.3.1-2)$$

Schergeschwindigkeit oder -rate:
$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{u}{H} \quad (2.3.1-3)$$

Viskosität:
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.3.1-4)$$

Viskositätsgesetz:
$$\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \text{Viskosität} \frac{\text{Geschwindigkeitsdifferenz}}{\text{Abstand}} \quad (2.3.1-5)$$

Das newtonsche Viskositätsgesetz ist gültig für alle Gase, sowie für viele anorganische und niedermolekulare organische Fluide. Die Darstellung der Materialeigenschaft $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ wird als Fließkurve bezeichnet. Häufig wird auch die Schubspannung τ als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ aufgetragen, die Steigung der Kurve ist ein Maß für die Scherviskosität.

Das nicht-ideal viskose Verhalten ist durch eine nicht-lineare Abhängigkeit zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit gekennzeichnet. Es wird zwischen dilatantem, plastischem und pseudoplastischem Fließverhalten unterschieden. Dilatantes Fließverhalten liegt vor, wenn mit steigender Schergeschwindigkeit die Viskosität ansteigt (Fließverfestigung) und tritt bei eng gepackten, wenig solvatisierten, dispersen Substanzen auf. Plastisches Fließverhalten zeigt sich im Auftreten einer Fließgrenze, d.h. erst oberhalb einer Mindestschubspannung beginnt das Material zu fließen. Im Allgemeinen verhalten sich hoch gefüllte, disperse Systeme, in denen der dispergierte Feststoff benetzt sein muss, plastisch. Durch Ausbildung weitreichender Solvathüllen werden große Volumina des Dispersionsmittels immobilisiert. Bei geringen Füllstoffkonzentrationen verhalten sich Mischungen wie eine newtonsche Flüssigkeit. Ein Sonderfall des plastischen Fließverhalten ist das Bingham-Verhalten. In diesem Fall zeigen die Fluide eine "unendliche" Viskosität bis zum Initiieren des Fließens eine ausreichend hohe Belastung aufgebracht wurde. Oberhalb dieser sogenannten Grenzs Schubspannung verhalten sich die Fluide newtonisch.

Pseudoplastisches oder strukturviskoses Fließverhalten tritt immer bei **Polymerfluiden** oder bei Materialien, die durch energetische Wechselwirkung (Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen, etc.) Überstrukturen aufbauen können, auf. Bei kleinen Scherraten wird ein newtonscher Verlauf der Viskosität beobachtet. Im Bereich der Ruhescher- oder Nullviskosität η_0 (bei sehr kleinen Scherraten) liegt keine Abhängigkeit der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit vor, d.h. die Polymerkettenmoleküle bzw. Kettenmolekülsegmente können schnell genug relaxieren (1. Newtonscher Bereich, Abb. 2.3.1-2). Erst oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit nimmt die Scherviskosität stark ab, um anschließend in eine lineare Abhängigkeit überzugehen. Dabei kann sich die Viskosität über mehrere Zehnerpotenzen ändern. Es hat sich gezeigt, dass bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten, wie sie beispielsweise in Kapillarviskosimetern erreicht werden, Abweichungen vom Modell der Schichtenströmungen auftreten bzw. durch die starken Scherkräfte Kettenbrüche generiert werden können. Es gibt verschiedene Ursachen für die Viskositätserniedrigung mit steigender Schergeschwindigkeit, beispielsweise die Streckung oder Orientierung von verknäuelten Polymerketten oder Deformationseffekte. Fließkurven von Polymeren lassen sich mathematisch beschreiben, je nach Form der Fließkurven müssen verschiedene Modelle gewählt werden [Gauc2000]. Das allgemeinste Modell von Cross umfasst den 1. und 2. Newtonschen Bereich sowie den strukturviskosen Scherratenbereich (Abb. 2.3.1-2, Gl. 2.3.1-6). Im rein strukturviskosen Bereich folgt die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate einem Potenzgesetz (Gl. 2.3.1-7) (η_0 : Null-Viskosität ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$), η_∞ : Viskosität des 2. Newtonschen Bereichs, $C_{\dot{\gamma}S}$: Konstante, entspricht 1/Übergangsscherrate [s]).

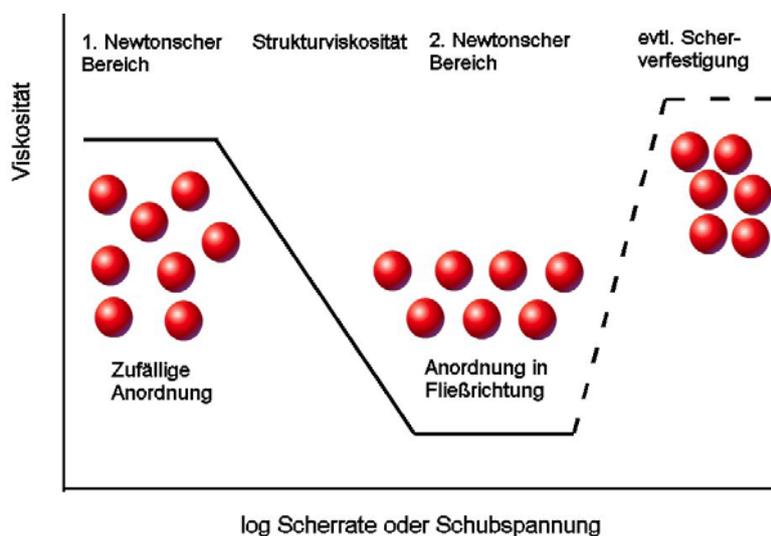


Abb. 2.3.1-2 Allgemeine Fließkurve für keramische Suspensionen.

Cross:

$$\eta_{\dot{\gamma}} = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(C_{\dot{\gamma}S} \dot{\gamma} \right)^m} + \eta_\infty \quad \text{mit } 0 \leq m \leq 1 \quad (2.3.1-6)$$

Cross vereinfacht:

$$\eta_{\dot{\gamma}} = C_{\dot{\gamma}} \dot{\gamma}^m + \eta_{\infty} \quad (2.3.1-7)$$

Polymerschmelzen können i. Allg. nicht als rein viskose Flüssigkeiten aufgefasst werden, da sie auch einen elastischen Anteil (Normalspannungen) besitzen. Dies bedeutet, dass ein Teil der auf das Polymerfluid einwirkenden Deformationsenergie irreversibel in Wärme dissipiert wird (viskoser Anteil), der andere Teil aber in Form einer reversiblen elastischen Verformung gespeichert wird (elastischer Anteil). Im stationären Zustand tritt diese Elastizität in Form der 1. und 2. Normalspannungsdifferenz auf. Treten beim Fließen tatsächlich zu den Schubspannungen σ_{12} Normalspannungen (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}) auf, so erhält man einen modifizierten Spannungszustand im Fluid, welcher sich in einem dreidimensionalen Koordinatensystem darstellen lässt. Die erste Achse weist in die Fließrichtung, die zweite in Richtung des Geschwindigkeitsgradienten und die dritte Achse senkrecht dazu in eine neutrale Richtung. Die Indizierung des sich ergebenden Spannungstensors erfolgt dergestalt, dass der erste Index die Fläche angibt, auf der die Kraft wirkt, der zweite Index die Richtung, in die sie wirkt. Der erste Tensor stellt den hydrostatischen Druck dar, im 2. Tensor in (Gl. 2.3.1-8) treten die Schubspannungen $T_{12} = T_{21}$ und die Normalspannungen T_{11} , T_{22} und T_{33} auf, die sich durch die Division der Kräfte durch die Fläche ergeben. Da die Normalspannungen vom hydrostatischen Druck abhängig sind, werden aus praktischen Gründen Normalspannungsdifferenzen N_1 und N_2 eingeführt (Gl. 2.3.1-9). N_1 beschreibt die Differenz der Normalspannungen in Fließrichtung und in Richtung des Geschwindigkeitsgefälles, N_2 die Differenz der Normalspannungen in Richtung des Geschwindigkeitsgefälles und in die neutrale Richtung. Die drei Funktionen (Gl. 2.3.1-9) stellen eine eindeutige rheologische Beschreibung eines Polymerfluides dar [Kuli1986].

Spannungstensor:

$$\sigma_{ij} = - \begin{bmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & 0 \\ T_{21} & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{bmatrix} \quad (2.3.1-8)$$

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} = f(\dot{\gamma})$$

Normalspannungsdifferenzen:

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = N_1 = f_2(\dot{\gamma}) \quad (2.3.1-9)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = N_2 = f_3(\dot{\gamma})$$

Polymerschmelzen verhalten sich viskoelastisch, d.h. neben den viskosen Eigenschaften einer newtonschen Flüssigkeit treten die elastischen Eigenschaften eines idealen Gummis in Erscheinung [Muen1986]. Die Viskoelastizität hängt neben externen Größen wie Druck, Temperatur, mechanischer Belastung stark vom molekularen Aufbau ab. Unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen führen zu unterschiedlichen Viskositäten bei gleicher Scher-

rate. Beispielsweise resultiert eine breitere Verteilung in einem Absinken der Viskosität bei kleineren Scherraten. Bei sehr hohen Scherraten, wie sie z.B. beim Mikrospritzgießen auftreten können, ist die Viskosität des Polymers mit der breiteren Verteilung bei identischem mittleren Molekulargewicht höher als beim Polymer mit der schmalen Verteilung. In Polymer-schmelzen liegen die Polymerketten z.T. stark verschlauft vor. Im Ruhezustand sind die Ketten bestrebt, diesen günstigen entropischen Zustand der Unordnung beizubehalten, daraus resultiert ein großer innerer Widerstand gegen ein erzwungenes Fließen. Mit zunehmender Scherrate entschlaufen, strecken oder orientieren sich kettenartige Polymermoleküle in einer Schmelze oder Lösung parallel zur Fließrichtung. Durch die Ausrichtung ist ein leichteres Vorbeigleiten der Ketten aneinander möglich, welches zur Viskositätsniedrigung führt.

Im Unterschied zu Gasen, deren Viskosität mit der Temperatur ansteigt, nimmt die Viskosität von Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur ab [Atki1990, Baue1986]. Eine allgemeingültige mikroskopische Theorie, welche es gestattet, das Viskositäts- und speziell das **Viskositätstemperaturverhalten** von Flüssigkeiten allein aus molekularen Parametern zu beschreiben, gibt es bisher nicht. Verschiedene Näherungsmodelle von Eyring bzw. Andrade [Maco1993] führen zu einer Aktivierungsenergiegleichung vom Arrheniustyp für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität (Gl. 2.3.1-10). T ist die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und ΔE_a die für die innere Reibung maßgebliche Aktivierungsenergie. Die Konstante η_0 ergibt sich als Grenzwert der Viskosität für eine gegen unendlich strebende Temperatur. Die Näherungsgleichung liefert akzeptable Werte für nicht assoziierte, niedermolekulare Flüssigkeiten in einem kleinen Temperaturintervall von ca. 50 K, allerdings nicht in der Nähe von Phasenumwandlungstemperaturen und nur oberhalb der Glasübergangstemperatur. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g werden zwei unterschiedliche Bereiche beobachtet: Wenige Grad unterhalb von T_g steigt die Fließaktivierungsenergie nahezu sprunghaft an, im Fall von PMMA von 49 kJ/mol auf 668 kJ/mol, ein ähnliches Verhalten zeigen andere Polymere wie PC und PS sowie anorganische Gläser [Koba2001]. Die Temperaturabhängigkeit der Polymere unterhalb der Glastemperatur lässt sich in guter Näherung mit einem doppelten Arrheniusansatz beschreiben (Gl.2.3.1-11).

$$\text{Viskositätstemperaturverhalten I: } \eta = \eta_0 e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad (2.3.1-10)$$

$$\text{Viskositätstemperaturverhalten II: } \eta = \eta_0 e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} + \eta'_0 e^{\frac{\Delta E'_a}{RT}} \quad (2.3.1-11)$$

Die Werte für die Fließaktivierungsenergie liegen für Polymerschmelzen zwischen 20 und 120 kJ/mol [Cowi1997]. Tabelle 2.3.1-1 listet für einige im Pulverspritzgießen übliche Binder die Viskosität und die Fließaktivierungsenergie auf [Germ1990]. Bindermischungen weisen je nach Zusammensetzung unterschiedliche Werte auf, beispielsweise besitzt eine Mischung

aus 90% PE und 10% Stearinsäure eine Fließaktivierungsenergie von 32 kJ/mol. Die Zugabe von Füllstoffen führt neben der Viskositätserhöhung zu einer deutlichen Zunahme der Fließaktivierungsenergie, beispielsweise bei einem PE-Eisenpulver-Komposit von 17 auf 20 kJ/mol bei einem Füllgradanstieg von 59 Vol% auf 64 Vol% [Germ1990]. Eine Temperaturerhöhung führt i. Allg. zu einer Absenkung der Fließaktivierungsenergie, was durch den Gewinn an freiem Volumen erklärt werden kann, dieses resultiert aus der Expansion des Polymers und der steigenden Zahl der Leerstellen. Die Leerstellen sind Bezirke von atomarem Durchmesser. Der Anteil des freien Volumens v_{frei} berechnet sich aus den spezifischen Volumina v_g der glasartigen Polymere und v_m der Polymerschmelzen zu (Gl. 2.3.1-12). Dieser Anteil wird bei allen Polymeren zu $f_0 = 0.025$ gefunden [Elia1996]. Dies bedeutet, dass ca. 3% des Gesamtvolumens als freies Volumen vorliegen. Dadurch steigt die Beweglichkeit bzw. das Fließen wird bei angelegter Schubspannung durch die Bewegung einzelner Kettensegmente vereinfacht. Die segmentartige Polymerkettenbewegung unter Einbeziehung von sechs Kohlenstoffatomen ist relativ häufig und wird als Kurbelwellenbewegung bezeichnet. Für diese Bewegung wird eine Fließaktivierungsenergie von ca. 25 kJ/mol angenommen [Cowi1997].

Freies Volumen:
$$v_{\text{frei}} = \frac{v_g - v_m}{v_g} \quad (2.3.1-12)$$

Tab. 2.3.1-1 Thermische und rheologische Bindereigenschaften [Germ1990].

Material	Viskosität [Pa s]	Temperatur [K]	E_a [kJ/mol]	Schmelztemp. [K]
Paraffinwachs	0.009	373	4.4	332
Carnaubawachs	0.021	383	12.3	357
Polyethylenwachs	0.81	383	19.0	>375
Polypropylen	420	503	33.0	423
Stearinsäure	0.007	383	-	347

2.3.2 Polymerbasierte Komposite

Die Zugabe von nichtlöslichen organischen oder anorganischen Füllstoffen in Polymeren führt grundsätzlich zu einer Viskositätserhöhung. Während die Viskosität durch das Einbringen anorganischer Füllstoffe erhöht wird, nimmt die Elastizität ab. Dies ist zu einem Teil auf die Substitution des viskoelastischen Polymers durch den unverformbaren anorganischen Füllstoff erklärbar. Qualitativ kann der Füllstoffeinfluss verstanden werden, wenn man eine Immobilisierung der Makromoleküle infolge von adhäsiver Bindung an den Füllstoff annimmt. Daraus ergibt sich, dass, je größer die spezifische Oberfläche des Partikels ist, umso mehr Polymermoleküle an die Oberfläche gebunden sind. Bei konstanter Volumenkonzentration erhöht sich die spezifische Oberfläche mit abnehmendem Durchmesser der Teilchen, so dass die Viskosität beim Einbringen von nanoskaligen Partikeln stark zunimmt. Mit wachsender Füllstoffvolumenkonzentration werden deren Abstände so klein, dass ihre Überbrückung

durch nur noch ein Makromolekül vorstellbar wird, es ergibt sich ein physikalisches Netzwerk mit den Füllstoffen als Verknüpfungspunkten. Ein solches Komposit-Netzwerk setzt einer Fließdeformation so lange einen großen Widerstand entgegen, bis die angelegte Schubspannung groß genug ist, das physikalische Netzwerk zu zerreißen. Bei einem weiter erhöhten Füllstoffanteil liegen nicht mehr alle Partikel in benetzter Form vor, so dass das entstehende direkte Partikelreiben zu einem nahezu unendlichen Viskositätsanstieg führt [Muen1986]. Keramikgefüllte Kunststoffe zeigen bei hohen Füllgraden strukturviskoses bzw. Bingham-Fließverhalten [Muts1983, Edir1992].

Einstein zeigte bereits 1906 und 1911 [Eins1906, Eins1911, Eins1926], dass in einem Fluid dispergierte Teilchen die Viskosität entsprechend ihres Volumenanteils erhöhen. Für harte Kugeln beträgt die Einstein-Konstante $k_E = 2.5$ (Gl. 2.3.2-1) wobei η_{rel} : relative Viskosität, η : gemessene Viskosität, η_M : Viskosität der reinen fluidischen Matrix, k_E : Einstein-Konstante, Φ : Feststoffvolumenanteil bedeuten.

Einstein:
$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_M} = 1 + k_E \Phi \quad (2.3.2-1)$$

Dieser Ansatz gilt allerdings nur für verdünnte Dispersionen (Volumenanteil des Feststoffs < 2%), in denen keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vorliegen. Unter Berücksichtigung interpartikulärer Wechselwirkung wird die Einstein'sche Formel um höhere Glieder in einer Potenzreihe erweitert (Gl. 2.3.2-2). k_H berücksichtigt geometrische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und wurde numerisch zu $k_H = 6.0$ bestimmt für das Modellsystem der monomodalen, harten Kugeln. In der Realität sind die Partikel meist nicht sphärisch sondern strukturell anisotrop und es liegen hohe Feststoffkonzentrationen vor, welche i. Allg. keine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweisen. Für diese praktisch relevanten Suspensionen ist die korrigierte Einstein'sche Gleichung (Gl. 2.3.2-2) wegen der höheren Terme nur schwer zu verwenden. Ein weiterer rein empirischer Ansatz wurde von Thomas nach Auswertung einer Reihe von rheologischen Daten entwickelt (Gl. 2.3.2-3) [Thom1965, Utra1988]. Für eine genauere Beschreibung der Viskositätsänderung mit dem Füllgrad wurde eine Vielzahl von semiempirischen Näherungsformeln entwickelt. Das Krieger-Dougherty-Modell berücksichtigt beispielsweise den maximal möglichen Feststoffgehalt Φ_{max} (Gl. 2.3.2-4) [Krie1959]. Eine Vereinfachung des Modells stellt die Quemada-Gleichung dar (Gl. 2.3.2-5) [Quem1977].

Erweitertes Einstein Modell:
$$\eta_{rel} = 1 + k_E \Phi + k_H \Phi^2 + \dots \quad (2.3.2-2)$$

Thomas:
$$\eta_{rel} = 1 + 2.5\Phi + 10.05\Phi^2 + 0.00273e^{16.6\Phi} \quad (2.3.2-3)$$

Krieger-Dougherty:
$$\eta_{\text{rel}} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\text{max}}}\right)^{-k_E \Phi_{\text{max}}} \quad (2.3.2-4)$$

Quemada:
$$\eta_{\text{rel}} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\text{max}}}\right)^{-2} \quad (2.3.2-5)$$

Die beiden letztgenannten Beziehungen gelten normalerweise nur für die (Ruhe-) Viskosität des 1. Newtonschen Plateaus (Abb. 2.3.1-2). Für das 2. Plateau, wo die Partikel innerhalb der Schichten sehr dicht angeordnet sind, kann man sie ebenfalls verwenden, allerdings muss dann ein größerer Wert für Φ_{max} verwendet werden. Aus den letzten beiden Gleichungen kann abgeleitet werden, dass bei konstantem Feststoffgehalt die relative Viskosität sinkt, wenn der maximal mögliche Feststoffgehalt steigt. Dieser hängt von verschiedenen Faktoren ab, z.B. von der Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung, der Teilchenform, der Verformbarkeit und der Packungsart der Partikel (Tab. 2.3.2-1).

Tab. 2.3.2-1 Packungsarten und Raumfüllungsgrad von monodispersen Kugeln.

Packungsart	Φ_{max}
Kubisch primitiv	0.52
Dichte Zufallsordnung	0.64
Kubisch raumzentriert	0.68
Kubisch flächenzentriert	0.74
Hexagonal dichteste Packung	0.74

Im Allgemeinen wird der Wert für eine dichte Zufallsordnung angenommen (Quemada-Gleichung). In der Realität liegen keine monodispersen Partikelgrößenverteilungen vor, so dass für eine breitere Teilchengrößenverteilung der Wert für Φ_{max} steigt, da kleinere Teilchen in die Tetraeder- und Oktaederlücken der größeren Partikel hineingleiten können und die Viskosität bei konstantem Feststoffgehalt absinkt. Daraus lässt sich ableiten, dass man einen hohen Feststoffgehalt bei niedriger Viskosität erreichen kann, indem man mehrere Pulver mischt, um eine multimodale Teilchengrößenverteilung zu erhalten. Dabei ist ein Faktor von mindestens 6.5 in den Partikelgrößen notwendig. Es lassen sich so unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln theoretisch Packungsdichten bis über 90% erreichen [Farr1968]. Liegen in einer Suspension flockenförmige Partikel vor, so ist der scheinbare, d.h. wirksame Feststoffgehalt, höher als im gut dispergierten Zustand, da die in der Flocke gebundene Flüssigkeit mit zum Feststoffvolumen zählt und nicht mehr als mobiles Fluid zur Verfügung steht. Zusätzlich lassen sich Flocken aufgrund ihrer unregelmäßigen Form meist nicht mehr dicht packen. Es wird in diesem Zusammenhang von einem mobilen und immobilen Binderanteil gesprochen; letzterer steht für das Fließen der Dispersion nicht zur Verfügung. Mit zunehmender Partikelunregelmäßigkeit nimmt der maximal erreichbare Pulverfüllgrad ab. Gleiches gilt für eine abnehmende Partikelgröße, wie beispielsweise bei nanoskaligen Kerami-

ken [Germ1990]. Neben dem Krieger-Dougherty- und dem Quemada-Modell sind eine Vielzahl mathematischer Ansätze zur semiempirischen Beschreibung des Einflusses des Füllstoffgehaltes auf die Suspensionsviskosität etabliert. Eine Übersicht der Modelle, deren Übertragung von wässrigen Suspensionen auf unpolare Komposite und deren praktische Anwendung auf einen Porzellan-Feedstock mit einem Polyethylen/Polysiloxan-Binder ist in [Agot2001] zu finden (Gl. 2.3.2-6 bis Gl. 2.3.2-9). Ein weiterer, vereinfachter Ansatz beschreibt in guter Näherung unter Verwendung eines einfachen Potenzgesetzes (Gl. 2.3.2-10) die Änderung der relativen Viskosität mit dem relativen Füllgrad Φ_{rel} (Gl. 2.3.2-11). Der Vorfaktor A berücksichtigt Einflüsse der Partikelgröße und Scherrateneffekte [Germ1990]. Neuere Ansätze betrachten bei polymerbasierten Kompositen den Einfluss von Dispergierhilfsmitteln an der Oberfläche der Keramikpartikel. Eine modifizierte Krieger-Dougherty-Gleichung führt einen effektiven Packungsfaktor β ein, welcher das Verhältnis des Partikelvolumens mit einem Durchmesser d, beschichtet mit einem Dispergator mit der Schichtdicke b, dividiert durch den Durchmesser des unbeschichteten Partikels (Gl. 2.3.2-12 und 2.3.2-13) beschreibt. Aus den Rheologiedaten lassen sich so Aussagen über die Schichtdicke des Dispergators an der Oberfläche der Partikel treffen [Dufa2002]. Ein weiterer Ansatz untersucht den Einfluss der mittleren freien Weglänge eines Partikels im Fluid auf die Viskosität [Noni2002].

Chong:
$$\eta_{\text{rel}} = \left(\frac{\Phi_{\text{max}} - 0.25\Phi}{\Phi_{\text{max}} - \Phi} \right)^2 \quad (2.3.2-6)$$

Eilers:
$$\eta_{\text{rel}} = \left(1 + \frac{1.25\Phi\Phi_{\text{max}}}{\Phi_{\text{max}} - \Phi} \right)^2 \quad (2.3.2-7)$$

Mooney:
$$\eta_{\text{rel}} = \exp\left(\frac{2.5\Phi\Phi_{\text{max}}}{\Phi_{\text{max}} - \Phi} \right) \quad (2.3.2-8)$$

Zhang & Evans:
$$\eta_{\text{rel}} = \left(\frac{\Phi_{\text{max}} - C\Phi}{\Phi_{\text{max}} - \Phi} \right)^2, \quad C \text{ freie Konstante} \quad (2.3.2-9)$$

Relativer Füllgrad und Viskosität:
$$\eta_{\text{rel}} = A(1 - \Phi_{\text{rel}})^{-2} \quad (2.3.2-10)$$

Relativer Füllgrad:
$$\Phi_{\text{rel}} = \frac{\Phi}{\Phi_{\text{max}}} \quad (2.3.2-11)$$

Krieger-Dougherty modifiziert:
$$\eta_{\text{rel}} = \left(1 - \beta \frac{\Phi}{\Phi_{\text{max}}} \right)^{-k_E \Phi_{\text{max}}} \quad (2.3.2-12)$$

Packungsfaktor:
$$\beta = \left(\frac{d + 2b}{d} \right)^3 \quad (2.3.2-13)$$

2.3.3 Messverfahren zur Viskositätsbestimmung

Im Bereich der Polymere bzw. Kunststoffe haben sich hauptsächlich drei Grundtypen von Rheometern etabliert, welche die unterschiedlichen Viskositätsbereiche abdecken. Das **Kapillarviskosimeter** gehört zur Gruppe der Ausflussviskosimeter, bei denen das zu charakterisierende Fluid durch hydrostatischen oder angelegten externen Überdruck durch eine Kapillare fließt. Die Schubspannung wird vorgegeben, die Schergeschwindigkeit ist abhängig von den Geräteparametern (Kapillardurchmesser, Temperatur u.a.). Das Kapillarfließen für newtonsche Fluide wird durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille beschrieben (Gl. 2.3.3-1). Das Auslaufvolumen V/t wird somit durch den Kapillardurchmesser R , die Kapillarlänge l , die Druckdifferenz von Ein- und Auslass Δp sowie die Viskosität bestimmt, letztere ergibt sich zu (Gl. 2.3.3-2). Für Polymerschmelzen wird i. Allg. ein **Hochdruckkapillarviskosimeter** eingesetzt [Couc2000]. Die Kenntnis der gemessenen pVT-Daten (Druck, Volumen, Temperatur) von Polymerschmelzen ist grundlegend wichtig für den Mikrospritzgießprozess, da das Anguss- und Verteilersystem sowie die Mikrostrukturen z.T. in der Dimension der bei diesem Messverfahren verwendeten Kapillaren liegen.

Rotationsrheometer werden ebenfalls je nach Anwendungsbereich in verschiedenen Ausführungen angeboten. Neben dem **Kegel-Platte-Viskosimeter**, welches bereits in Kap. 2.3.1 beschrieben ist, sind Ausführungen, welche aus rotierenden coaxialen Zylindern mit Radien R_1 und R_2 bestehen (äußere Zylinder rotiert: Couette-Typ, innerer Zylinder rotiert: Searle-Typ) weit verbreitet. Die Viskosität ergibt sich als Funktion der Geräteparameter (Radien R_1 und R_2 , Zylinderhöhe h), des Drehmoments M und der Kreisfrequenz ω zu (Gl. 2.3.3-3). Eine Modifikation des Couette-Viskosimeters ist das **Brookfield-Viskosimeter**, bei dem der Zylinder durch eine Spindel genau definierter Geometrie ersetzt wird [Elia1996].

$$\text{Hagen-Poiseuille:} \quad \frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8 \eta l} \quad (2.3.3-1)$$

$$\text{Kapillarviskosimeter:} \quad \eta = \frac{\pi R^4 \Delta p t}{8 V l} \quad (2.3.3-2)$$

$$\text{Rotationsrheometer:} \quad \eta = \frac{R_2^2 - R_1^2}{4 \pi h R_1^2 R_2^2} \frac{M}{\omega} \quad (2.3.3-3)$$

2.4 Anwendungsgebiete - Mikrooptik und Mikrofluidik

Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Mikrosystemtechnik liegen derzeit im Automobilbau, der Informationstechnologie, der Medizintechnik, der chemischen Analysetechnik, letztere zusammengefasst im Bereich Life Sciences, sowie speziell bei metallischen und keramischen Bauteilen in der chemischen Mikroverfahrenstechnik. Im Hinblick auf die Funktionalität sind in den o.g. Bereichen mikrooptische und mikrofluidische Bauteile von besonderem Interesse.

Mikrooptische Bauteile aus Kunststoffen weisen besondere Anforderungen an die Abformtechnik auf. Beispielsweise dürfen bei Linsen keinerlei Materialspannungen vorliegen, da diese zu lokalen Brechungsindexfluktuationen führen (Spannungsdoppelbrechung) und damit die Abbildungsqualität stark beeinträchtigt wird. Derartige Bauteile lassen sich im Vakuumheißprägeverfahren sehr gut herstellen. Ähnliches gilt für komplexe Sandwichbauteile, wie beispielsweise das Mikrospektrometer für den sichtbaren Bereich [Muel1993]. Dieses wurde in der Anfangsphase mittels Vakuumheißprägen hergestellt, später nach einem Redesign zum Hohlwellenleiter mittels Mikrospritzgießen gefertigt. Diese Abformverfahren sind sehr gut geeignet für die Fertigung von mikrooptischen Bauelementen mit passiven optischen Eigenschaften, wie z. B. Fasersteckverbinder für die Telekommunikation (Abb. 2.4-1, links), dieser ist vorwiegend für den Anschluss von Geräten in lokalen optischen Netzwerken vorgesehen [Wall2001, Wall2002].

Weitere typische mikrooptische Bauteile sind ebenfalls in Abb. 2.4-1 dargestellt. Ein Beispiel für eine integriert optische Polymerwellenleiterkomponente ist Starlink, ein 4x4 optischer Sternkoppler des Instituts für Mikrotechnik Mainz (IMM [IMM2004]). Ein Modul enthält sechs voneinander unabhängige identische 4x4 Sternkoppler. Faseroptische Steckverbinder aus Polymeren, gefertigt über das Mikrospritzgießen, sind preisgünstige Alternativen zu den vollkeramischen Steckverbindern für den Multi- und Monomodebereich. Speziell flüssigkristalline Kunststoffe mit ihren exzellenten Fließeigenschaften sind als Abformmaterial für Bauteile mit langen Fließwegen besonders gut geeignet (Abb. 2.4-1, rechts).



Abb. 2.4-1 Von links nach rechts: Konfektionierter Multifasersteckverbinder mit Zwischenstück, mikrooptischer 4x4 Verzweiger (IMM Mainz) und Faserstecker aus LCP (Rolla Microsynthetics).

Neben der Mikrooptik stehen **mikrofluidische** Komponenten in den Life Sciences, vor allem in der biochemischen Analytik, im Vordergrund aktueller und zukünftiger Anwendungen. Ein umfassender Überblick ist in [Manz1998] dargestellt. Ziel einer Reihe von Arbeiten sind die sogenannten μ -tas-Bauteile (micro total analysis systems), welche ein komplettes fluidisches Mikrosystem, beginnend mit den notwendigen Mikropumpen zur Fluidförderung über Kapillarstrukturen bis hin zu Detektoren, enthalten. Zentrales Element sind die mittels Mikrospritzgießen bzw. Vakuumheißprägen kostengünstig herstellbaren Fluidelemente, welche entweder einfache Kapillarstrukturen oder komplexere Mischer-/Verzweigerelemente enthalten (Abb. 2.4-2, links). Ein derzeit intensiv verfolgter Ansatz ist die so genannte Biodisk, bei der die mikrofluidischen Elemente auf einer CD-artigen Scheibe, hergestellt mittels Mikrospritzgießen, platziert sind. Die Rotation der Biodisk fördert das zu analysierende Fluid von der Innenseite durch die Kapillarstrukturen zur Außenseite der Disk [Mado2001, Lee2001a]. Ebenfalls von besonderem Interesse sind Kapillarelektrophoresechips aus transparentem Kunststoff, welche zur Auftrennung von Proteingemischen eingesetzt werden (Abb. 2.4-2, Mitte und rechts) [Kaut2000]. Eine aktuelle Übersicht über Vor- und Nachteile der im Bereich Life Sciences eingesetzten Kunststoffreplikationstechniken und Anwendungsbeispiele findet sich unter [Rött2002, Piot2002], Untersuchungen zur Herstellung von Mikro- und Nanotiterplatten in [Nigg1999].

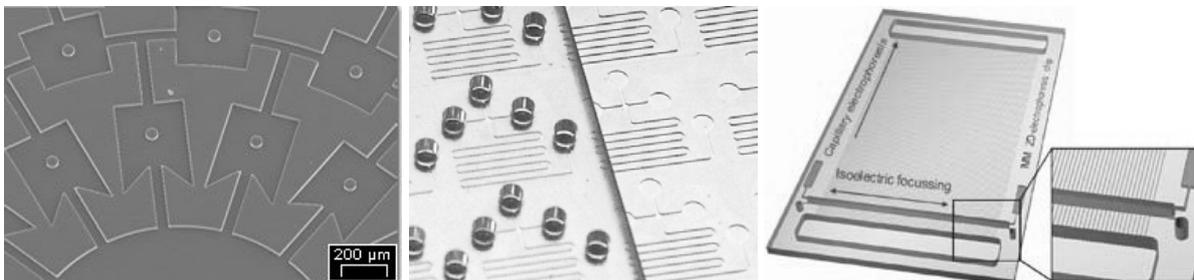


Abb. 2.4-2 Links: Mikrofluidische Strukturen auf einer Biodisk (Fa. Mildendo), Mitte : teilweise gedeckelte Kapillarelektrophoresechips (Fa. Greiner Bio-One), zweidimensionaler Kapillarelektrophoresechip zur Proteomanalyse (IMM Mainz).

2.5 Polymere optische Wellenleiter

Polymere optische Wellenleiter werden i. Allg. in zwei Ausführungsformen verwendet: Als polymere optische Fasern (POF) für kurze Strecken (bis wenige Meter) aufgrund ihrer erhöhten Biegsamkeit, ihres geringen Gewichts und ihrer leichteren Handhabbarkeit beispielsweise im Automotive-Bereich und in mikrooptischen Bauteilen (Länge bis wenige cm) mit passiven Funktionen (z.B. Strahlverweiger) sowie zukünftig mit aktiven Eigenschaften (Modulatoren u.a.). Größter Nachteil der polymeren Wellenleiter ist ihre stark erhöhte optische Dämpfung im Wellenlängenbereich von 400-1600 nm im Vergleich zu den derzeit üblichen Glasfasern (z.B. bei 850 nm: Glaswellenleiter: ≤ 3.5 dB/km; POF: 2000 dB/km [Wein1998]).

2.5.1 Prinzip der optischen Wellenleitung

Licht breitet sich im Vakuum mit einer Geschwindigkeit von ca. 300.000 km/s aus, beim Durchgang durch ein optisch dichteres Medium ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_{Material} des Lichtes kleiner. Das Verhältnis beider Ausbreitungsgeschwindigkeiten bezeichnet man als **Brechungsindex** oder Brechzahl n , die für jeden Werkstoff spezifisch ist. Der Brechungsindex ist definiert als die Quadratwurzel der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r eines Materials und stellt eine komplexe Größe dar. Der Imaginärteil des Brechungsindex beschreibt die Absorptionsverluste der Lichtwelle in einem absorbierenden Material, der Realteil der in der geometrischen Optik verwendeten Brechzahl. Mit der Annahme einer nur geringen Absorption ist die Verwendung des Brechungsindex als reelle Größe zulässig. Im Folgenden wird daher die vereinfachte Darstellung, welche in der geometrischen Optik üblich ist, verwendet.

Der Brechungsindex ist eine wellenlängenabhängige Größe (Brechzahldispersion). Ist der Brechungsindex n eines Werkstoffes bekannt, so ergibt sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit

c_{Material} entsprechend zu (Gl. 2.5.1-1). Beim Durchlaufen eines optischen Signals durch einen optischen Wellenleiter der Länge L fällt die Intensität P exponentiell ab (Gl. 2.5.1-2). Da diese bei größeren Strecken über mehrere Dekaden abnehmen kann, ist es üblich, in einer logarithmischen Skalierung die **Dämpfung** A in Dezibel (dB) anzugeben (Gl. 2.5.1-3) mit P_0 und P_L als Intensitäten am Anfang bzw. Ende des Lichtwellenleiters. Der Dämpfungskoeffizient α [dB/km] (Gl. 2.5.1-4) ist wellenlängenabhängig. Aufgrund der hohen Dämpfungswerte in Polymeren wird in dieser Materialklasse die Dämpfung in dB/mm oder dB/cm angegeben. Die optische Dämpfung wird hauptsächlich durch Streuung (α_S), Absorption (α_A) und Strahlungsverluste (α_V) verursacht. Der Dämpfungskoeffizient α ergibt sich aus der Summe der Einzelbeiträge (Gl. 2.5.1-5). Die Streuung wird zum einen intrinsisch durch Inhomogenitäten im Wellenleitermaterial und zum anderen extrinsisch durch Partikel unterschiedlicher Größe

hervorgerufen. Bei hochreinem PMMA überwiegen die intrinsischen Verluste. Mit guter Näherung können die Streuverluste α_S durch das Rayleigh-Streuungsgesetz (Gl. 2.5.1-6) beschrieben werden. Während die Streuung bei allen Wellenlängen stattfindet, tritt die Absorption nur bei charakteristischen Wellenlängen im Wellenlängenbereich von 400-1600 nm auf. Strahlungsverluste entstehen durch Krümmungen des Wellenleiters sowie durch Störungen in der Kern-Mantel-Grenzfläche.

Lichtgeschwindigkeit im Material:
$$c_{\text{Material}} = \frac{c_{\text{vac}}}{n_{\text{Material}}} \quad (2.5.1-1)$$

Leistung:
$$P_L = P_0 10^{-\alpha \frac{L}{10}} \quad (2.5.1-2)$$

Dämpfung:
$$A = \lg \frac{P_0}{P_L} \quad (2.5.1-3)$$

Dämpfungskoeffizient:
$$\alpha = \frac{A}{L} \quad (2.5.1-4)$$

Einzelbeiträge Dämpfung:
$$\alpha = \alpha_S + \alpha_A + \alpha_V \quad (2.5.1-5)$$

Rayleigh-Streuung:
$$\alpha_S \sim \lambda^{-4} \quad (2.5.1-6)$$

Das Grundprinzip der optischen Signalübertragung bei allen optischen Wellenlängen zwischen 400 und 1600 nm besteht darin, dass ein elektrisches Signal mit einem Sendebau-element in ein optisches Signal gewandelt und in einen Lichtwellenleiter eingekoppelt wird. Es durchläuft diesen aufgrund von Totalreflexion und wird mit einem Empfangsbau-element wieder in ein elektrisches Signal zurückgewandelt [Wein1998]. Fällt ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche zwischen zwei Medien unterschiedlicher optischer Dichte mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 , so wird dieser in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_1 gebrochen oder total reflektiert (Abb. 2.5.1-1).

Beim Übergang vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium wird der Strahl vom Einfallslot weggebrochen, bei immer flacherem Einfallswinkel wird ab einem bestimmten Wert α_1 der gebrochene Strahl einen Winkel von $\alpha_2 = 90^\circ$ gegen das Einfallslot einnehmen, dies bedeutet, dass der gebrochene Lichtstrahl parallel zur Grenzfläche beider Materialien verläuft. Bei noch flacherem Einfallswinkel geht die Brechung in eine Totalreflexion über. Nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz gilt (Gl. 2.5.1-7). Für $\alpha_2 = 90^\circ$ folgt für den Grenzwinkel α_{Grenz} , ab der die Totalreflexion beginnt (Gl. 2.5.1-8). Die weit verbreiteten Stufenindexprofil-Lichtwellenleiter bestehen aus einem Kern mit der Brechzahl n_1 , der von einem Mantel mit der Brechzahl n_2 umgeben ist. Der Brechungsindex des Kernmaterials n_1 ist dabei höher als der Brechungsindex des Mantels n_2 . Der eingekoppelte Lichtstrahl, welcher aus

verschiedenen Eigenwellen (Moden) besteht, die in der geometrischen Optik als Lichtstrahlen mit unterschiedlichen Winkeln zur Achse des Wellenleiters aufgefasst werden, muss unter einem bestimmten Winkelbereich in den Kern eingeführt werden.

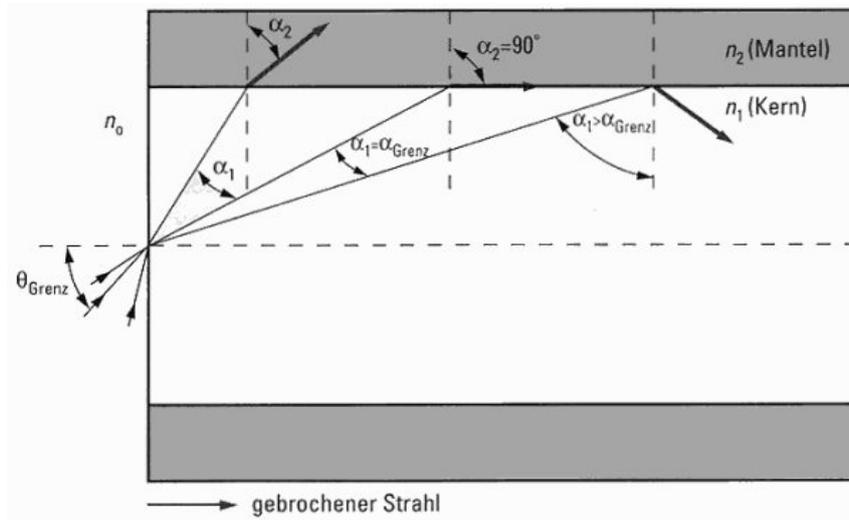


Abb. 2.5.1-1 Totalreflexion im Stufenindexprofil-Lichtwellenleiter.

In der Wellenoptik wird als Mode ein elektromagnetisches Feld einer bestimmten Kreisfrequenz in einem Wellenleiter bezeichnet, welches einer Lösung der Maxwell-Gleichungen entspricht und den Gesetzen der Reflexion bzw. Brechung folgt. Zur Datenübertragung werden nur die geführten Moden genutzt, daneben existiert noch die Klasse der Strahlungs- bzw. Leckmoden. Die Feldkomponenten und damit die Intensität der Welle nehmen im Fall der geführten Moden mit zunehmendem Abstand von der Wellenleitermitte ab. Ein Mono- oder Singlemodewellenleiter hat eine typische Breite von 6-9 μm . Durch nochmalige Anwendung des Brechungsgesetzes auf die Stirnfläche und Berücksichtigung der Winkelverhältnisse ergibt sich (Gl. 2.5.1-9) für die numerische Apertur NA [Wein1998] des Wellenleiters in Abhängigkeit von den Materialbrechzahlen.

Snellius:
$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2 \quad (2.5.1-7)$$

Grenzwinkel der Totalreflexion:
$$\alpha_{\text{Grenz}} = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (2.5.1-8)$$

Numerische Apertur:
$$NA = \sin \theta_{\text{Grenz}} = n_1 \cos \alpha_{\text{Grenz}} = \sqrt{(n_1^2 - n_2^2)} \quad (2.5.1-9)$$

Neben der intrinsischen Dämpfung entstehen Verluste bei der Kopplung von Wellenleitern. Diese Koppelverluste setzen sich durch Einzelbeiträge, bedingt durch mangelhafte Stirnflächenbearbeitung (z.B. Keilfehler), durch Oberflächenrauigkeiten sowie durch Reflexionsverluste (Fresnelverluste) an den Stirnflächen zusammen. Wenn der Abstand s zwischen den Stirnflächen von zwei Wellenleitern verschieden von Null ist, kann die abgestrahlte Lichtleistung nicht mehr vollständig in den angekoppelten Wellenleiter übertragen werden. Der aus-

tretende Strahlungskegel koppelt nur teilweise in den Kern des zweiten Wellenleiters ein (Abb. 2.5.1-2). Der Einkoppelverlust A berechnet sich zu (Gl. 2.5.1-10). Endet der Wellenleiter an Luft oder an einem zweiten Wellenleiter ohne Luftspalt mit unterschiedlichem Brechungsindex, so erfolgt stets eine Fresnelreflexion. Der reflektierte Anteil R des Lichts ergibt sich zu (Gl. 2.5.1-11), n_1 ist die Brechzahl des Wellenleitermaterials und n_2 der Brechungsindex von Luft respektive dem zweiten Wellenleitermaterial. Beispielsweise ergibt sich für eine Kopplung von PMMA an Luft ein reflektierter Anteil von $R = 0.04$ ($\lambda = 660\text{nm}$), für das transmittierte Signal (Gl. 2.5.1-12) $T = 0.96$, was einem Fresnelverlust von 0.17 dB (Wellenleiter gegen Luft) entspricht. An einer Koppelstelle von zwei PMMA-Wellenleitern ergibt sich dann ein Reflexionsverlust von 0.34 dB. Dieser Verlust lässt sich durch Verwendung eines Mediums mit angepasster Brechzahl (Immersionsöl) zwischen den Stirnflächen reduzieren.

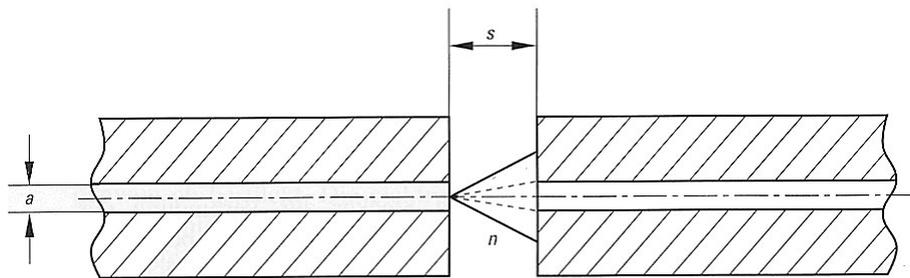


Abb. 2.5.1-2 Koppelverluste durch Wellenleiterabstand (s : Abstand zwischen den Wellenleitern, n : Brechungsindex im Zwischenraum, a : Kerndurchmesser).

Einkoppelverlust:
$$A = -\lg\left(1 - \frac{s \text{ NA}}{3 n a}\right) \quad (2.5.1-10)$$

Reflektierter Anteil:
$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \quad (2.5.1-11)$$

Transmittierter Anteil:
$$T = 1 - R \quad (2.5.1-12)$$

2.5.2 Werkstoffe für polymere Wellenleiter

Der wichtigste Werkstoff für polymere Wellenleiter, vor allem für Polymerfasern, ist PMMA. Darüber hinaus werden Polycarbonat (PC) und Polystyrol (PS) als Faserkernwerkstoffe für Spezialanwendungen eingesetzt (Tab. 2.5.2-1).

Tab. 2.5.2-1 Eigenschaften der polymerer Wellenleiterwerkstoffe im Sichtbaren [Wein1998].

	Brechungsindex n	Optische Dämpfung [dB/km]	Glasübergangstemp. [$^{\circ}\text{C}$]
PMMA	1.49	70-100 @ 570 nm 125-150 @ 650 nm	105
PC	1.58	700 @ 580 nm 600 @ 765 nm	150
PS	1.59	90 @ 580 nm 70 @ 670 nm	100

PC ist aufgrund seiner besseren thermomechanischen Eigenschaften für Anwendungen im Outdoor-Bereich geeignet. Allerdings sind die Dämpfungswerte signifikant schlechter. Für den Mantel der Polymerfasern werden weitestgehend fluorierte Polymere verwendet. Für PMMA-Fasern werden Fluorpolymere mit einer Brechzahl im Bereich $n = 1.35-1.42$ verwendet, für PS-Fasern wird PMMA als Mantel eingesetzt.

2.5.3 Passive und aktive mikrooptische Komponenten

Die wichtigsten passiven optischen Komponenten sind zum einen mikrooptische Bänke, auf denen Funktionsbauelemente wie Linsen, Prismen u.a. montiert sind, und zum anderen Dämpfungsglieder und Koppler. Dämpfungsglieder werden beispielsweise bei zu hohen Lichtintensitäten bzw. zu hohem optischen Signal verwendet, um eine Übersteuerung des Empfängers zu vermeiden. Koppler sind notwendig beim Aufbau von optischen Netzen und bei Sensoranwendungen. Sie dienen zur Aufteilung bzw. zur Zusammenführung von Signalwegen. Je nach Geometrie der Koppler sind unterschiedliche Intensitätsverhältnisse (Kopplerverhältnis) möglich. Das einfachste Koppellement ist der Y-Koppler, d.h. das Eingangssignal wird symmetrisch auf zwei Ausgänge verteilt. Aufgrund der notwendigen Präzision bieten sich die Fertigungsverfahren der Mikrosystemtechnik zur Herstellung dieser Bauelemente an. Ein Beispiel wird im Folgenden gezeigt: Nach der Replikation eines geeigneten mikrostrukturierten Formeinsatzes, welcher das Negativ der Wellenleitermantelstruktur trägt, wird der lichtleitende Wellenleitergraben mit einem Reaktionsharz, welches nach der Aushärtung einen höheren Brechungsindex aufweist, gefüllt. Die Deckelung des polymeren Wellenleiters erfolgt mit dem Mantelmaterial PMMA (Abb. 2.5.3-1) [Hane1999a]. Alternativ können polymere Wellenleiter durch direkte UV-Belichtung von dünnen Polymerschichten über Maskentechnik oder Laserdirektschreiben realisiert werden [Koo2003].



Abb. 2.5.3-1 Messingformeinsatz, abgeformtes Bauteil sowie gefüllter und gedeckelter Monomodewellenleiter aus PMMA, wellenleitendes Material ist PMMA, dotiert mit dem Farbstoff Disperse Red 1.

Neuerdings werden wellenleitende Strukturen aus Photoresistmaterialien und UV-Belichtung [Arun2002, Henz2004] oder durch Photobleaching von Polymeren, welche in der Seitenkette vernetzbare Gruppen wie Zimtsäure enthalten, hergestellt [Assa2002, Hane1994a]. Neben den eher physikalisch orientierten Methoden ermöglichen chemische Verfahren, wie z.B. die Sol-Gel-Technik unter Verwendung von photopolymerisierbaren Hybridmolekülen, die Her-

stellung von wellenleitenden Strukturen oder mikrooptischen Funktionselementen wie diffraktive Gitterstrukturen [Stre2001, Sopp2002]. Als aktive optische Bauteile werden Komponenten bezeichnet, bei denen durch das Anlegen von elektrischen Feldern oder durch lokale Erwärmung die optischen Eigenschaften gezielt verändert werden können. Typische Vertreter sind elektrooptische (EO) Bauteile, bei denen nichtlinear optische (NLO) Eigenschaften der verwendeten Wellenleitermaterialien ausgenutzt werden [Good1995, Haas1991, Hane1994b]. Eine aktuelle Übersicht über modifizierte Polymere mit nichtlinear optischen Eigenschaften findet sich unter [Yeso2004]. Das einfachste aktive Wellenleiterbauteil ist ein Phasenmodulator. Das Anlegen einer Spannung an die Elektroden parallel zum Wellenleiter führt durch den linearen elektrooptischen Effekt (Pockels-Effekt) zu einer Brechungsindexänderung sowie einer Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ des Lichts (Gl. 2.5.3-1) mit V : angelegte Spannung, b : Elektrodenlänge, n : Brechungsindex des Polymerwellenleiters, r : elektrooptischer Koeffizient des Polymerwellenleiters. Neben der Phasenmodulation, beispielsweise für Verzögerungselemente, lassen sich mit diesem Aufbau auch Amplitudenmodulationen generieren. Abb. 2.5.3-2 zeigt ein Mach-Zehnder-Interferometer, bei dem das einfallende Licht in zwei Pfade gleicher Weglänge aufgeteilt wird. Nach Durchlaufen des Interferometers rekombinieren die beiden Teilstrahlen konstruktiv. Bei angelegter Spannung verändert sich die Phase in einem Pfad, so dass es bei einer Phasenverschiebung von π bei der Rekombination zu vollständiger destruktiver Interferenz kommt. Eine Modulation bis in den THz-Bereich ist möglich [Lee2002b, Yu2003].

Phasenverschiebung:
$$\Delta\Phi = \frac{n^3 r V b}{l} \quad (2.5.3-1)$$

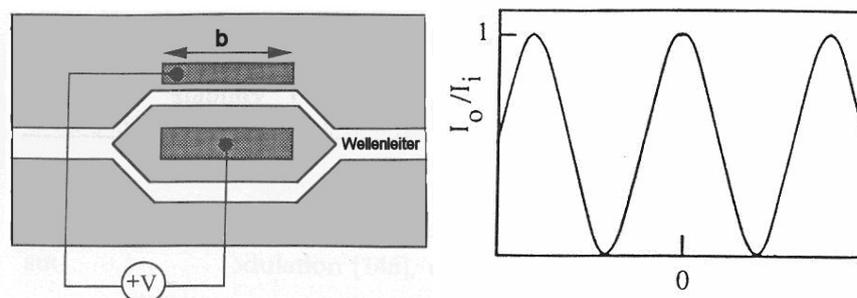


Abb. 2.5.3-2 Aufbau eines Mach-Zehnder-Interferometers sowie dessen Intensitäts-Charakteristik.

Neben den EO-Bauteilen lassen sich auch thermische Effekte zum Schalten von Licht ausnutzen. Befinden sich im Verzweigungsbereich eines Y-Kopplers Elektroden, welche als lokale Heizelemente dienen, so wird durch die örtlich begrenzte Polymererwärmung der Brechungsindex eines Pfades abgesenkt, so dass das Licht zwischen den beiden Pfaden hin und her geschaltet werden kann (TO: Thermooptische Schalter) [Keil2001, Kim2002]. Allerdings sind, wie bei allen auf thermischen Effekten basierenden Schaltelementen, die Schaltzeiten relativ langsam.

3 Fließverhalten von mikro- und nanoskaligen Kompositen

3.1 Reaktionsharze als polymere Matrix (Binder)

Reaktionsharze sind Monomer-Polymer-Gemische, welche sich radikalisch polymerisieren lassen [Foua1995]. Das erste verwendete System ist ein kalthärtendes Harz (Plexit 55) der Fa. Degussa Röhm AG, Darmstadt. Das Reaktionsharz besteht zu ca. 30-35 Gew% aus Polymethylmethacrylat (PMMA), gelöst in seinem Monomer MMA. Das zweite verwendete System besteht zu ca. 65 Gew% aus einem ungesättigten Polyester, gelöst in Styrol. Die exakte chemische Struktur des ungesättigten Polyesters (UP) wird vom Distributor (Fa. C. Roth, Karlsruhe) nicht angegeben. In beiden Fällen reagieren die jeweiligen Monomere mit den Polymeren und bilden nach der Aushärtung einheitliche thermoplastische Materialien. Je nach Weiterverwendung müssen die Reaktionsharze mit ihrem arteigenen Monomer verdünnt werden, um die Viskosität der Mischung abzusenken. Es werden daher Basismischungen verwendet, deren Zusammensetzungen in Tab. 3.1-1 aufgelistet sind.

Tab. 3.1-1 Verwendete Reaktionsharzbasismischungen.

Reaktionsharz Plexit 55		
Name	Anteil Plexit 55 [Gew%]	Anteil MMA [Gew%]
Plexit M1	100	0
Plexit M2	80	20
Plexit M3	60	40
Reaktionsharz UP Roth		
Name	Anteil Roth UP [Gew%%]	Anteil Styrol [Gew%]
UPM1	100	0
UPM2	80	20
UPM3	60	40
UPM4	40	60

Wichtige physikalische Eigenschaften sowohl der monomeren Edukte als auch der Polymere nach der Reaktion sind in den Tab. 3.1-2 und 3.1-3 beschrieben.

Tab. 3.1-2 Eigenschaften des plexitbasierten Reaktionsharzes und des resultierenden PMMA's.

Reaktionsharz Plexit 55		
Harz im Lieferzustand (Gehalt 30-35%ig in MMA) [Plex2001]		
	Wert	Einheit
MMA Gehalt	65-70	%
Dichte@20°C	1.02-1.03	g/ml
Viskosität@23°C	4.5 – 6.0	Pa s
Brechungsindex@20°C	1.441-1.442	-
Unverstärktes, polymerisiertes Harz		
	Wert	Einheit
Dichte@20°C	1.18	g/ml
Brechungsindex@20°C	1.492	-
Vicaterweichungstemperatur	98-100	°C
Schrumpf bei der Härtung	14	%

Tab. 3.1-3 Eigenschaften des polyesterbasierten Reaktionsharzes und des resultierenden Polyesters.

Reaktionsharz UP Roth		
Harz im Lieferzustand (Gehalt 65%ig in Styrol) [UPRo98]		
	Wert	Einheit
Styrolgehalt	35±2	%
Dichte@20°C	1.12-1.13	g/ml
Viskosität@23°C	0.5 – 0.7	Pa s
Brechungsindex@20°C	1.54-1.55	-
Unverstärktes, polymerisiertes Harz		
	Wert	Einheit
Dichte@20°C	1.22-1.23	g/ml
Brechungsindex@20°C	1.55-1.56	-
Glasübergangstemperatur	80	°C
Schrumpf bei der Härtung	7	%
Zugfestigkeit	55	N/mm ²
Biegefestigkeit	90	N/mm ²
Thermische Ausdehnung α	115	10 ⁻⁶ /K

3.2 Polymeradditive

Reaktionsharze lassen sich unter Zuhilfenahme von **Photoinitiatoren** polymerisieren [Peif1997]. Grundlegend für die photochemische Aktivierung des Initiators ist eine spektrale Überlappung des Lampenemissionsbereichs mit dem Absorptionsbereich des Initiators. Aufgrund der chemischen Struktur der meisten Photostarter absorbieren diese im UV-B und UV-C-Bereich, d.h. bei Wellenlängen kleiner 350 nm. Die Bestrahlung von PMMA mit intensivem Licht dieser Wellenlängen führt bereits zu einer Schädigung des Polymers. Daher und aus Arbeitssicherheitsgründen ist die Verwendung von UV-A oder sichtbaren Lichts wünschenswert. Aus diesem Grund wurde der Photoinitiator CGI1700 mit seinem zu längeren Wellenlängen verschobenen Absorptionsspektrum in Kombination mit dem F-Strahler der Dr. Hönle AG verwendet [Chan1992, CGI2000].

Radikalische Polymerisationen lassen sich ebenfalls thermisch unter Verwendung von hochreaktiven organischen **Peroxiden** starten. Dilauroylperoxid (DLP) bzw. Dicumylperoxid (DCP) müssen thermisch aktiviert werden und zerfallen in jeweils zwei Radikale beim Erwärmen [Klen2002]. Methyläthylketonperoxid (MEKP), versetzt mit Kobaltoctanoat als Beschleuniger, wird als kalthärtender Starter bezeichnet, zerfällt bereits bei Raumtemperatur und wird hauptsächlich für die Aushärtung von ungesättigten Polyesterharzen verwendet. Die Polymerisationsreaktion ist exotherm. Die Gelierungs- und Aushärtezeiten können durch die Wahl des Reaktionsharzes, die Kombination verschiedener Härter und Beschleuniger, die Temperatur und die Beschleunigermenge variiert werden. Je nach Harztyp ist ein Tempern für 6-10 Stunden bei einer Temperatur von 60-100°C für die Nachhärtung notwendig [Gard2000].

Die Zugabe von **Trennmitteln** zu den Reaktionsharzen ist in Analogie zu den kommerziellen Thermoplasten ebenfalls für eine erfolgreiche Abformung zwingend notwendig, da sonst die Formmasse an den Formwerkzeugen haftet und eine zerstörungsfreie Entformung unmöglich ist. Die exakte chemische Zusammensetzung der Trennmittel ist meist nicht bekannt, allerdings werden i. Allg. langkettige Alkansäuren wie Stearinsäure sowie deren Ester bzw. deren Metallseifen (Metallsalze) verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Trennmittel der Fa. E.&P. Würtz, Bingen, verwendet.

Dispergatoren werden i. Allg. zur Stabilisierung einer Dispersion und zur Verbesserung der Fließeigenschaften zugegeben. Im Bereich der wässrigen Keramikpulver-Dispersionen sind eine Vielzahl an Additiven bekannt, allerdings lässt sich deren Wirkungsweise nicht direkt auf die Wechselwirkung eines hydrophilen Pulvers und einer hydrophoben Polymermatrix übertragen. Ein Agglomeratpartikel, welches durch hohe Scherkräfte in seine Primärpartikel desintegriert wurde, kann nach der Oberflächenbelegung mit dem Dispergator nicht mehr reagglomerieren [Byk2003]. Je nach Füllgrad und nach mittlerer Primärpartikelgröße kann dies sogar zu einer Viskositätserhöhung führen. Bei nicht agglomerierten Partikeln führt die Oberflächenmodifizierung zu einer Viskositätsabsenkung, so dass bei gleicher Kompositviskosität ein höherer Füllgrad realisiert werden kann [Avec2003]. Im Vergleich zur direkten Silanisierung einer Pulveroberfläche und deren chemische Modifikation stellt die Verwendung von Additiven ein physikalisches Maskieren der polaren Oberfläche mit entsprechend geringerer Stabilität und Effizienz dar. Eine chemische Modifizierung der Partikeloberfläche wird i. Allg. mit siliziumorganischen Verbindungen durchgeführt [Arkl1977]. Die Oberflächenmodifizierung unter Verwendung eines Silanisierungsmittels ist experimentell aufwändiger als die o.g. physikalische Methode, dafür führt sie zur besseren Hydrophobisierung, eine präzise Anleitung zur Silanisierung findet sich unter [ABCR2000].

3.3 Kompositherstellung

Zur Herstellung von hochgefüllten Kunststoff-Keramik-Kompositen ist die genaue Kenntnis des Fließverhaltens der gefüllten Reaktionsharze sowohl vor der Abformung mittels Reaktionsgießens als auch für die Herstellung dünner Filme vor der lithographischen Strukturierung wichtig. Zu hoch gefüllte Mischungen lassen sich aufgrund der hohen Viskosität nicht mehr Entgasen und zeigen keine akzeptable Formfüllung der mikrostrukturierten Formeinsätze. Allerdings ist zur Herstellung von keramischen Bauteilen bei Verwendung von mikroskaligen Pulvern ein Füllgrad von mindestens 50 Vol% unerlässlich, um verzugsfreie und dichte Bauteile zu erzielen. Im Folgenden wird für eine Reihe von Kompositen, welche mikroskalige und nanoskalige Keramikpulver enthalten, im Hinblick auf die Abhängigkeit der Kompositviskosität von der Partikelgröße, der spezifischen Oberfläche, der Oberflächenpolarität, dem Dispergierverfahren und vor allem von der Füllstoffkonzentration die Bestimmung wichtiger

Prozessgrößen vorgestellt. Diese Ergebnisse fließen direkt in die Entwicklung von Formmassen für das Reaktionsgießen und der Lithographie zur Herstellung keramischer Bauteile ein. Das Einbringen von Füllstoffen, d.h. Dispergieren von Primärpartikeln oder Agglomeraten, in eine optisch transparente fluide Matrix führt aufgrund der Partikelgröße zur Lichtstreuung und somit zu einer Nichttransparenz des Komposits. Eine lichtinduzierte Polymerisation ist bei der Verwendung von mikroskaligen Pulvern nicht möglich, die Aushärtung erfolgt daher thermisch induziert. Die Zugabe der Pulver bewirkt in Abhängigkeit von Partikelgröße, spezifischer Oberfläche und vom Füllgrad eine langsam zunehmende Viskosität, welche am kritischen Pulverfüllgrad auf einen unendlichen Wert ansteigt. Mit zunehmendem Pulverfüllgrad ist die Herstellung einer homogenen und luftblasenfreien Formmasse erschwert, in der Nähe des kritischen Pulverfüllgrades ist ein Entgasen mittels Ultraschall oder Evakuieren nicht mehr möglich. Daher ist beim Formulieren einer Formmasse zur Herstellung von keramischen Bauteilen über das Reaktionsgießen mit anschließendem Entbindern und Sintern ein Kompromiss zwischen möglichst hohem Pulverfüllgrad zur Erreichung hoher Sinterdichten und einer guten Fließfähigkeit zu finden. Die Verwendung von hoch sinteraktiven Pulvern ist vorteilhaft, allerdings kann die mit dieser Eigenschaft verbundene große spezifische Oberfläche zu einem starken Viskositätsanstieg der Formmasse führen. Hier ist ebenfalls eine optimale Zusammensetzung der Formmasse zu finden.

Für erste Dispergier- und Abformexperimente wurde kommerziell erhältliches Quarzmehl (Dorsilit 405, Gebrüder Dorfner GmbH & Co, Hirschau) verwendet. Allerdings ist es aufgrund der vielen Phasenübergänge von SiO_2 zwischen der Sintertemperatur und Umgebungstemperatur nicht sinnvoll, Quarzbauteile über einen Sinterprozess herzustellen [Holl1985]. Daher wurden verschiedene Aluminiumoxide mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen und spezifischen (BET) Oberflächen ausgewählt, um den Einfluss dieser Materialgrößen auf die Formmasseviskosität, Abformbarkeit, Grünlings- und Sinterdichte sowie auf die resultierende Mikrohärtigkeit des Komposits und des keramischen Bauteils zu ermitteln (Tab. 3.3-1). Mit abnehmender Partikelgröße bzw. zunehmender BET-Oberfläche ist eine verstärkte Sinteraktivität und damit eine höhere Sinterdichte zu erwarten.

Tab. 3.3-1 Spezifische Oberfläche und mittlere Partikelgröße der verwendeten mikroskaligen Keramikpulver (Herstellerangaben).

Füllstoff	Bezeichnung	Spezifische Oberfläche [m²/g]	Mittlere Partikelgröße d₅₀ [µm]
SiO₂	Dorsilit 405	1.5	6.00
Al₂O₃	CT3000SG	7	0.70
Al₂O₃	RCHP	8	0.35
Al₂O₃	TM DAR	14.5	0.20

Keramische Nanopulver, dispergiert in Reaktionsharzen, sollen zur Modifikation des Brechungsindex der eingesetzten Kunststoffe verwendet werden. Gleichzeitig dürfen sich die

Transmissionseigenschaften im Wellenlängenbereich von 400-1600 nm nicht signifikant verschlechtern. Dies ist nur durch ein Aufbrechen der Agglomerate möglichst bis auf Primärpartikelgröße realisierbar, um Streuverluste zu minimieren. Die von den Herstellern angegebenen Werte für die spezifische Oberfläche und die mittlere Primärpartikelgröße sind in Tab. 3.3-2 aufgeführt. Es ist zu erwarten, dass die gemessenen Agglomeratgrößen um bis zu drei Größenordnungen höher liegen.

Tab. 3.3-2 Spezifische Oberfläche und mittlere Primärpartikelgröße der verwendeten nanoskaligen Keramikpulver (Herstellerangaben).

Füllstoff	Spezifische Oberfläche [m²/g]	Primärpartikelgröße [nm]
Aerosil 90	90	20
Aerosil 200	200	12
Aerosil R202	100	14
Aerosil R7200	150	12
Aerosil R8200	160	12
Al₂O₃-C	100	13
Al₂O₃-Nanotek	34	38
ZrO₂ VP	40	30
ZrO₂	60	12
TiO₂ P25	50	21
TiO₂ T805	45	21

Aufgrund des Herstellungsverfahrens tragen die keramischen Nanopulver SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ an der Oberfläche polare Hydroxylgruppen, so dass das Dispergieren in unpolaren Reaktionsharzen erschwert ist. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichsuntersuchungen entsprechende oberflächenmodifizierte, hydrophobe Nanopulver (Aerosil R202, Aerosil R7200, Aerosil R8200, Titandioxid T805) verwendet.

Zur Herstellung homogener Komposite ist ein intensives Dispergieren des Pulvers im Reaktionsharz zwingend notwendig. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurden verschiedene Rührer mit unterschiedlichem Strömungsprofil ausgewählt. Der Turbinenrührer ist geeignet für mittlere Drehzahlen und größere Kompositvolumina. Allerdings sind die erreichbaren Scherkräfte gering, so dass Füllstoffagglomerate nur bedingt aufgebrochen werden können. Der Feststoff wird von oben angesaugt, dabei wird gleichzeitig Luft in das Komposit eingerührt, welche bei hohen Füllgraden und der daraus resultierenden hohen Viskosität zu Blasen in der Kompositmasse und zu Lunkern im abgeformten Bauteil führt. Die Verwendung des Dissolvrührers ermöglicht aufgrund der erzeugten hohen Scherkräfte eine erheblich bessere Dispergierung von Feststoffpartikeln im Reaktionsharz. Dieser Rührer kann bei größeren Viskositäten verwendet werden, allerdings führen die hohen Scherkräfte zu einer signifikanten Erwärmung der Kompositmasse mit einhergehendem MMA- bzw. Styrolverlust. Extrem hohe Schergeschwindigkeiten bis 50000 1/s werden im Spalt zwischen Stator und Rotor eines Hochgeschwindigkeitsrührers erzeugt, Partikelagglomerate können dadurch zerstört werden. Weitaus größere Scherraten werden durch eine Hochgeschwindigkeitsverdü-

sung erzielt. Im „High Pressure Homogenizer“ der Fa. Avestin wird das Fluid mittels einer Hochdruckpumpe (bis 2000 bar) durch ein Ventil mit sehr hoher Geschwindigkeit auf einen Kegel beschleunigt. Durch den Aufprall entstehen sehr große lokale Scherraten, Partikelagglomerate werden abgebaut. Durch die räumliche Trennung der externen Pressluft und des internen Fluidkreislaufs wird ein Lufteintrag in das Fluid verhindert. Dieses Homogenisierverfahren findet im Rahmen dieser Arbeit bei der Herstellung von mit Nanopartikel dotierten Reaktionsharzen zur Brechungsindexmodifikation von Kunststoffen Anwendung.

3.4 Reaktionsharze als Modellsubstanzen für Polymerschmelzen

Verwendet wurden für die rheologischen Untersuchungen die o.g. beschriebenen Reaktionsharze sowie deren Verdünnungen mit den reaktiven Monomeren MMA bzw. Styrol. Zur Vereinfachung werden im Folgenden die elastischen Anteile des Fließverhaltens vernachlässigt. Die Abb. 3.4-1 und 3.4-2 zeigen die Viskositäten im für das Reaktionsgießen relevanten Scherratenbereich von 1 bis 100 1/s für die verschiedenen Mischungen UPM1 bis UPM4 bei zwei verschiedenen Temperaturen (20°C, 40°C).

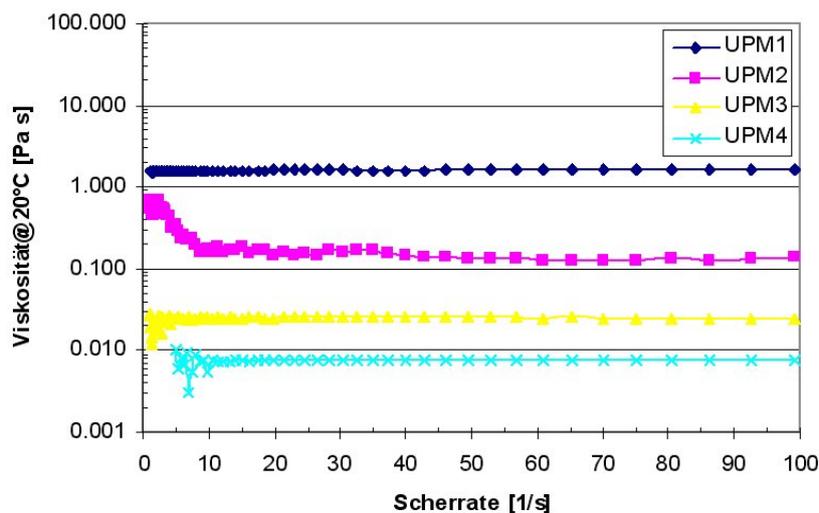


Abb. 3.4-1 Viskositätskurven der verschiedenen ungesättigten Polyesterharze bei 20°C.

Die Verdünnung des Reaktionsharzes mit Styrol führt bei allen Temperaturen zu einer drastischen Viskositätsabsenkung um mehr als zwei Dekaden (UPM4 im Vergleich zu UPM1). Die Temperaturerhöhung von 20°C auf 40°C senkt ebenfalls die Viskosität, dieser Effekt ist bei den am stärksten verdünnten Mischungen UPM3 und UPM4 am schwächsten ausgeprägt. Das Fließverhalten der Reaktionsharze ist mit Ausnahme der Viskositäten bei kleinen Scherraten nahezu newtonisch. Die stark streuenden Messwerte für UPM4 bei sehr kleinen Scherraten, bzw. das scheinbare Existieren einer Fließgrenze ist apparatbedingt aufgrund der sehr niedrigen Viskosität nahe der Mess- und Regelmöglichkeiten des Kegel-Platte-Viskosimeters (Bohlin CVO50).

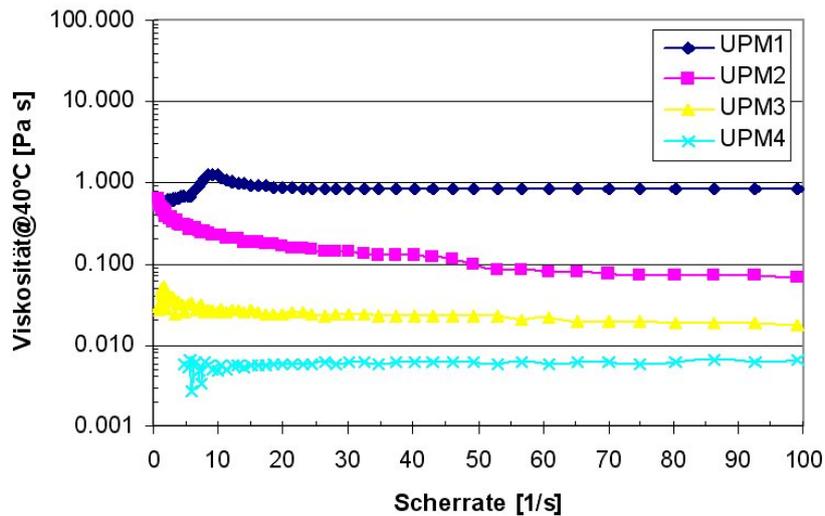


Abb. 3.4-2 Viskositätskurven der verschiedenen ungesättigten Polyesterharze bei 40°C.

Eine unter identischen Versuchsbedingungen durchgeführte Viskositätsbestimmung an verschiedenen Licomonten (Polyethylenwachse EK583, EK583G, 1:1 Mischung, Fa. Clariant), welche als polymere Binder im keramischen Pulverspritzgießen eingesetzt werden, zeigt im vergleichbaren Scherratenbereich ähnliche Viskositäten und Kurvenverläufe wie die Reaktionsharze, allerdings erst bei weitaus höheren Temperaturen von 150°C (Abb. 3.4-3). Die logarithmische Darstellung der Scherratenachse in Abb. 3.4-3 überzeichnet das leicht strukturviskose Fließverhalten. Die hier untersuchten Licomonte zeigen einen Erweichungsbereich zwischen 100°C und 120°C [Clar2003].

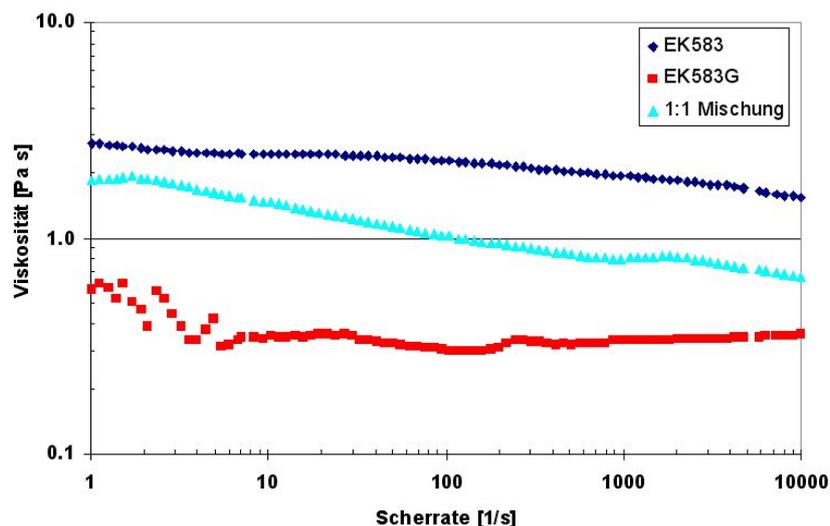


Abb. 3.4-3 Viskositätskurven zweier Licomonte (EK583, 583G) und deren Mischung bei 150°C.

Abb. 3.4-4 zeigt typische Viskositätskurven von verschiedenen Bindermischungen, wie sie zur Herstellung von Heißgießmassen mit Einsatz im Niederdruckspritzgießen Verwendung finden [Alm2004]. Im Scherratenbereich unter 100 1/s ist eine ausgeprägte Strukturviskosität zu beobachten, welche bei noch höheren Scherraten sich in ein newtonsches Fließen ändert. Die bei 90°C aufgenommenen Viskositätskurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die

polyesterbasierten Reaktionsharze und die Licomonte, so dass die Reaktionsharze als Modellsubstanzen für Polymerschmelzen verwendet werden können, nur dass im Unterschied zu den Paraffinen und zum Polyethylen bereits im Temperaturbereich von 20 - 60°C niedrige Viskositätswerte unter 1 Pa s erreicht werden.

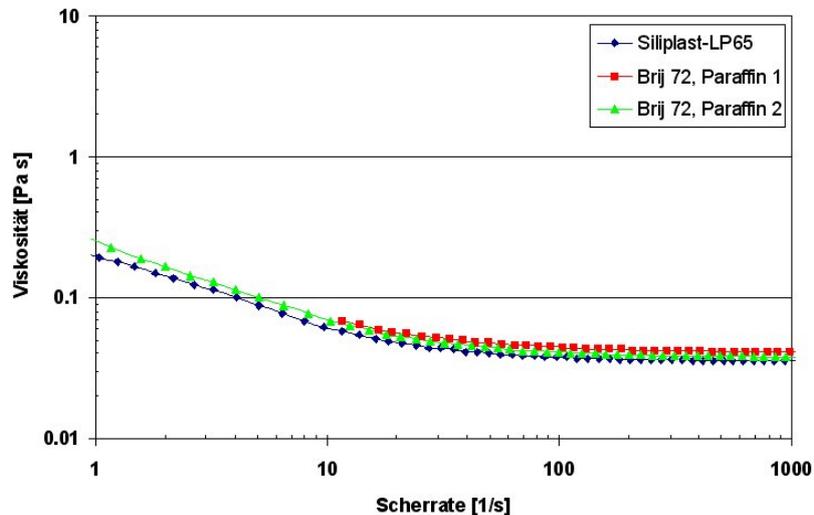


Abb. 3.4-4 Viskositätskurven verschiedener Heißgießbindern bei 90°C.

Als Modellsubstanz für thermoplastisches PMMA wurde das methacrylatbasierte Reaktionsharz Plexit55 der Fa. Degussa Röhm AG sowie die Verdünnungen mit dem arteigenen Monomer Methacrylat MMA für die rheologischen Untersuchungen verwendet. Aufgrund des sehr hohen Dampfdrucks des Monomers MMA bereits bei Raumtemperatur kam es während des Probenauftrags auf die Rheometerplatte zu einer Polymerhautbildung, so dass eine Messung unmöglich wurde. Daher wurde auf ein Brookfield-Viskosimeter mit seinem bauartbedingten großen Probenvolumen von 250 ml und dem stark eingeschränkten Scherratenbereich bis maximal 21 1/s ausgewichen.

Die Viskosität der Basismischung Plexit M1 ist im Vergleich zur UPM1-Mischung um einen Faktor drei höher (Abb. 3.4-5). Die weitere Verdünnung führt zu einer starken Absenkung der Viskosität auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes. Ähnlich wie bei den UP-Systemen ist im unteren Scherratenbereich eine leichte Strukturviskosität zu beobachten, bei höheren Scherraten ist das Fließverhalten nahezu newtonisch. Allerdings liegen aufgrund des Messverfahrens (Brookfield) nur wenige Messwerte vor.

Die hier dargestellten Viskositätskurven der reinen Reaktionsharze dienen prinzipiell zur Ermittlung der relativen Viskositäten der verschiedenen ungesättigten Polyester-Füllstoff-Komposite. Da die Reaktionsharze altern, d.h. langsam weiter vernetzen und die Viskosität dadurch langsam ansteigt, wurden die Viskositäten der für die Herstellung der Komposite verwendeten Basismischungen jeweils aktuell neu bestimmt, so dass eine bessere Vergleichbarkeit der relativen Viskositäten möglich ist.

Der Vergleich der Viskosität von flüssigem Plexit bei Raumtemperatur im Anlieferungszustand mit ausgehärtetem Plexit bzw. kommerziellem PMMA (Lucryl G77Q11, BASF) bei 180°C zeigt, dass die Viskosität des reinen Reaktionsharzes bei einer Scherrate von 100 1/s um einen Faktor 1000 niedriger ist (Abb. 3.4-6). Die Reaktionsharze sind daher als Modellsubstanzen für die entsprechenden Polymere bzw. Kunststoffe ideal geeignet und ermöglichen aufgrund der geringen Viskosität eine Verarbeitung mit laborüblichen Rührwerken unter Vermeidung einer aufwändigen Extrusionstechnik.

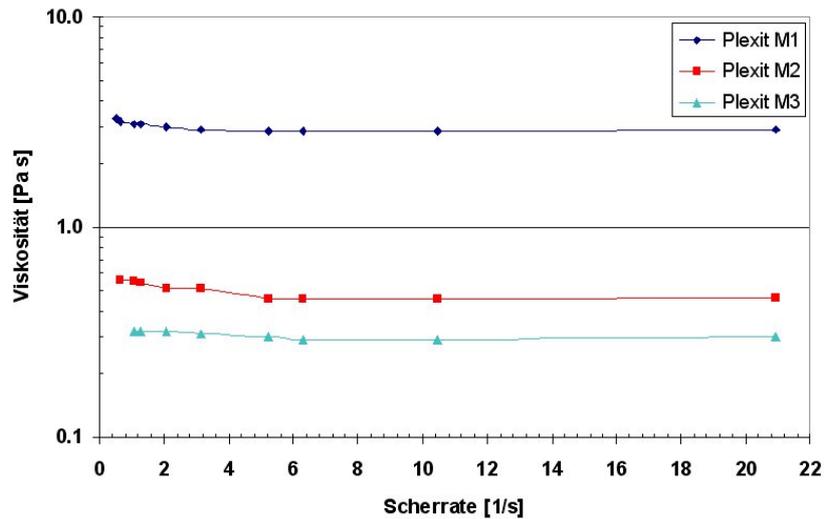


Abb. 3.4-5 Viskositätskurven verschiedener methylnmethacrylatbasierter Reaktionsharze bei 40°C.

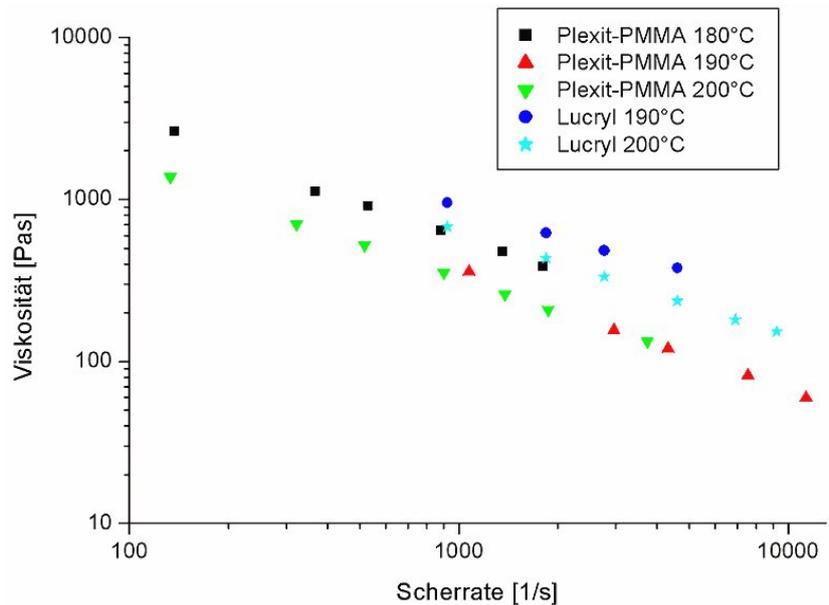


Abb. 3.4-6 Viskosität von polymerisiertem Plexit und kommerziellem PMMA (Lucryl G77Q11, BASF).

3.5 Einfluss von Pulverkonditionierung und Dispergierung

Abb. 3.5-1 zeigt die relativen Viskositäten eines Komposits, bestehend aus UPM1, gefüllt mit 30.2 Vol% Aluminiumoxid (Alcoa CT3000 SG), ermittelt unter Verwendung eines Turbinen- bzw. Dissolvrührers bei verschiedenen Temperaturen, unterschiedlicher Pulverkonditionierung sowie bei einer Scherrate von 100 1/s. Unter Verwendung von Vinyltriethoxysilan wurde die Oberfläche des Aluminiumoxids hydrophobisiert. Unbehandeltes Pulver verhält sich aufgrund der freien Hydroxylgruppen hydrophil. Wie zu erwarten nimmt die relative Viskosität bei den Kompositen mit oberflächenmodifiziertem Pulver bei gleichem Rührertyp um bis zu 35% ab. Allerdings ist dieser Effekt nur bei den tieferen Messtemperaturen mit den daraus resultierenden höheren Viskositäten signifikant, er reduziert sich auf unter 10% bei höheren Temperaturen. Die Verwendung eines Dissolvrührers führt zu einem starken Anstieg der relativen Viskosität (hydrophil 38%, hydrophob 29%) bei 20°C, bei höheren Temperaturen ist der Effekt schwächer (hydrophil 5%, hydrophob 20%). Dieser starke Temperatureinfluss auf die Viskosität wird bei füllgradabhängigen Messungen bestätigt.

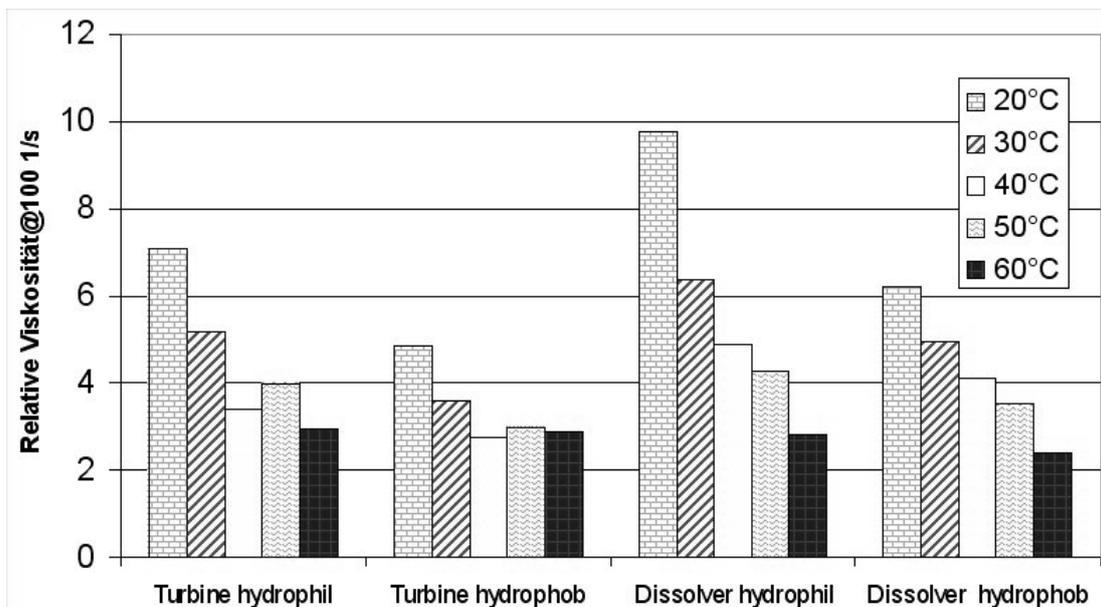


Abb. 3.5-1 Viskositätsvergleich Turbinen- mit Dissolvrührer sowie Einfluss der Oberflächenmodifizierung (UP/30.2 Vol% Al₂O₃ (CT3000SG)).

Abb. 3.5-2 zeigt den Viskositätsverlauf als Funktion des Füllgrades, des Rührertyps und der Pulverkonditionierung bei 20°C bei einer Scherrate von 100 1/s. Die Dispergierungsart und die Oberflächenbehandlung spielt bis ca. 20 Vol% keine nennenswerte Rolle, die relative Viskosität ist vergleichbar. Erst bei größeren Werten laufen die Werte für einen bestimmten Füllgrad bis zu einem Faktor zwei auseinander. Dieses Aufsplitten tritt nur bei tieferen Temperaturen auf, so dass die höchste Viskosität das System Dissolvrührer/hydrophiles Al₂O₃ und die niedrigste das System Turbinenrührer/hydrophobes Al₂O₃ aufweist. Mit zunehmender Temperatur sind die Viskositätsunterschiede geringer.

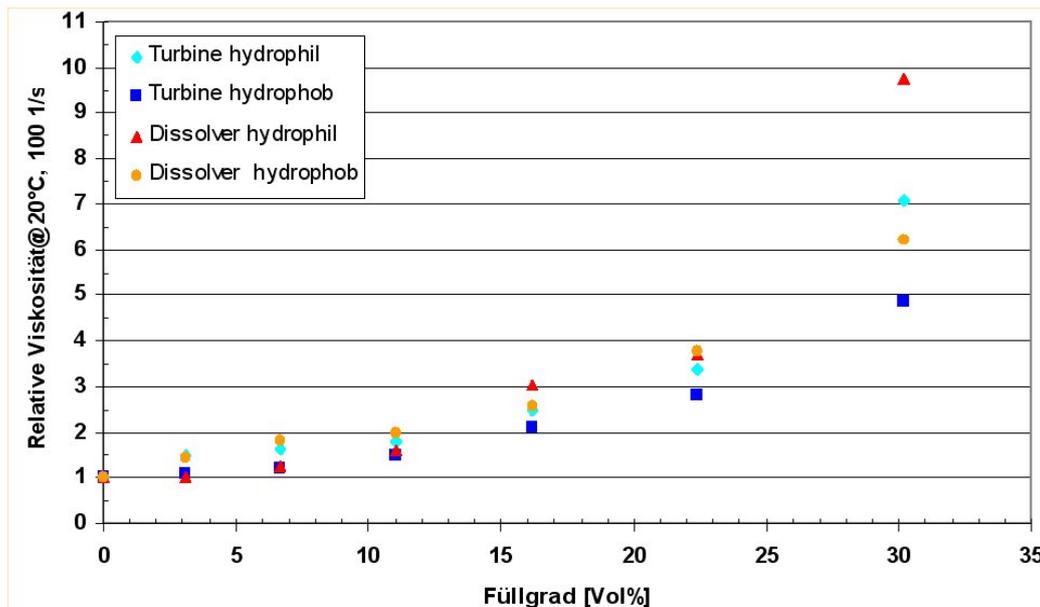


Abb. 3.5-2 Viskositätsvergleich Turbinen- mit Dissolverrührer sowie Einfluss der Oberflächenmodifizierung als Funktion des Al_2O_3 -Füllgrades bei 20°C.

3.6 Reaktionsharz-Keramikmikropulver-Komposite

Die Partikelgrößen der keramischen Pulver wurden mittels Laserbeugungsverfahren überprüft (Tab. 3.6-1). Dabei ergaben sich bei den d_{50} -Werten speziell beim Alcoa-Pulver z.T. signifikante Abweichungen von den Herstellerangaben. Dieses Pulver weist auch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung auf. Die Untersuchungen an Kompositsystemen wurden mit Plexit M1-Quarzpulver (Dorsilit 405) Mischungen aufgrund der günstigen Photopolymerisierbarkeit des Komposits begonnen. Genauere Viskositätsuntersuchungen erfolgten in UPM1. Abb. 3.6-1 zeigt die Fließkurven (relative Viskosität) bei 20, 40, und 60°C für 4.6 bzw. 39.2 Vol% **Dorsilit 405** in UPM1. Bei niedrigen Füllgraden liegt ein nahezu ideales newtonsches Verhalten vor, mit steigendem Quarzanteil schlägt dieses in ein strukturviskoses Fließen um. Dieses ist besonders bei tieferen Temperaturen ausgeprägt.

Tab. 3.6-1 Dichten und gemessene Partikelgrößen der untersuchten keramischen Mikropulver, Herstellerangaben in Klammern.

Bezeichnung	Hersteller	Dichte [g/cm ³]	Gemessene Partikelgrößen		
			d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
SiO₂ Dorsilit 405	Dorfner	2.63	n.b. (1.5)	n.b. (6)	n.b. (22)
Al₂O₃ CT3000SG	Alcoa	3.90-3.92	0.071	0.266 (0.7)	1.002
Al₂O₃ RCHP	Baikowski-Malakoff	3.92	0.242 (d_{20})	0.335 (0.35)	0.575
Al₂O₃ TM DAR	Taimei	> 3.95	0.104	0.165 (0.2)	0.297

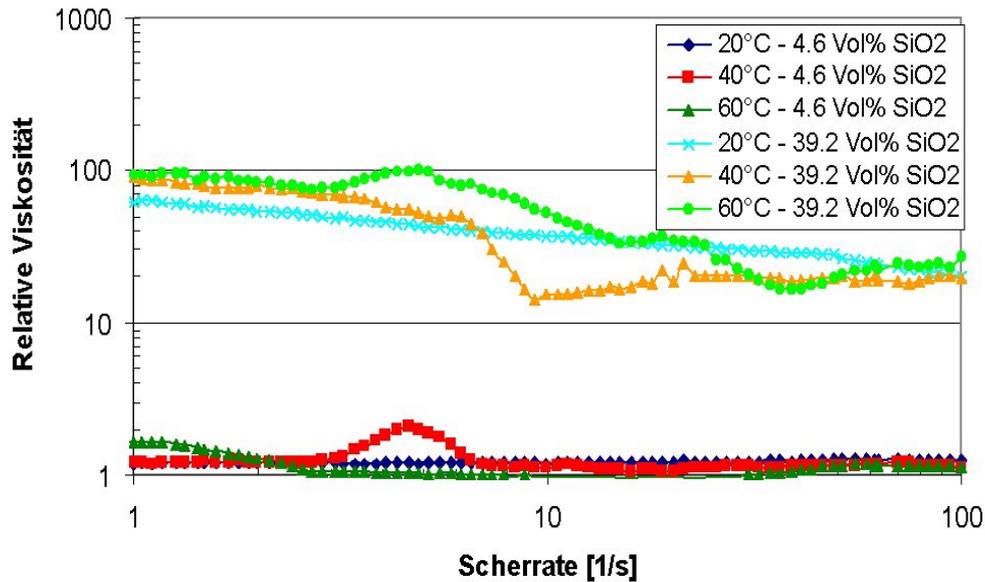


Abb. 3.6-1 Relative Viskosität des Komposits mit 4.6 bzw. 39.2 Vol% Quarz-Pulver in UPM1.

Die lokale Viskositätserhöhung im Scherratenbereich zwischen 4 und 15 1/s tritt bereits bei der Reaktionsharzmatrix UPM1 (Abb. 3.4-2) auf und ist bei einer Vielzahl von Mischungen zu beobachten. Die Temperaturerhöhung von 20°C auf 60°C senkt die Viskosität bei beiden gezeigten Mischungen stark.

Die Änderung der relativen Viskosität mit dem Quarzpulverfüllgrad ist in Abb. 3.6-2 dargestellt. Die Viskosität der Mischung mit 4.6 Vol% ist nahezu identisch mit der Viskosität des reinen Binders UPM1, daher liegen die relativen Viskositäten mit kleinen Ausnahmen scherratenunabhängig nahe bei 1. Die relativ hohe Füllstoffkonzentration von 39.2 Vol% führt zu einem signifikanten Anstieg bei kleinen Scherraten um nahezu zwei Dekaden, bei höheren Scherraten aufgrund des strukturviskosen Verhaltens nur noch um einen Faktor von ca. 25. Außerdem sind die Fließkurven bei den hohen Füllgraden unruhiger, d.h. es sind Wechselwirkungen (Polymerkettengleiten, Partikelreibung u.a.) innerhalb der Kompositbestandteile zu beobachten. Bei genauerer Betrachtung steigt die relative Viskosität bei kleinen Füllstoffanteilen und konstanter Scherrate (10 1/s) nur geringfügig mit dem Füllgrad an, um dann zwischen 30 und 40 Vol% stark zuzunehmen. Die Viskosität bei 39.2 Vol% liegt bereits, je nach Messtemperatur, um bis zu einem Faktor zehn höher als der entsprechende Wert bei 30 Vol%. Die Kurvenform ähnelt den unter 3.5 gezeigten Füllgradkurven.

Die Herstellung von keramischen Bauteilen aus Polyester-SiO₂-Kompositen ist technologisch uninteressant. Die prinzipielle Machbarkeit der Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen aus SiO₂ konnte allerdings gezeigt werden [Löbe1999].

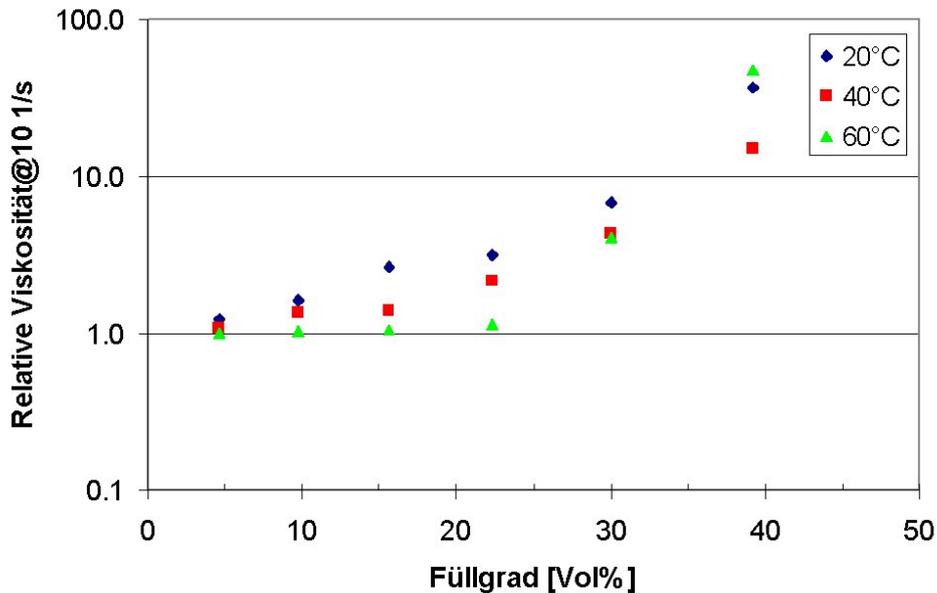


Abb. 3.6-2 Relative Viskosität von SiO₂ (Dorsilit 405) in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Ein vergleichbares Fließverhalten zeigt das submikroskalige **Aluminiumoxid RCHP** von Baikowski-Malakoff, dispergiert in UPM1 (Abb. 3.6-3). Die Fließkurven sind analog zu den bisher gezeigten, daher sind im Folgenden ebenfalls nur die relativen Viskositäten als Funktion der Scherrate, der Temperatur und des Füllgrades dargestellt. Der Viskositätsverlauf des niedrig gefüllten Komposits ist mit Ausnahme der Kurve bei 40°C mit ihrer lokalen Erhöhung im Scherratenbereich von 2-10 1/s nahezu newtonisch und im Vergleich zum reinen UPM1 nur leicht erhöht.

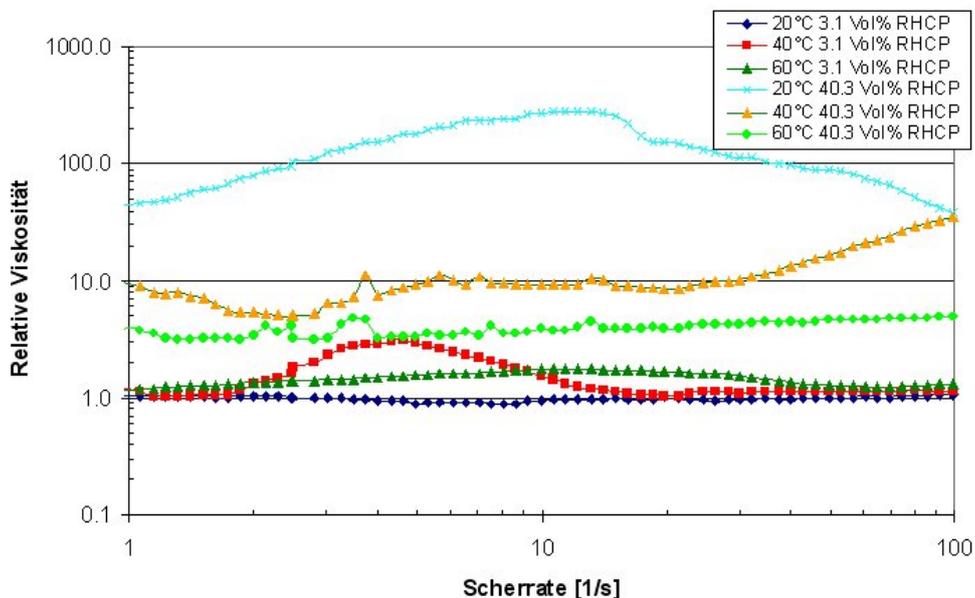


Abb. 3.6-3 Relative Viskosität von Kompositen mit 3.1 bzw. 40.3 Vol% Al₂O₃ (RCHP) Pulver in UPM1.

Die Fließkurven des hochgefüllten Komposits verlaufen bei den drei verschiedenen Temperaturen uneinheitlich, während die Fließkurve bei 20°C mit zunehmender Scherrate zuerst ein dilatantes Verhalten mit einer relativen Viskosität von 300 zeigt, später ein strukturvisko-

ses Fließen aufweist, verläuft die relative Viskositätskurve bei 40°C nahezu umgekehrt. Schließlich verhält sich das Komposit bei 60°C dilatant. Mischungen mit höherem Füllgrad ließen sich mittels Rührverfahren nur noch bei höheren Temperaturen herstellen, allerdings z.T. nicht mehr rheologisch vermessen. Die Zunahme der relativen Viskosität mit der Füllstoffkonzentration verläuft ähnlich wie beim System UPM1/SiO₂. Bis ca. 40 Vol% steigt die relative Viskosität bei 40°C und 60°C nahezu linear mit dem Füllstoffanteil an, allerdings ist der Wert für 20°C bereits um mehr als eine Dekade höher als der entsprechende bei 35 Vol% (Abb. 3.6-4). Für höhere Keramikanteile (46 Vol%) konnte nur noch der Wert für 60°C ermittelt werden, da die Kompositviskositäten außerhalb des Messbereichs des Kegel-Platte-Viskosimeters lagen. Der kritische Pulverfüllgrad liegt daher für die hier verwendeten Temperaturen im Bereich von 50 Vol%.

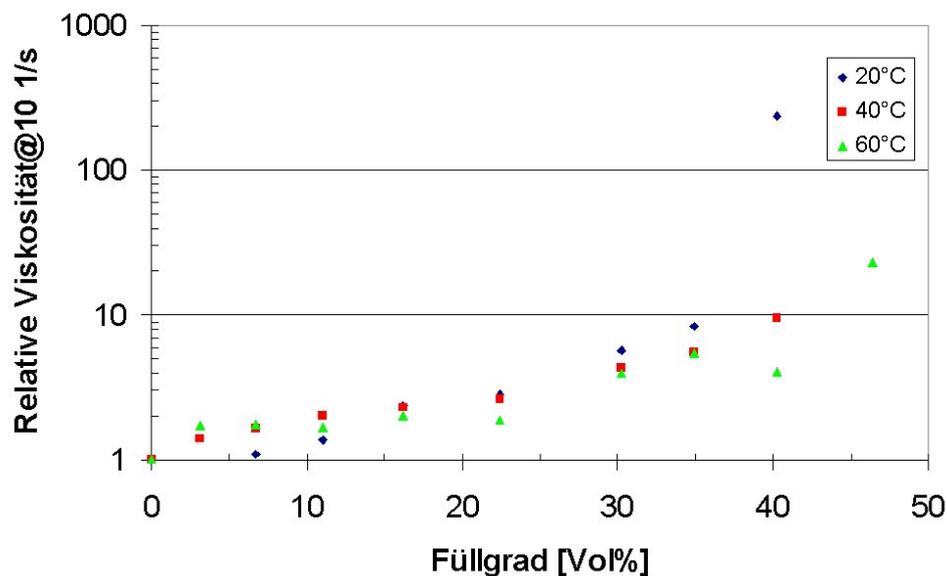


Abb. 3.6-4 Relative Viskosität von Al₂O₃ (RCHP) in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Das wesentlich feinskaligere **Aluminiumoxid TM DAR** von Taimei mit einem nur noch halb so großen d₅₀-Wert für die Partikelgröße im Vergleich zum RCHP (0.165 statt 0.335) verhält sich, dispergiert in UPM1, bei kleinen Füllgraden analog zu den anderen Füllstoffen. Dies bedeutet nur eine geringe Viskositätszunahme mit dem Füllgrad (Abb. 3.6-5) und relativen Viskositäten nahe bei 1. Bei hohen Füllgraden, hier 40.3 Vol%, liegen die relativen Viskositäten signifikant über den vergleichbaren Werten beim RCHP-Pulver. Die Viskosität dieses Komposits ließ sich bei 20°C nicht mehr mit dem Kegel-Platte-Viskosimeter bestimmen.

Der Anstieg der relativen Viskosität mit dem Pulverfüllgrad ist bis zu einem Wert von 30 Vol% moderat, ab 35 Vol% ist eine starke Zunahme zu beobachten. Wie erwähnt ließ sich die Viskosität für einen Füllgrad von 40.3 Vol% bei 20°C nicht bestimmen (Abb. 3.6-6). Höhere Füllgrade wie beim RCHP-Pulver konnten auch bei erhöhter Temperatur nicht mehr rheologisch vermessen werden. Im direkten Vergleich mit dem RCHP-Pulver macht sich der ge-

ringere Partikeldurchmesser nur bei den höheren Füllgraden ab 35 Vol% mit einer höheren relativen Viskosität bemerkbar. Die Verwendung von UPM1 limitiert den maximalen Pulverfüllgrad auf ca. 46 Vol% bei den mikro- und submikroskaligen Aluminiumoxiden. Allerdings sind diese Formmassen nur noch eingeschränkt rheologisch charakterisierbar, die Formmassen können z.T. nicht mehr vollständig entgast werden, die Formfüllung der mikrostrukturierten Formeinsätze ist ebenfalls unvollständig.

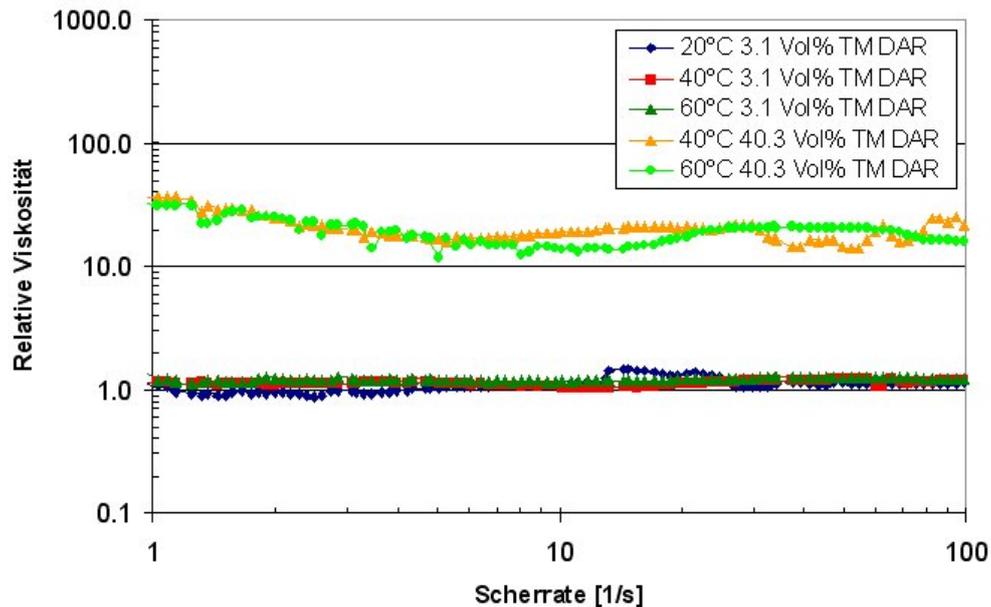


Abb. 3.6-5 Relative Viskosität von Kompositen mit 3.1 bzw. 40.3 Vol% Al_2O_3 (TM DAR) Pulver in UPM1.

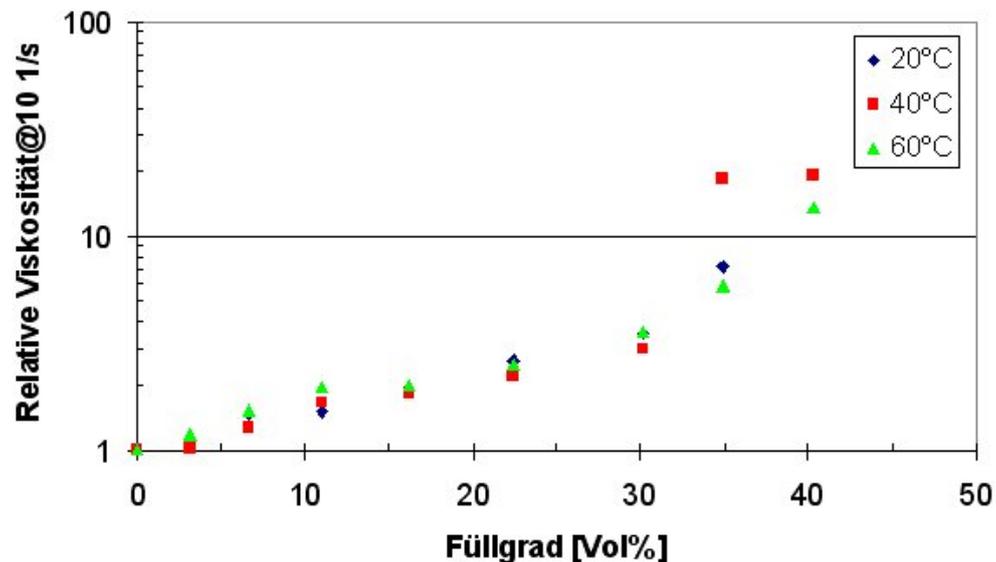


Abb. 3.6-6 Relative Viskosität von Al_2O_3 (TM DAR) in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Die hier untersuchten mikroskaligen Keramikpulver zeigten unterschiedliche maximal mögliche Füllgrade. Die spezifischen Oberflächen variieren von 1.5 (Quarzpulver) bis ca. 15 m^2/g (TM DAR). Die resultierenden Füllgrade in UPM1 reichen von 50.1 Vol% (Quarz) bis 40.3

Vol% (TM DAR), die Ergebnisse korrelieren umgekehrt proportional zur BET-Oberfläche (Tab. 3.6-2).

Tab. 3.6-2 Korrelation von spezifischer Oberflächen mit dem Füllgrad.

Bezeichnung	Spezifische Oberfläche [m ² /g] (Hersteller)	Maximal erreichbarer Pulverfüllgrad in UPM1 [Vol%]
SiO ₂ Dorsilit 405	1.5	50.1
CT3000SG	6-8	46.4
RCHP	7-9	46.4
TM DAR	13.5 –15.5	40.3

Es bestehen zwei grundlegende Möglichkeiten zur Viskositätsabsenkung: Einerseits sollte die Absenkung der Binderviskosität durch Erhöhung des Monomeranteils zu einer Erniedrigung der Kompositviskosität bei gleichem Füllstoffgehalt und damit zu besseren Fließeigenschaften führen. Andererseits kann die Zugabe von Dispergierhilfsmitteln zur Oberflächenmodifizierung (Hydrophobisierung) den gleichen Effekt aufweisen. Beide Ansätze werden im Folgenden beschrieben, auf eine aufwändige Silanisierung der feinskaligen Pulver wurde verzichtet.

3.7 Verdünnungsreihen

Die Verdünnung der Reaktionsharzmischung UPM1 mit dem reaktiven Monomer führt zu einer signifikanten Viskositätsabsenkung im gesamten untersuchten Viskositätsbereich von 1 bis 100 1/s um nahezu eine Dekade pro Verdünnungsstufe. Die Viskositäten der Komposite sollten demzufolge ebenfalls abgesenkt werden, die relativen Viskositäten sollten definitionsgemäß nahezu gleich bleiben. Aufgrund der viel versprechenden Sintereigenschaften wurde das **TM DAR Aluminiumoxidpulver** in den verdünnten Reaktionsharzmischungen UPM2 und UPM3 dispergiert und analog die Viskosität und die relative Viskosität als Funktion des Pulverfüllgrades ermittelt. Die Viskositätskurven für ein niedrig und ein hochgefülltes Komposit sind in Abb. 3.7-1 dargestellt, die relative Viskosität in Abb. 3.7-2.

Die 40.3 Vol%ige Mischung kann ebenfalls nur bei 60°C vermessen werden. Das niedrig gefüllte UPM2-basierte Komposit zeigt ein analoges Fließen wie das UPM1-basierte, nur mit entsprechend niedrigen Viskositätswerten sowie relativen Viskositäten um eins. Auffallend ist die stärkere Schwankung der Werte, die bei der relativen Viskosität zu einem leicht kleineren Wert als eins führen können. Dies könnte auf den höheren Styrolanteil zurückgeführt werden, da der reaktive Verdünner auch bei niedrigen Temperaturen einen gewissen Dampfdruck aufweist, welcher in der reinen Mischung aufgrund des höheren Absolutanteils des Styrols höher ist. Die Fließkurve der hochgefüllten Mischung hat im Scherratenbereich von 2 – 20 1/s ein ausgeprägtes Maximum mit einer Viskositätssteigerung um einen Faktor 10, um dann bei höheren Scherraten wieder strukturviskos auf niedrigere Werte abzufallen. In schwächerer Form ist dieses lokale Maximum bereits mehrfach aufgetreten.

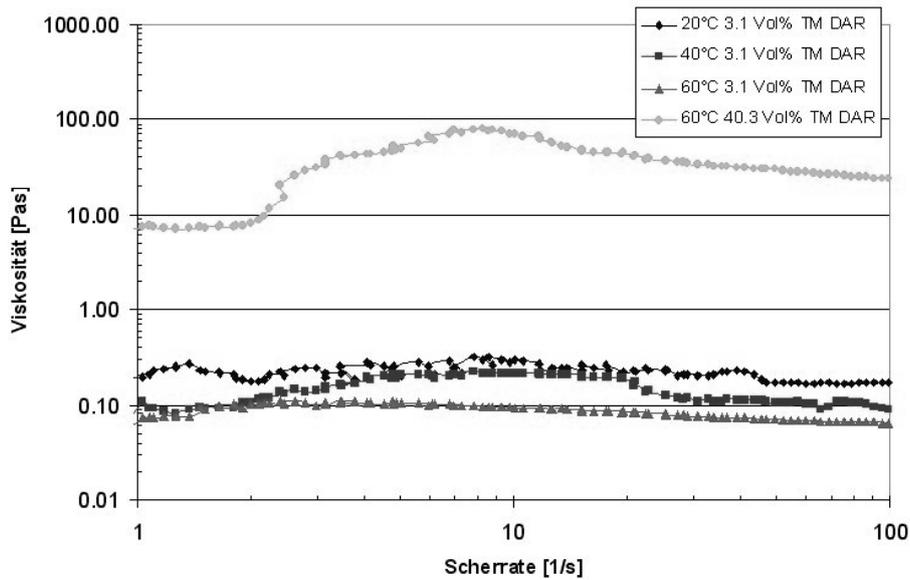


Abb. 3.7-1 Viskositätskurven von Kompositen mit 3.1 bzw. 40.3 Vol% Al_2O_3 (TM DAR) Pulver in UPM2.

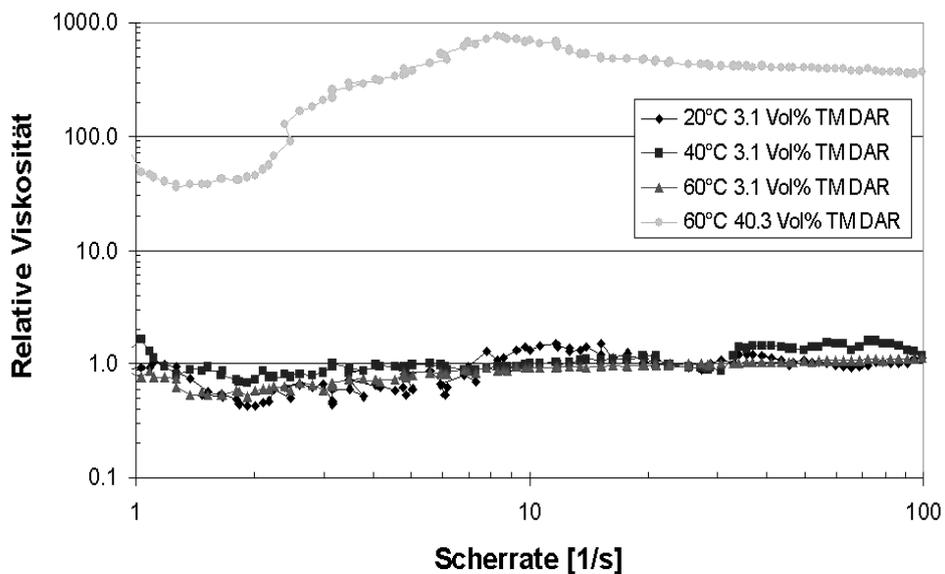


Abb. 3.7-2 Relative Viskosität von Kompositen mit 3.1 bzw. 40.3 Vol% Al_2O_3 (TM DAR) Pulver in UPM2.

Die Änderung der relativen Viskosität mit dem Füllgrad (Abb. 3.7-3) verläuft bei Füllgraden bis 35 Vol% analog zu der entsprechenden UPM1-basierten Mischung (Abb. 3.6-6), die relativen Viskositätswerte stimmen im Rahmen des Messfehlers überein. Bei höheren Füllgraden findet ebenfalls ein signifikanter Viskositätsanstieg statt, der stark überhöhte relative Viskositätswert bei 40.3 Vol% ist auf die bereits beschriebene Anomalie bei 10 1/s zurückzuführen. Die erste Verdünnungsstufe UPM2 ermöglicht somit keinen merklich höheren Füllgrad bzw. eine Viskositätsabsenkung für hochgefüllte Systeme.

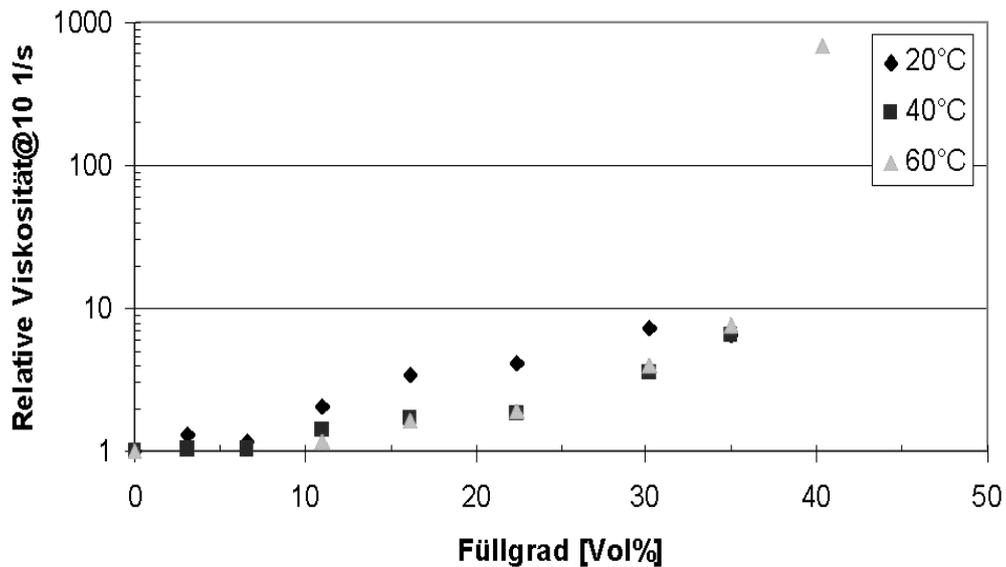


Abb. 3.7-3 Relative Viskosität von Al₂O₃ (TM DAR) in UPM2 als Funktion des Füllgrades.

Die Fließkurven für die nächste Verdünnungsstufe UPM3 sind in Abb. 3.7-4 dargestellt. Das niedrig gefüllte Komposit verhält sich erwartungsgemäß mit einer leicht erhöhten Viskosität bezogen auf die Basismischung UPM3, die starken Schwankungen der Werte bei kleinen Scherraten sind gerätebedingt aufgrund der niedrigen Viskositätswerte. Im Unterschied zu den reaktionsharzreicheren Mischungen UPM1 und UPM2 sind Viskositätsmessungen bei 20 und 40°C möglich.

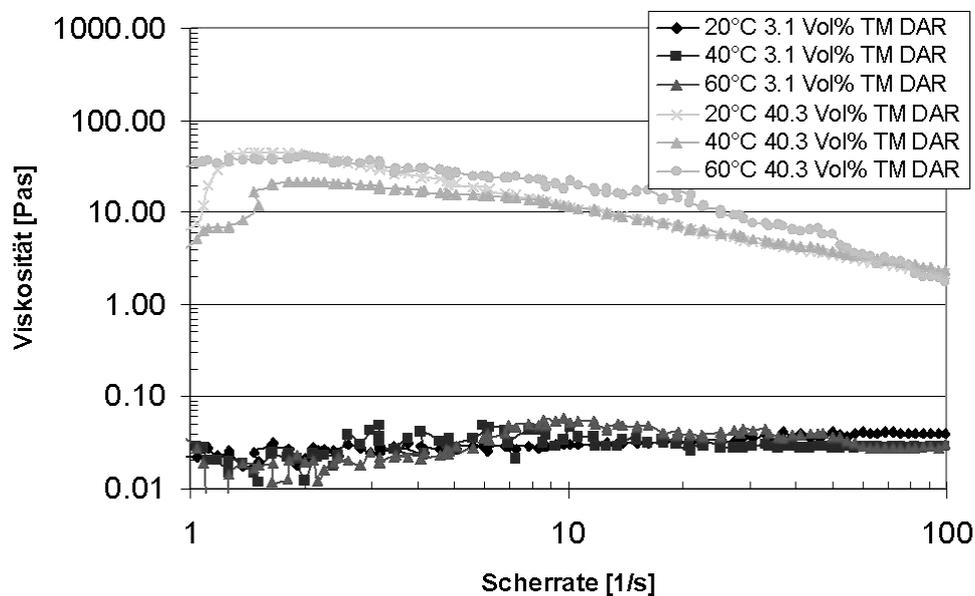


Abb. 3.7-4 Viskositätskurven von Kompositen mit 3.1 bzw. 40.3 Vol% TM DAR Pulver in UPM3.

Die Fließkurven weisen eine ausgeprägte Strukturviskosität bei moderaten Viskositätswerten auf, die Viskosität ist im gesamten untersuchten Scherratenbereich niedriger, Fließanomalien sind im oben erwähnten Scherratenbereich ebenfalls vorhanden, aber schwächer als bei der entsprechenden UPM2-basierten Mischung. Die relativen Viskositäten des niedrig gefüllten

Komposits sind bei kleineren Scherraten (bis 10 1/s) und bei höheren Temperaturen aufgrund des gerätebedingten Fehlers bei kleinen Viskositäten stark streuend, bei größeren Scherraten sind die relativen Viskositäten geringfügig größer eins (Abb. 3.7-5).

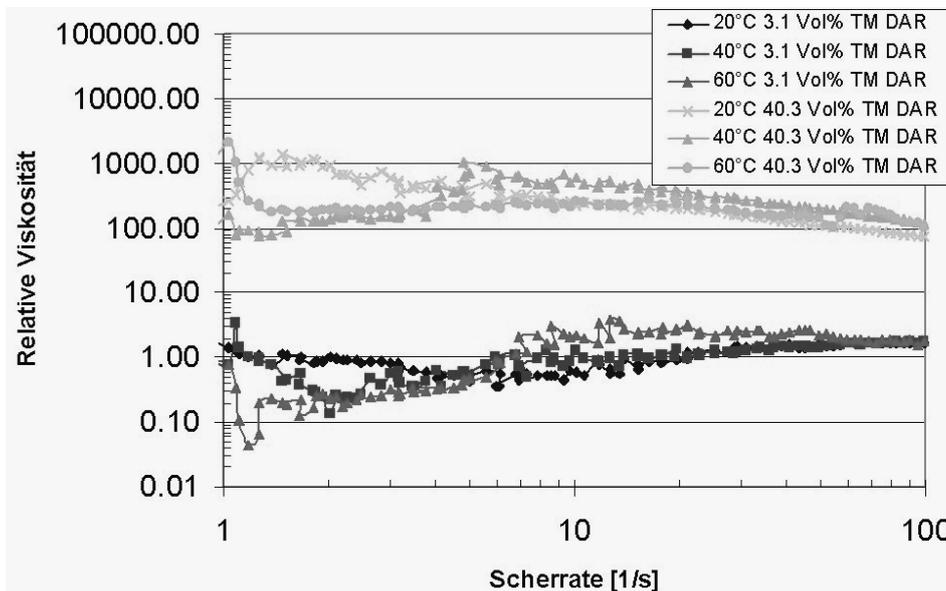


Abb. 3.7-5 Relative Viskosität der Komposite mit 3.1 bzw. 40.3 Vol% TM DAR Pulver in UPM3.

Die Zunahme der relativen Viskosität als Funktion des Füllgrads verläuft bis ca. 30 Vol% ähnlich wie bei den weniger verdünnten Reaktionsharzmischungen, um dann bei höheren Keramikanteilen stark anzusteigen (Abb. 3.7-6). Die relativen Viskositäten bei 40.3 Vol% der UPM2 und UPM3 basierten Mischungen sind vergleichbar, eine Mischung mit 46.4 Vol% konnte ebenfalls vermessen werden, eine weitere signifikante Erhöhung der relativen Viskosität ist beobachtbar. Dieses Komposit mit dem höchsten Füllgrad ist für Abformversuche und zur Herstellung von keramischen Bauteilen von besonderem Interesse (Kap. 4.6).

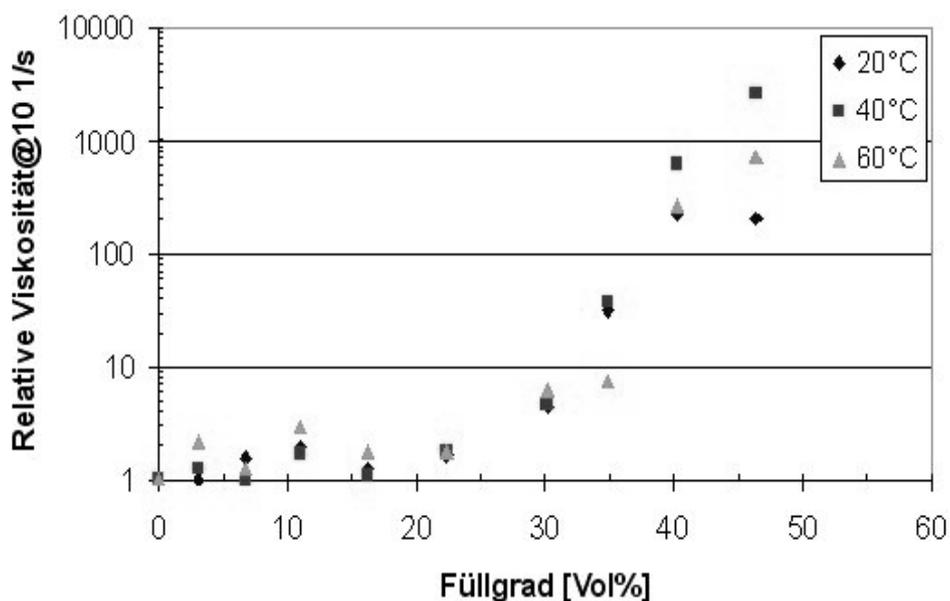


Abb. 3.7-6 Relative Viskosität von Al₂O₃ (TM DAR) in UPM3 als Funktion des Füllgrades.

3.8 Dispergatoreinfluss

Eine Vielzahl an kommerziell erhältlichen Dispergatoren wurden im Hinblick auf ihre Eignung als Fließverbesserer untersucht und bewertet (Anhang 9.4). Als Referenzprobe wurde ein Komposit, bestehend aus 22.4 Vol% Al_2O_3 (CT3000SG) dispergiert in UPM1, bei verschiedenen Temperaturen und Scherraten rheologisch untersucht. Bei höheren Scherraten ist ein nahezu newtonsches Fließen zu beobachten, bei kleineren Scherraten treten für die Polyesterharze typische Abweichungen auf (Abb. 3.8-1). Um die Problematik des Reaktionsharzalters zu berücksichtigen sind in allen Fällen nur die relativen Viskositäten dargestellt.

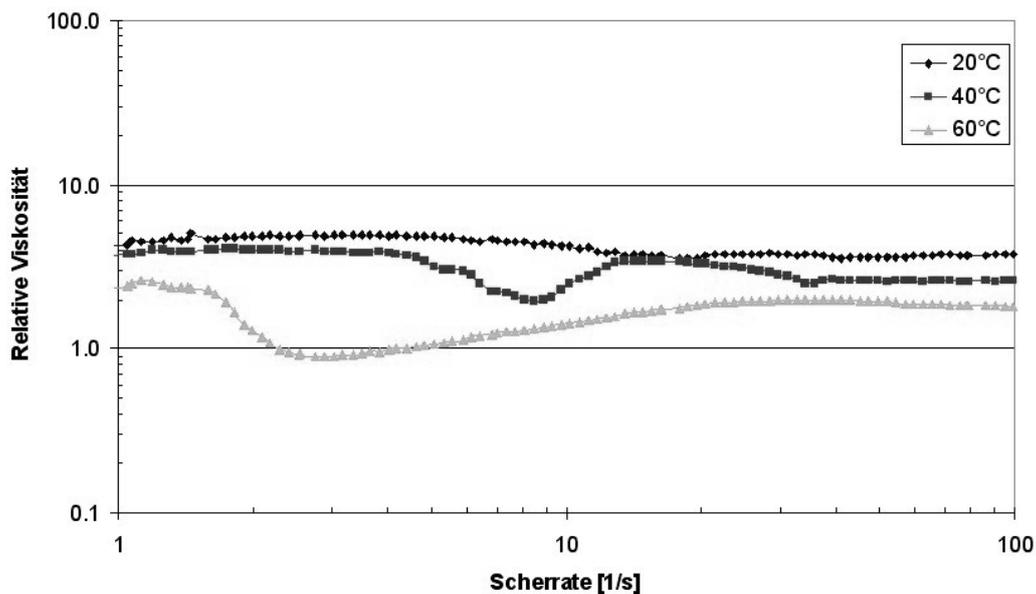


Abb. 3.8-1 Relative Viskosität des Referenzkomposits UPM1/22.4 Gew% Al_2O_3 (CT3000SG).

Die Zugabe des für ungesättigte Polyesterharze empfohlenen Additivs Solplus D520 der Fa. Avecia [Solp2002a] führt zu einer signifikanten Veränderung der Fließkurven (Abb. 3.8-2). Das newtonsche Verhalten schlägt um in ein stark ausgeprägtes strukturviskoses Fließen. Bei höheren Scherraten sind die relativen Viskositäten nahezu gleich (Werte zwischen 2 und 4). Bei kleineren Scherraten, welche beispielsweise beim lichtinduzierten Reaktionsgießen auftreten, ist die Viskosität bis fast um einen Faktor 100 höher.

Interessanterweise verhalten sich die Viskositäten bei gleicher Temperatur, aber unterschiedlichem Additivgehalt, im Kurvenverlauf sehr ähnlich: Die Fließkurven bei 20°C verlaufen nahezu newtonisch, bei 40°C liegt ein Abfallen der Viskosität bei einer Scherrate zwischen 10 und 15 1/s vor, und bei 60°C ist ein Absinken der Viskosität im Scherratenbereich zwischen 2 und 20 1/s zu beobachten. Diese Fließanomalien sind auch beim Referenzkomposit (Abb. 3.8-1) zu erkennen. Die Viskositäten der Mischung mit höherem Additivgehalt liegt in allen Fällen über denen der Mischung mit niedrigerem Additivanteil. Mittels einfachem Gießen hergestellte Bauteile aus dieser Mischung zeigen starke Lufteinschlüsse, welche vom Dispergieren der Mischung herrühren und aufgrund der hohen Viskosität des Komposits

nicht mehr aus dem Material entweichen können. D520 wäre aufgrund der o.g. Fließkurven mit der ausgeprägten Strukturviskosität für das keramische Spritzgießen mit seinen sehr hohen Scherraten interessant.

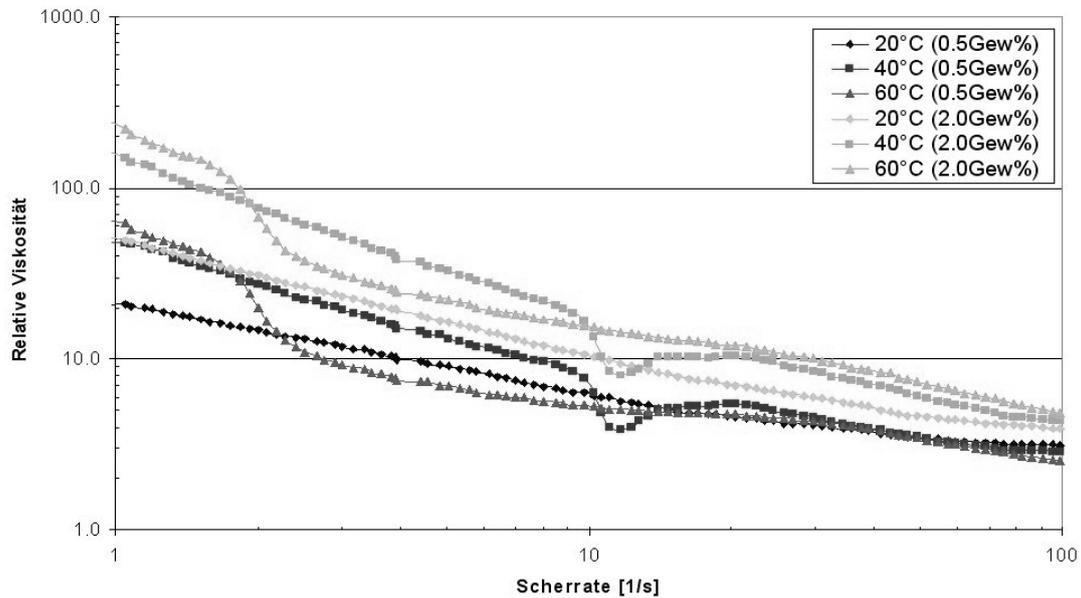


Abb. 3.8-2 Relative Viskosität des Komposits UPM1/22.4 Gew% Al₂O₃ (CT3000SG), dotiert mit D520.

Das ebenfalls von der Fa. AVECIA vertriebene Solplus D510 wird speziell für das Dispergieren von Aluminiumtrihydroxid bzw. Calciumcarbonat in ungesättigten Polyesterharzen angeboten [Solp2001, Solp2002a]. Besonders bei kleinen Scherraten soll eine starke Viskositätsabsenkung erzielt werden können. Die gemessenen Fließkurven für zwei verschiedene Additivkonzentrationen können die Herstellerangaben bestätigen (Abb. 3.8-3), die Kurvenverläufe ähneln sehr stark den Fließkurven des additivfreien Komposits (Abb. 3.8-1), die signifikante Viskositätssteigerung bei kleinen Scherraten ist verschwunden.

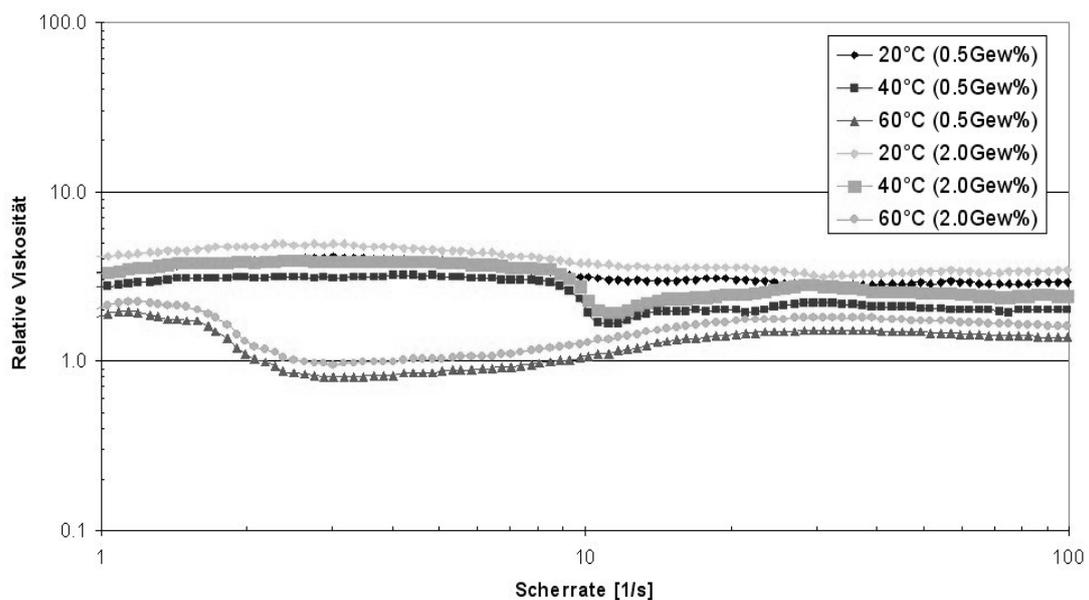


Abb. 3.8-3 Relative Viskosität des Komposits UPM1/22.4 Gew% Al₂O₃ (CT3000SG), dotiert mit D510.

Gemäß Herstellerangaben ist eine Additivzugabe von 1 Gew% bezogen auf den Keramikanteil in Gew% optimal, die hier verwendeten 22.4 Vol% Al₂O₃ entsprechen 50 Gew%, so dass die hier verwendeten 0.5 Gew% D510 angepasst sind. Laut Hersteller spielen Partikelgröße und BET-Oberfläche nur eine untergeordnete Rolle [Solp2001]. Die Zugabe von 2% D510 führt, wie bei D520 auch, zu einem leichten Anstieg der Viskosität.

Die relativen Viskositäten sind bei Scherraten von 1, 10 und 100 1/s für eine D510-Konzentration von 0.5 Gew% am niedrigsten, im Vergleich zur Mischung ohne Additivzugabe konnte die Viskosität stark abgesenkt werden (Tab. 3.8-1). Die Viskositätsabsenkung gerade im für das Reaktionsgießen wichtigen unteren Scherratenbereich macht D510 interessant für die Verwendung in hochgefüllten Reaktionsharzkompositen. Das stark unterschiedliche Verhalten der beiden Avecia Produkte D510 und D520 lässt sich leider nicht direkt mit der chemischen Struktur der Additive korrelieren, da der Hersteller keinerlei Angaben über die Art und Zusammensetzung der Dispergierhilfsmittel macht. Neben Avecia D510 weisen die Additive Morflex TEC und Byk W995 die größten Viskositätsabsenkungen bei allen untersuchten Scherraten und Temperaturen auf, die Ergebnisse sind in Tab. 3.8-1 zusammengestellt. Der optimale Dispergatoranteil beträgt bei D510 1 Gew%, bei W995 2-4 Gew% und bei TEC 2 Gew% bezogen auf den CT3000SG-Anteil.

Tab. 3.8-1 Vergleich der maximalen prozentualen Absenkung der relativen Viskositäten durch D510, W995 und Morflex TEC Zugabe der CT3000SG-basierten Komposite.

Scherrate	Absenkung der relativen Viskositäten [%]								
	@1 [1/s]			@10 [1/s]			@100 [1/s]		
Additiv	D510	W995	TEC	D510	W995	TEC	D510	W995	TEC
20°C	21	19	11	26	27	12	27	26	27
40°C	26	29	64	31	-	28	23	25	36
60°C	22	12	77	26	20	55	23	27	64

Die Abformung der Komposite, bestehend aus Aluminiumoxid und ungesättigtem Polyester hat gezeigt, dass die sehr guten Sintereigenschaften des TM DAR Aluminiumoxids zu sehr hohen theoretischen Dichten führen. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen zum Einfluss der o.g. Dispergatoren auf **UPM1-TM DAR-Komposite** ausgedehnt. Dabei wurden nur die Dispergatoren Avecia D510, BYK W995 und Morflex TEC untersucht. Als Referenzmischung diente ein Komposit, bestehend aus 22.4 Vol% Al₂O₃ (TM DAR), dispergiert in UPM1. Die Absenkung der Viskosität ist bei D510 und W995 im Vergleich zu den mit CT3000SG-basierten Kompositen nicht so stark, allerdings sind die mittleren Viskositätsabsenkungen von 14% (D510) und 11% (W995) immer noch merklich (Tab. 3.8-2). Die optimale Additivkonzentration beträgt bei D510 1 Gew% bezogen auf den Keramikanteil, bei W995 2-4 Gew%. Das Morflex TEC zeigt zum Teil keine oder nur eine schwache Absenkung der Viskosität. Bei ausschließlicher Berücksichtigung der Scherraten und Temperaturen mit Vis-

kositätsabsenkung ergibt sich eine mittlere Reduzierung um 8%. Für TM DAR-basierte Komposite sind daher nur noch D510 und W995 als geeignete Dispergatoren von Interesse.

Tab. 3.8-2 Vergleich der maximalen prozentualen Absenkung der relativen Viskositäten durch D510, W995 und Morflex TEC Zugabe der TM DAR-basierten Komposite.

Scherrate	Absenkung der relativen Viskositäten [%]								
	@1 [1/s]			@10 [1/s]			@100 [1/s]		
Additiv	D510	W995	TEC	D510	W995	TEC	D510	W995	TEC
20°C	11	20	13	4	14	7	2	14	8
40°C	9	9	6	28	5	10	7	12	-
60°C	21	5	-	24	11	1	21	5	-

3.9 Nanoskalige Keramiken - Partikelgröße & spezifische Oberfläche

Die von den Herstellern angegebenen Primärpartikelgrößen sowie die für die Herstellung von Formmassen wichtige spezifische Oberfläche weicht in den meisten Fällen signifikant von den gemessenen Werten ab (Tab. 3.9-1). Abb. 3.9-1 zeigt für die kommerziell erhältlichen nanoskaligen Keramiken ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nanotek}$, ZrO_2 , hydrophiles und hydrophobes TiO_2 (P25 bzw. T805)) die kumulative Partikelgrößenverteilung. Besonders die Aerosile sowie das Zirkonoxid neigen unter den gewählten Messbedingungen zu einer ausgeprägten Agglomeratbildung, wogegen die Titanoxide einen merklichen Partikelanteil unter 100 nm aufweisen. Auffällig ist auch, dass die beiden Aluminiumoxide, obwohl die spezifischen Oberflächen sich um einen Faktor drei unterscheiden, eine nahezu identische Partikelgrößenverteilung aufweisen.

Tab. 3.9-1 Gemessene spezifische Oberflächen und Partikelgrößen.

Bezeichnung	Hersteller	Gemessene BET-Oberfläche [m^2/g]	Gemessene Partikelgrößen		
			d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
SiO_2 Aerosil 200	Degussa	189 [Lebl2002]	-	-	-
SiO_2 Aerosil R7200	Degussa	141	8	11	15
SiO_2 Aerosil R8200	Degussa	142	7	11	15
SiO_2 NANO	FZKa/IMFIII	391	12	18	24
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	Degussa	107	0.125	0.155	0.205
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nanotek}$	Nanophase	34	0.125	0.155	0.192
TiO_2 P25	Degussa	50	0.093	0.120	0.450
TiO_2 T805	Degussa	37	0.085	0.791	1.600
ZrO_2	Degussa	64	0.148	2.423	6.760

Eine direkte Visualisierung der Partikelgrößen ist nur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder, mit weitaus geringerem experimentellem Aufwand, mittels eines Rasterkraftmikroskops (AFM) realisierbar. Unter Verwendung der Rasterkraftmikroskopie (Fa. LOT Darmstadt) konnte die Oberflächentopologie einer planaren Oberfläche, welche mit Aluminiumoxid-C Pulver bedeckt ist, dargestellt werden. Abb. 3.9-2, links, zeigt eine dreidimensiona-

le Darstellung der pulverbedeckten Oberfläche, auf der rechten Seite ist die Auswertung einer Höhenlinie dargestellt.

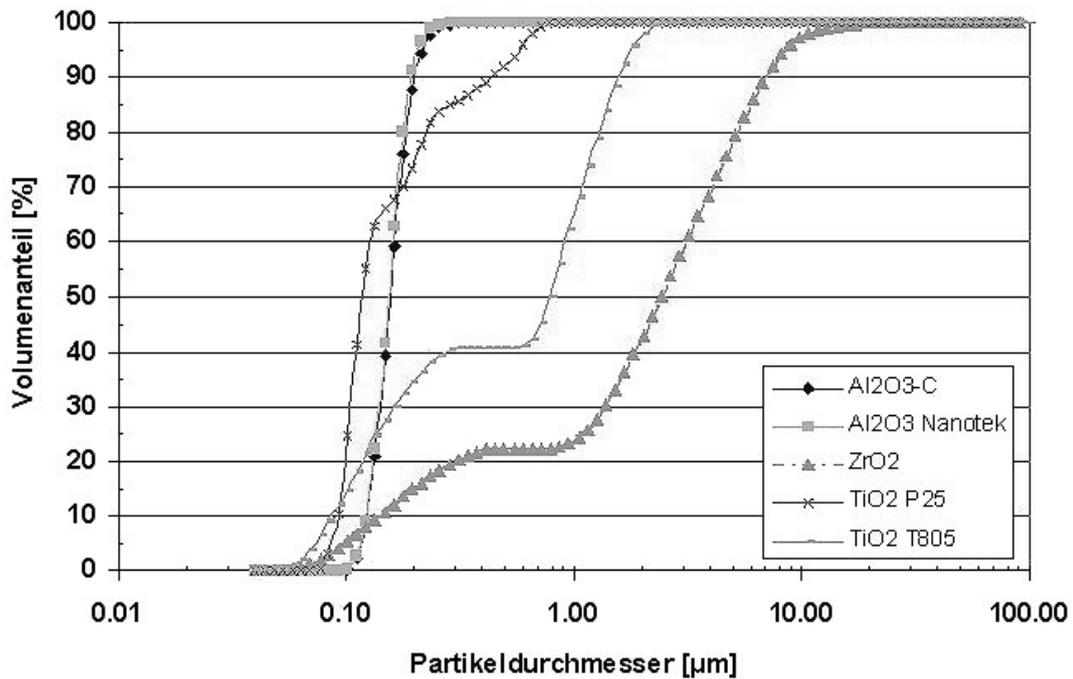


Abb. 3.9-1 Kumulative Partikelgrößenverteilung.

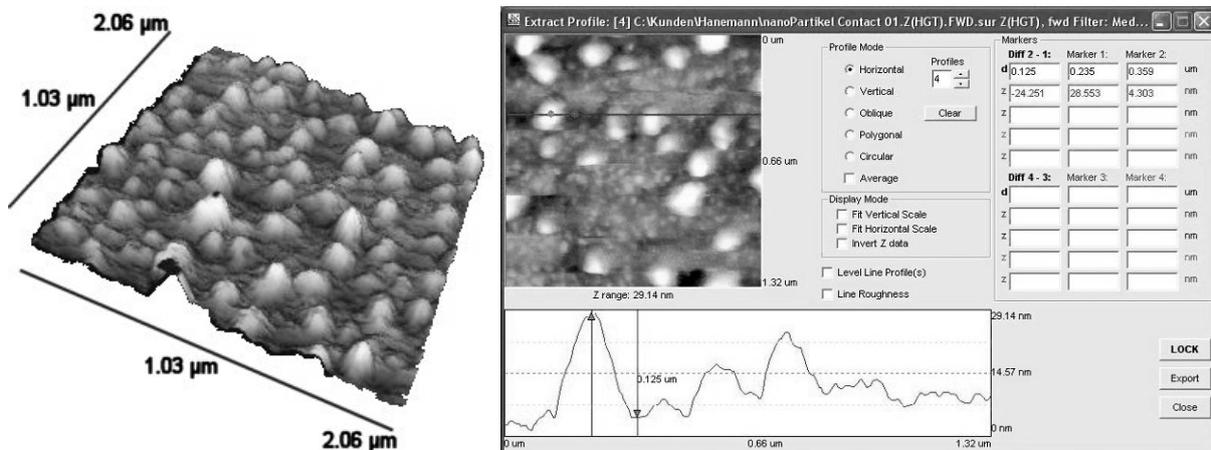


Abb. 3.9-2 AFM-Aufnahmen von Aluminiumoxid-C Pulver.

Neben Partikeln unterschiedlicher Größe bis in den μm-Bereich hinein lässt sich ein Partikel-durchmesser von ca. 24 nm erkennen (Auslenkung der Kurve in den z-Bereich), dieser Wert entspricht ungefähr dem Herstellerwert für die Primärpartikel. Dieser Wert konnte auch mittels einer Partikelgrößenanalyse (Photonenkorrelation) von Aluminiumoxid-C in Styrol ermittelt werden [Hane2003].

3.10 Ungesättigte Polyester-Nanopulver-Komposite

Aufgrund der sehr großen spezifischen Oberfläche ist es nicht zu erwarten, dass auch nur annähernd hohe Füllgrade wie bei den mikro- und submikroskaligen Pulvern erzielt werden können. Bereits geringste Füllgrade führen zu einer signifikanten Anhebung der Viskosität, hier dargestellt am Beispiel **Aerosil 200**, dispergiert in UPM1 (Abb. 3.10-1).

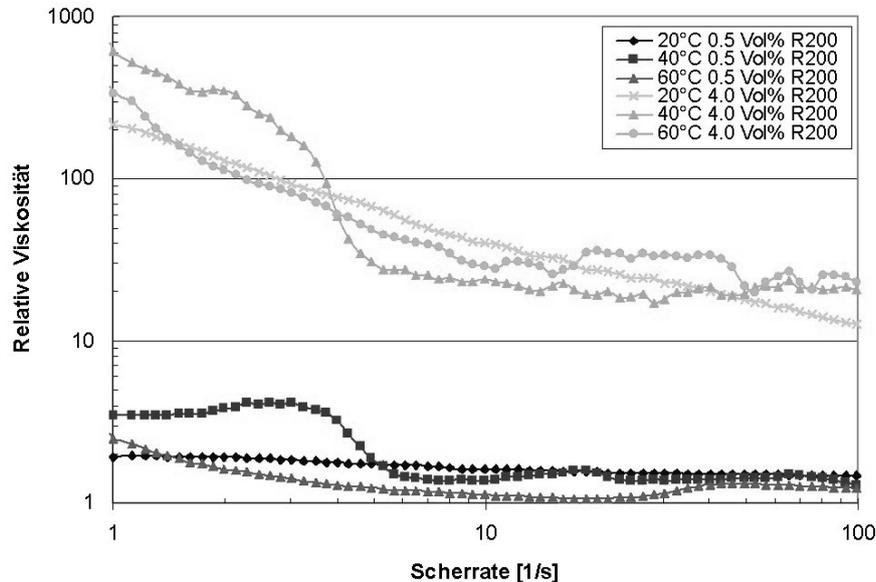


Abb. 3.10-1 Relative Viskosität von Kompositen mit 0.5 bzw. 4.0 Vol% Aerosil 200 Pulver in UPM1.

Die Fließanomalien bei 40°C sind bereits bei einem Füllgrad von 0.5 Vol% stark ausgeprägt, die relative Viskosität, gemessen bei 20 und 40°C ist weitestgehend newtonisch. Das Komposit mit einer Aerosilkonzentration von 4.0 Vol% zeigt eine stark ausgeprägte Strukturviskosität, höhere Füllgrade konnten nicht realisiert werden.

Die Hydrophobisierung der Aerosiloberfläche sollte höhere Pulverfüllgrade ermöglichen. Die Fließkurven des hexamethyldisilazanoberflächenmodifizierten Aerosils **R8200**, dispergiert in UPM1, zeigen nur eine schwächer ausgeprägte Strukturviskosität, die Viskositätswerte sind gerade bei niedrigen Scherraten bis zu zwei Dekaden niedriger, außerdem lassen sich signifikant höhere Füllgrade bis 8.3 Vol% erzielen (Abb. 3.10-2). Die relative Viskosität nimmt bei einer Scherrate von 10 1/s mit zunehmendem Füllgrad auch bei logarithmischer Darstellung moderat zu (Abb. 3.10-3).

Das ebenfalls über das Flammenpyrolyseverfahren hergestellte nanoskalige, hydrophile **Aluminiumoxid-C** weist eine deutlich geringere spezifische Oberfläche als die Aerosile auf, die Partikelagglomerate sind um zwei Dekaden kleiner (Tab. 3.9-1). Es lassen sich Komposite mit einem Füllgrad bis 8.1 Vol% herstellen, allerdings sind die Fließkurven des hochgefüllten Komposits sehr uneinheitlich (Abb. 3.10-4).

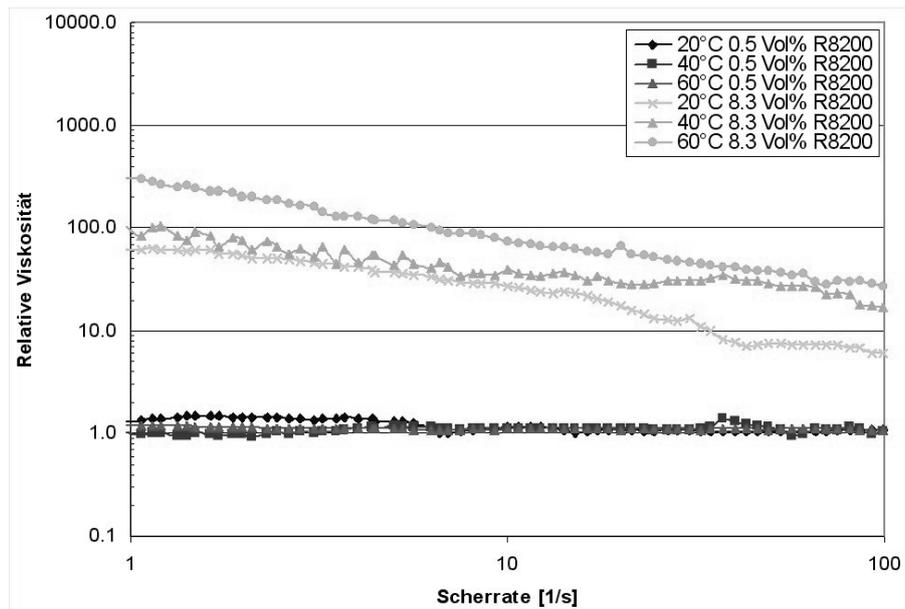


Abb. 3.10-2 Relative Viskosität von Kompositen mit 0.5 bzw. 8.3 Vol% Aerosil R8200 Pulver in UPM1.

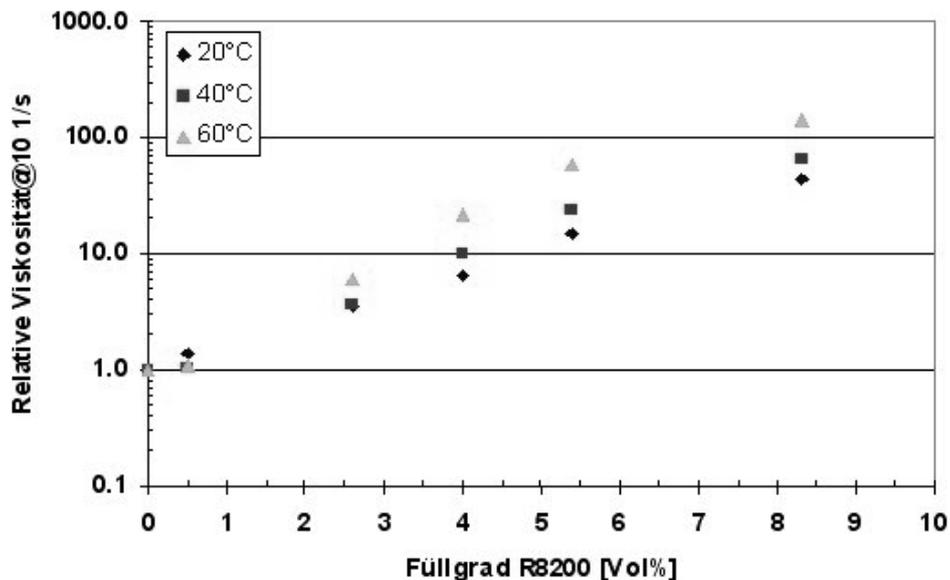


Abb. 3.10-3 Relative Viskosität von R8200 Pulver in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Die Fließkurven des niedrig gefüllten Kompositen sind, mit Ausnahme der Fließanomalie bei 40°C und im Scherratenbereich bis 10 1/s, nahezu newtonisch. Vom grundsätzlichen Verlauf liegt beim hochgefüllten Komposit ein strukturviskoses Verhalten vor, die Werte liegen im Vergleich zum Aerosil R8200 leicht höher. Der relative Viskositätsanstieg mit steigendem Füllgrad ist bis 6 Vol% moderat und nimmt dann um mehr als eine Zehnerpotenz stark zu (Abb. 3.10-5).

In der Literatur finden sich nur wenig Angaben zu der Rheologie von ungesättigten Polyesterharzen-Nanopartikel-Kompositen. Am gründlichsten untersucht sind schichtsilikathaltige Komposite, dispergiert in Polymerschmelzen. Lee et al. beschreiben das Fließverhalten von Schmelzen, bestehend aus aliphatischen Polyestern und unterschiedlichen Schichtsilikatan-

teilen. Mit steigendem Keramikanteil steigt erwartungsgemäß die Viskosität, welche mit steigender Temperatur (im Bereich von 120-180°C) leicht absinkt [Lee2002].

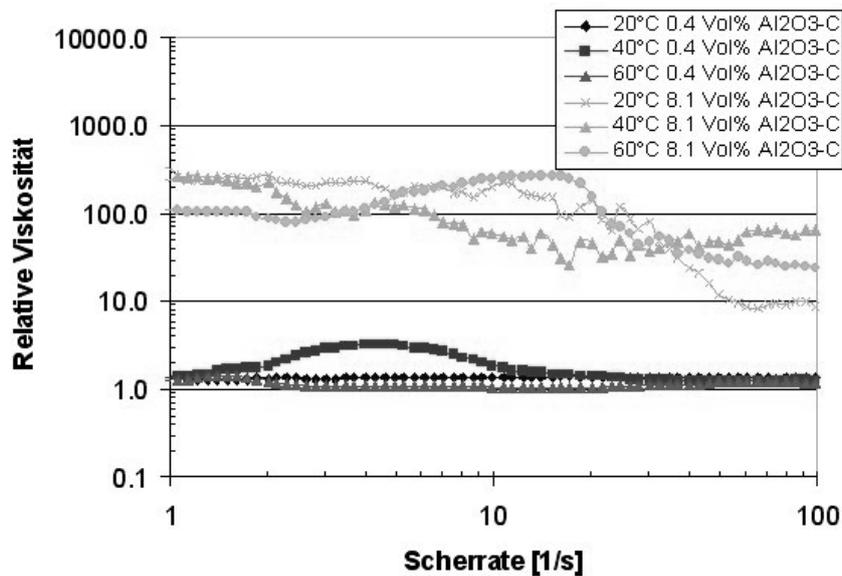


Abb. 3.10-4 Relative Viskosität von Kompositen mit 0.4 bzw. 8.1 Vol% Al₂O₃-C-Pulver in UPM1.

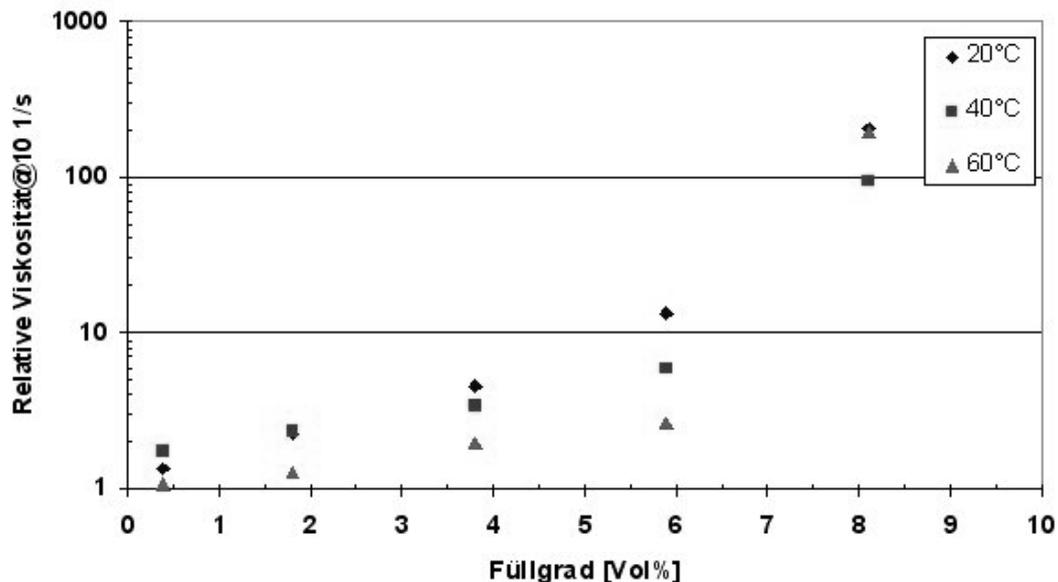


Abb. 3.10-5 Relative Viskosität von Al₂O₃-C-Pulver in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Das von der Fa. Nanophase hergestellte **Aluminiumoxid Nanotek** weist eine spezifische Oberfläche von 34 m²/g und eine mittlere Primärpartikelgröße von 38 nm auf. Diese Werte unterscheiden sich signifikant von Aluminiumoxid-C: die spezifische Oberfläche ist weniger als ein Drittel so groß, die Primärpartikelgröße allerdings um einen Faktor drei größer (Tab. 3.3-2). Es ist daher zu erwarten, dass höhere Füllgrade zu erreichen sind. Der Viskositätsverlauf für niedrige Füllgrade ist über den gesamten Messbereich newtonisch, die relativen Viskositäten liegen leicht über dem Referenzwert von eins. Die Fließkurven für die höchste Konzentration – hier 23.4 Vol% - zeigen bei allen untersuchten Temperaturen eine ausge-

prägte Strukturviskosität mit relativen Viskositäten bei kleinen Scherraten bis zu Werten zwischen 100 und 1000 je nach Temperatur, um dann bei 100 1/s um jeweils einen Faktor 10 abzufallen. Die Abhängigkeit der Zunahme der relativen Viskosität vom Pulverfüllgrad ist bis zu einem Keramikanteil von 23.4 Vol% bei einfach logarithmischer Darstellung nahezu linear (Abb. 3.10-6).

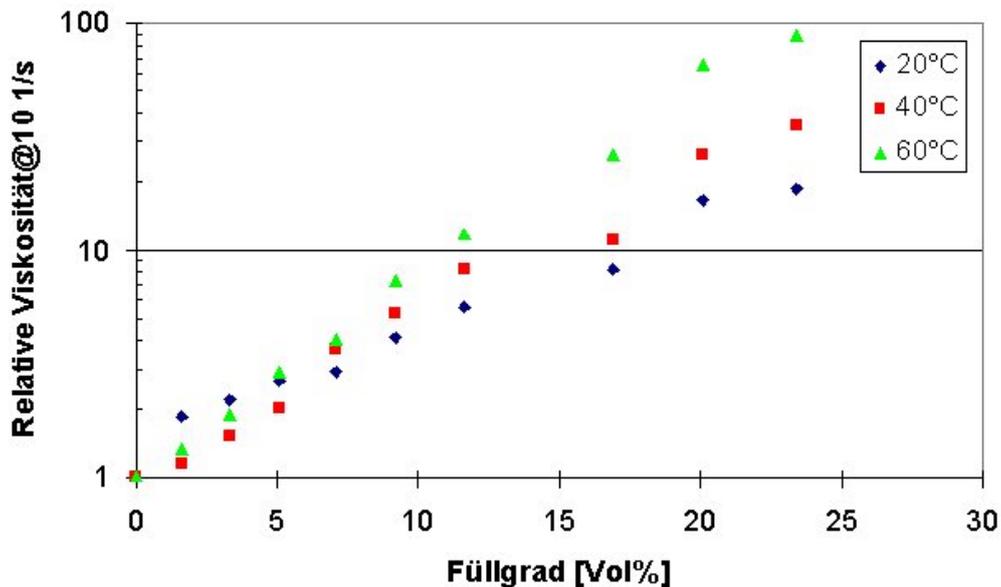


Abb. 3.10-6 Relative Viskosität von Al₂O₃ Nanotek Pulver in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Die spezifischen Oberflächen der **Titandioxide P25** (hydrophil) und **T805** (hydrophob) sind mit Werten von 50 und 37 m²/g im Unterschied zu den Aerosilen und dem Aluminiumoxid-C erheblich kleiner. Die Primärpartikelgrößen sind gemäß Herstellerangaben in der gleichen Größenordnung wie bei den o.g. Aerosilen. Allerdings sind die gemessenen Partikelgrößenverteilungen stark unterschiedlich (Abb. 3.9-1, Tab. 3.9-1). Das P25 weist einen signifikant größeren Feinanteil auf als das hydrophobe T805, letzteres zeigt eine starke Agglomeration bis zu Partikelgrößen von größer 1 µm. Die kleinere spezifische Oberfläche der Titandioxide ermöglicht höhere Pulvergrade in UPM1. Die Fließkurven bei niedrigen P25-Füllgraden verlaufen newtonisch bei relativen Viskositäten um eins, d.h. ohne merklichen Viskositätsanstieg. Eine stark ausgeprägte Strukturviskosität ist bei den hochgefüllten Kompositen (11.6 Vol%) zu beobachten, der relative Viskositätsabfall beträgt im Scherratenbereich von 1 bis 100 1/s bei den höheren Messtemperaturen bis zu zwei Größenordnungen. Die Fließkurven verlaufen im Unterschied zu den entsprechenden Al₂O₃-C hochgefüllten Kompositen stetig, was auf eine bessere Dispergierung und geringere Verhakung von Partikeln schließen lässt. Der Anstieg der relativen Viskosität bei einer Scherrate von 10 1/s ist bis zu einem Füllgrad von ca. 5 Vol% moderat, um bei noch höherem Keramikanteil stärker anzusteigen (Abb. 3.10-7). Im Vergleich zu den anderen nanoskaligen Materialien von Degussa sind die relativen Viskositäten gering, dies ist auf die relativ geringe spezifische Oberfläche zurückzuführen.

ren. Höhere Füllgrade lassen sich aber nur durch die Verwendung des weniger stark de-sagglomerierend wirkenden Turbinenrührers erzielen.

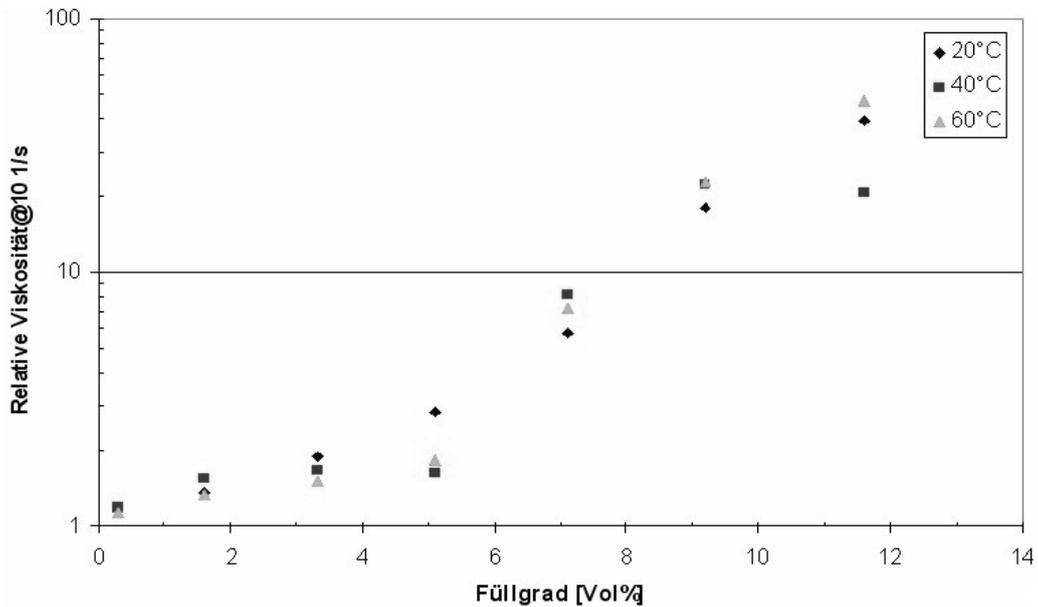


Abb. 3.10-7 Relative Viskosität von TiO₂ P25-Pulver in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Das hydrophobe Titandioxid T805 zeigt bei höheren Füllgraden und allen gemessenen Temperaturen ein stärker ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten als das hydrophile P25, die relativen Viskositäten bei kleinen Scherraten sind nahezu um eine Dekade höher, bei hohen Scherraten (100 1/s) sind sie identisch. Die Fließanomalie bei 40°C und kleinen Füllgraden im Scherratenbereich von 2 bis 10 1/s ist stärker ausgeprägt als bei P25, ansonsten ist das Fließverhalten ebenfalls newtonisch. Die relative Viskosität nimmt mit steigendem Füllgrad und einer Scherrate von 10 1/s signifikant zu, die stark streuenden Werte bei einem Füllgrad von 11.6 Vol% sind auf Luftblasen im Komposit zurückzuführen (Abb. 3.10-8).

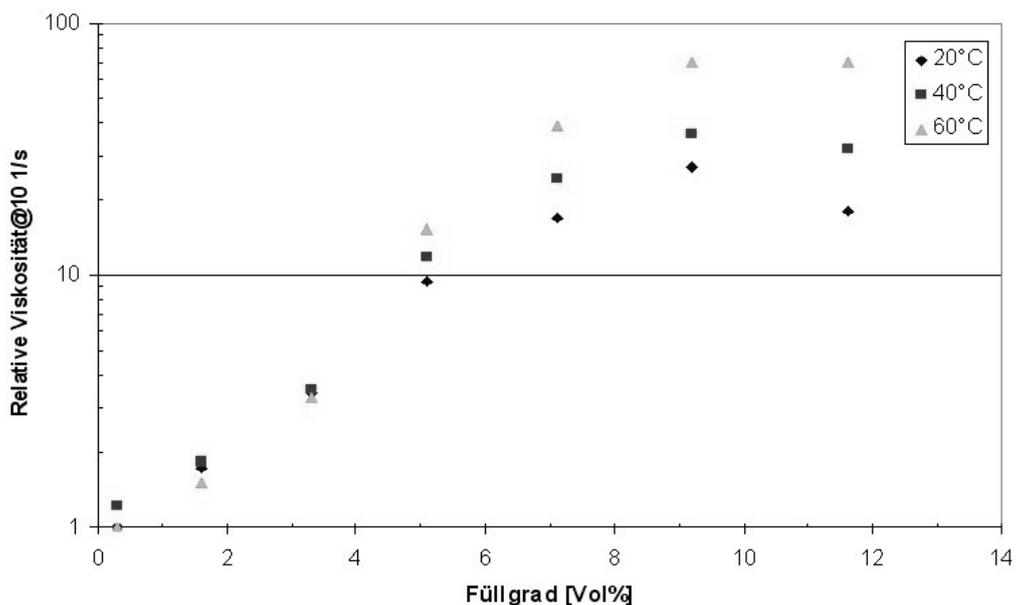


Abb. 3.10-8 Relative Viskosität von TiO₂ T805-Pulver in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Das nanoskalige **Zirkondioxid** verhält sich ähnlich wie die anderen untersuchten Materialien. Die gemessene spezifische Partikeloberfläche ist mit $64 \text{ m}^2/\text{g}$ relativ gering, die Partikelgrößenverteilung sehr breit mit einem d_{50} -Wert von $2.4 \mu\text{m}$ und einem geringen nanoskaligen Anteil (Abb. 3.9-1). Es waren daher auch Füllgrade im Bereich von ca. 10 Vol% zu erwarten, realisiert werden konnten 11.1 Vol%, allerdings konnte dieses Komposit nur bei den höheren Temperaturen rheologisch charakterisiert werden. Die Fließkurven zeigen eine ausgeprägte Strukturviskosität, bei hohen Scherraten liegen die relativen Viskositäten bei einem Wert von ca. 10. Der Anstieg der relativen Viskosität mit dem Füllgrad (Abb. 3.10-9) bei einer Scherrate von 10 1/s verläuft bis zu einem Wert von 9 Vol% bei einfach logarithmischer Darstellung nahezu linear, um dann mit der höchsten Füllstoffkonzentration von 11.1 Vol% stärker anzusteigen.

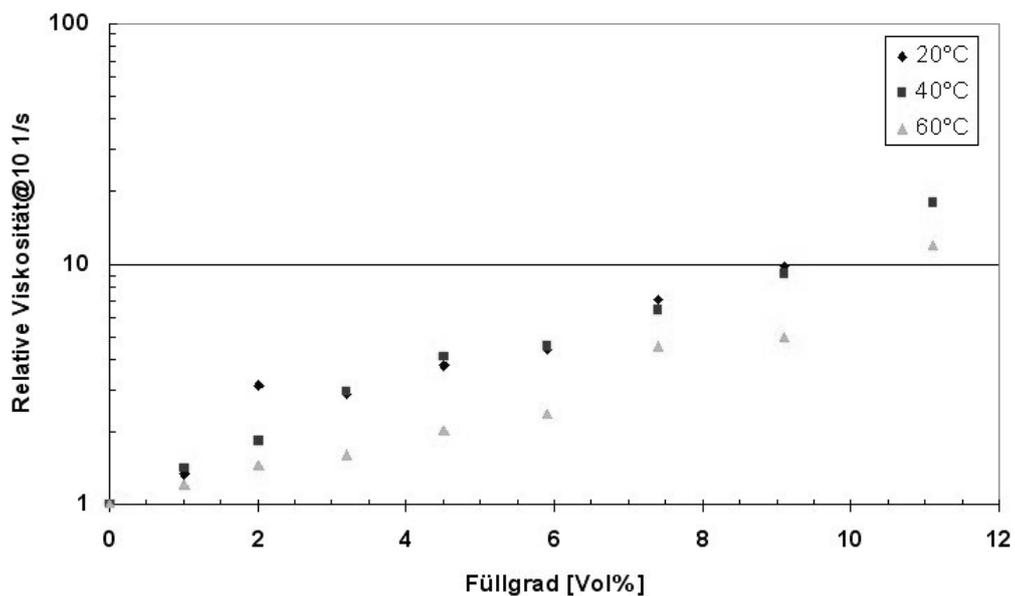


Abb. 3.10-9 Relative Viskosität von nanoskaligem ZrO_2 Pulver in UPM1 als Funktion des Füllgrades.

Die maximal erreichbaren Füllgrade der hier untersuchten nanoskaligen Keramiken im polyesterbasierten Reaktionsharz UPM1 sind signifikant unterschiedlich. Eine Korrelation der Partikelgrößen mit dem Füllgrad erscheint wenig sinnvoll, da zum einen je nach Probenpräparation die ermittelten Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen variieren und zum anderen die Partikelgrößenbestimmung in polaren Medien wie Wasser durchgeführt werden und damit nur bedingt auf die Verhältnisse in unpolaren Reaktionsharzen übertragen werden können. Erfolgversprechender ist der Ansatz, den maximalen Füllgrad mit der spezifischen Oberfläche, gemessen über eine Adsorptions-Desorptions-Analyse (BET-Verfahren), zu korrelieren, da diese direkt am trockenen Pulver durchgeführt wird. Die Ergebnisse in Tab. 3.10-1 zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und dem maximalen Füllgrad: Bei gleicher polymerer Matrix steigt der Füllgrad mit kleiner werdender Oberfläche,

dieser Zusammenhang wird auch bei den untersuchten mikroskaligen Pulvern beobachtet (Tab. 3.6-2).

Tab. 3.10-1 Korrelation von spezifischer Oberfläche und Partikelgröße mit dem Füllgrad.

Bezeichnung	Gemessene Partikelgrößen d_{50} [μm]	Gemessene BET Oberfläche [m^2/g]	Max. gemessener Pulverfüllgrad in UPM1 [Vol%]
Aerosil 200	-	189 [Lebl2002]	4.0
Aerosil R7200	11	141	5.4
Aerosil R8200	11	142	8.3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	0.155	107	8.1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nanotek}$	0.155	34	23.4
TiO_2 P25	0.120	50	11.6
TiO_2 T805	0.791	37	11.6
ZrO_2	2.423	64	11.1

3.11 Plexit55-basierte Reaktionsharz-Nanopulver-Komposite

Im Fall der Plexit55 basierten Reaktionsharze wurde aufgrund der höheren Viskosität des Ausgangsharzes Plexit M1 für die rheologischen Untersuchungen an den mit Nanopulvern gefüllten Kompositen die erste Verdünnungsstufe M2 (80% Plexit55, 20% MMA) gewählt. Die Viskositäten dieser Reaktionsharzmischung liegen leicht unterhalb der unverdünnten UPM1 Mischung. Wie bereits erwähnt können die plexitbasierten Mischungen aufgrund des hohen Partialdruckes von MMA bereits bei Raumtemperatur nicht mit dem Kegel-Platte-Viskosimeter, sondern nur mit einem Brookfield-Viskosimeter charakterisiert werden. Der Scherratenbereich ist bei dieser Methode bis zu einem maximalen Wert von 21 1/s limitiert. Das Fließverhalten der MMA/PMMA-basierten Komposite ist grundsätzlich mit dem unter Kap. 3.10 diskutierten ungesättigten polyesterbasierten Systemen vergleichbar. Exemplarisch sind im Folgenden die relativen Viskositäten als Funktion der Scherrate, der Temperatur und des Füllgrades der Komposite, welche das Aerosil R8200 bzw. das nanoskaligen Aluminiumoxid-C enthalten, aufgeführt. Das Fließverhalten von **R8200**-haltigen Mischungen ist in Abb. 3.11-1 dargestellt, die höher gefüllte Mischung zeigt eine ausgeprägte Strukturviskosität. Die relative Viskosität liegt bei gleicher Scherrate (10 1/s) und gleichem R8200-Gehalt (5.4 Vol%) um einen Faktor zwei unterhalb des vergleichbaren UPM1 basierten Komposit (Abb. 3.10-3 und 3.11-1). Die Hydrophobisierung der Oberfläche scheint eine bessere Ankopplung an die MMA/PMMA-Matrix zu ermöglichen.

Ein komplett anderes Verhalten ist bei den mit **Aluminiumoxid-C** gefüllten Plexit M2 Mischungen zu beobachten. Bereits geringe Füllgrade von 0.2 Vol% führen zu einem leicht strukturviskosen Fließen, welches bei 2.7 Vol% Aluminiumoxid-C sehr stark ausgeprägt ist, die relativen Viskositäten liegen im Vergleich zur entsprechenden polyesterbasierten Mischung um einen Faktor von nahezu 20 höher (Abb. 3.11-2). Die Zunahme der relativen Viskosität mit dem Füllgrad ist entsprechend signifikant steiler als beim o.g. Vergleichskomposit

(Abb. 3.11-3 und 3.10-4). Bereits Füllgrade von nur 2.7 Vol% führen zu relativen Viskositäten bis zu 100@10 1/s.

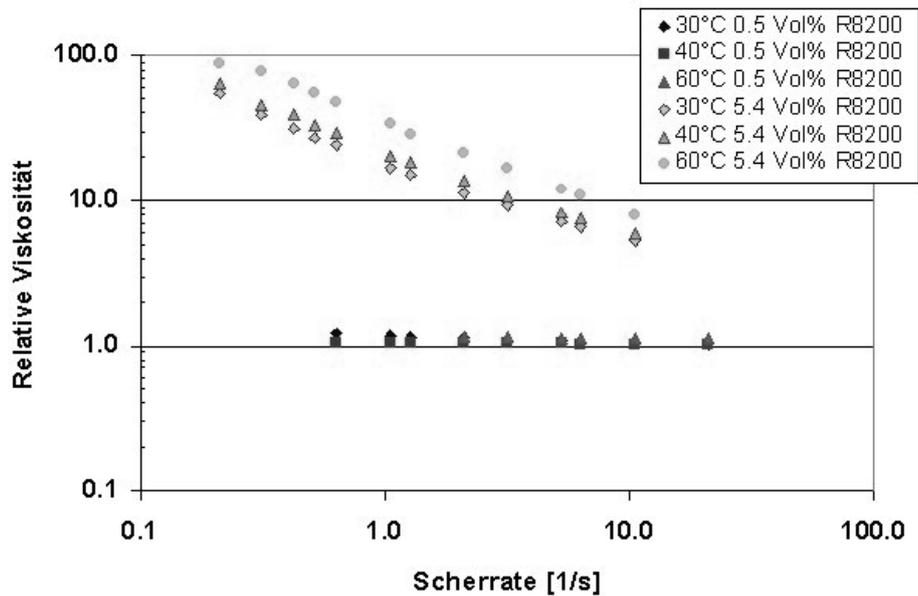


Abb. 3.11-1 Relative Viskosität von Kompositen mit 0.5 bzw. 5.4 Vol% Aerosil R8200 Pulver in Plexit M2.

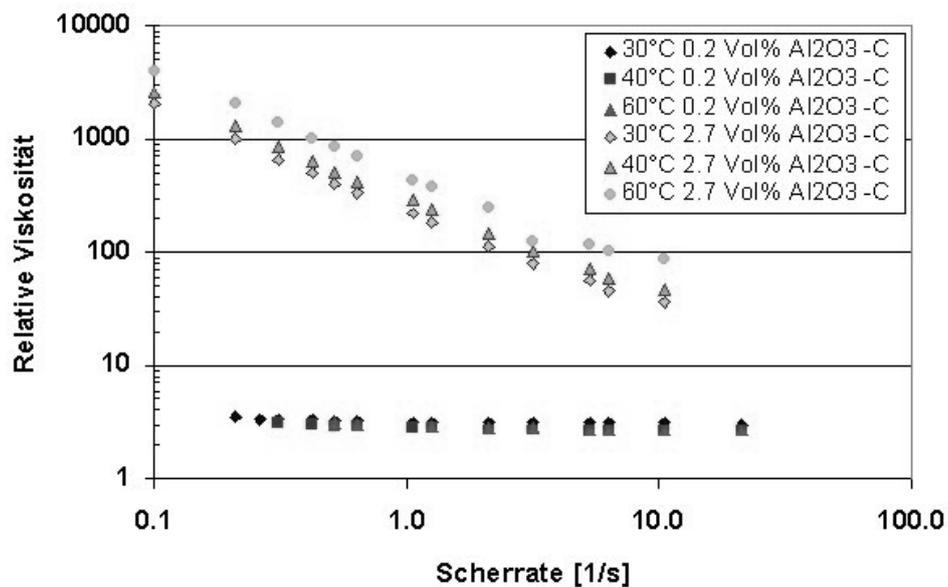


Abb. 3.11-2 Fließkurven von Kompositen mit 0.2 bzw. 2.7 Vol% Aluminiumoxid-C Pulver in Plexit M2.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass trotz vergleichbarer Matrixviskositäten im plexitbasierten Reaktionsharz Plexit M2 signifikant niedrigere Füllgrade als im polyesterbasierten System UPM1 realisiert werden können (Tab. 3.11-1). Die hohen Viskositäten der Komposite sind für die geplante optische Anwendung der mit Nanopulver gefüllten Reaktionsharze ungünstig, da das blasenfreie und vollständige Befüllen der Multi- oder Monomodewellenleitergräben stark erschwert bzw. z.T. unmöglich ist.

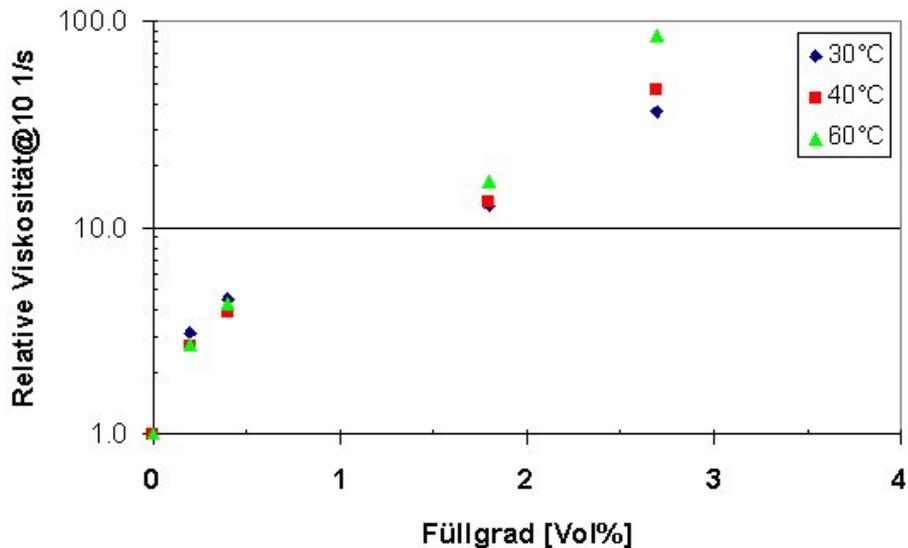


Abb. 3.11-3 Relative Viskosität von Aluminiumoxid-C Pulver in Plexit M2 als Funktion des Füllgrades.

Tab. 3.11-1 Vergleich der maximalen Füllgrade in UPM1 und Plexit M2.

Max. Füllgrad [Vol%] in:	R8200	Al ₂ O ₃ -C	TiO ₂ P25
UPM1	8.3	8.1	11.6
Plexit M2	5.4	2.7	3.3

In der Literatur sind nur wenige Beispiele für rheologische Untersuchungen an Polymer-Nanopartikel-Kompositen zu finden. Die Zugabe von 4 Gew% Schichtsilikat zu Nylon 6 führt zu einer signifikanten Erhöhung der Schmelzviskosität bei 250°C um einen Faktor 10 bei niedrigen Scherraten, des Weiteren liegt eine ausgeprägte Strukturviskosität vor [Yasu2000].

3.12 Korrelation von spezifischer Oberfläche und Füllgrad

Wie bereits dargelegt, gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche mit den resultierenden Kompositviskositäten unter Verwendung einer identischen Reaktionsharzmatrix, hier UPM1. Die Abb. 3.12-1 bis 3.12-3 zeigen für verschiedene **mikro- und nanoskalige Siliziumdioxide** die relativen Viskositäten bei 60°C als Funktion des Füllgrades bei drei verschiedenen Scherraten (1, 10, 100 1/s).

Auffallend ist die ausgeprägte Strukturviskosität der verschiedenen aerosilbasierten Komposite im untersuchten Scherratenbereich, im Unterschied zum mikroskaligen Quarzpulver, welches nur eine moderate Viskositätsabnahme (ca. Faktor drei) mit der Scherrate zeigt. Gravierend auffällig sind die unterschiedlichen relativen Viskositätszunahmen mit dem Füllgrad. Näherungsweise sind die relativen Viskositäten des 40 Vol%igen mikroskaligen Quarzkomposits und der 5 Vol%igen Komposite (200, R8200) numerisch gleich. Nur das speziell oberflächenmodifizierte R7200 zeigt eine moderate Viskositätszunahme mit dem Füllgrad sowie eine ebenfalls schwache Strukturviskosität.

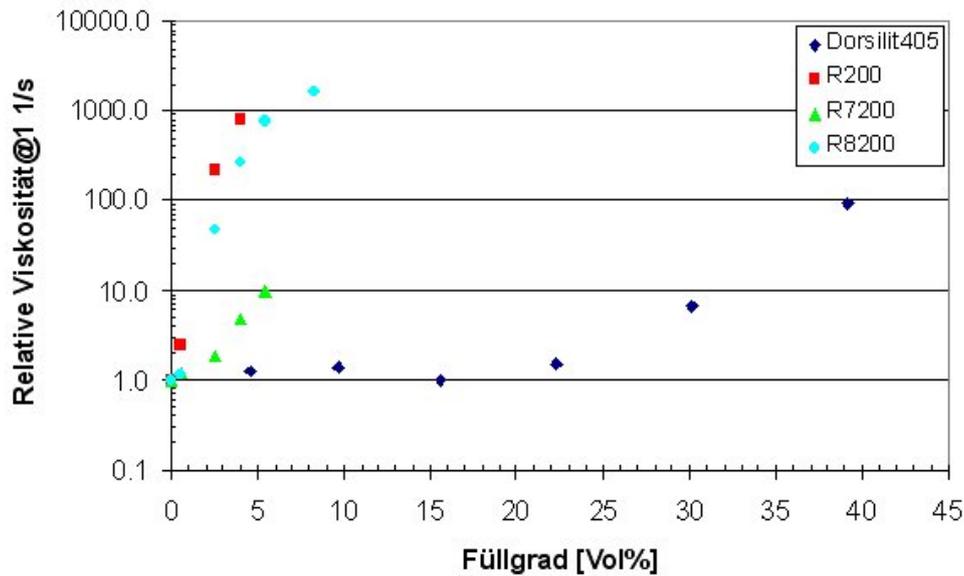


Abb. 3.12-1 Vergleich der relativen Viskositäten verschiedener mikro- und nanoskaliger Siliziumdioxide in UPM1 bei einer Scherrate von 1 1/s und einer Temperatur von 60°C.

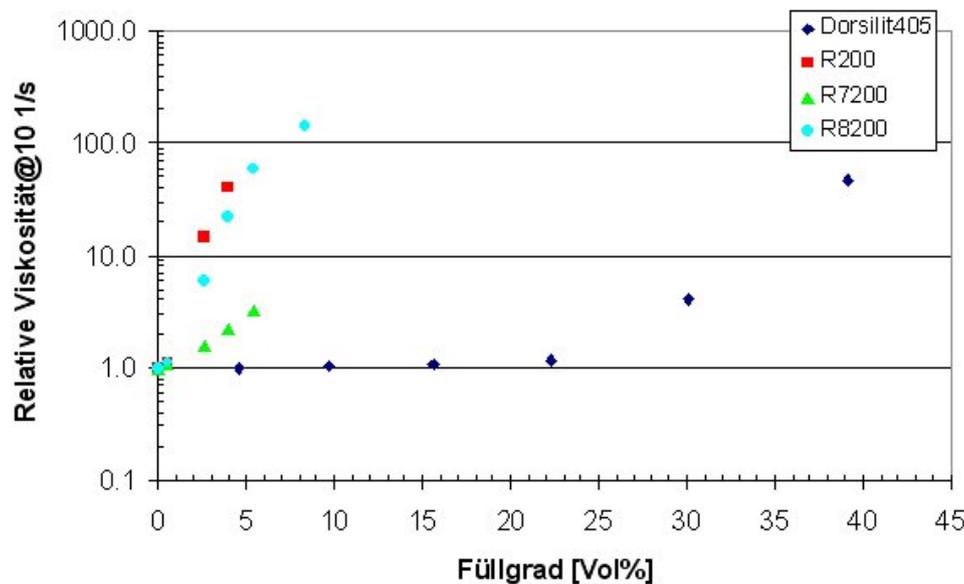


Abb. 3.12-2 Vergleich der relativen Viskositäten verschiedener mikro- und nanoskaliger Siliziumdioxide in UPM1 bei einer Scherrate von 10 1/s und einer Temperatur von 60°C.

Der Vergleich der **nanoskaligen Aluminiumoxide** (C und Nanotek) mit den **mikro- bzw. submikroskaligen Aluminiumoxiden** zeigt ein ähnliches Viskositätsverhalten der Komposite. In den Abb. 3.12-4 bis 3.12-6 ist die Zunahme der relativen Viskosität bei 60°C und drei verschiedenen Scherraten (1, 10, 100 1/s) mit dem Pulverfüllgrad aller untersuchter Aluminiumoxide dargestellt.

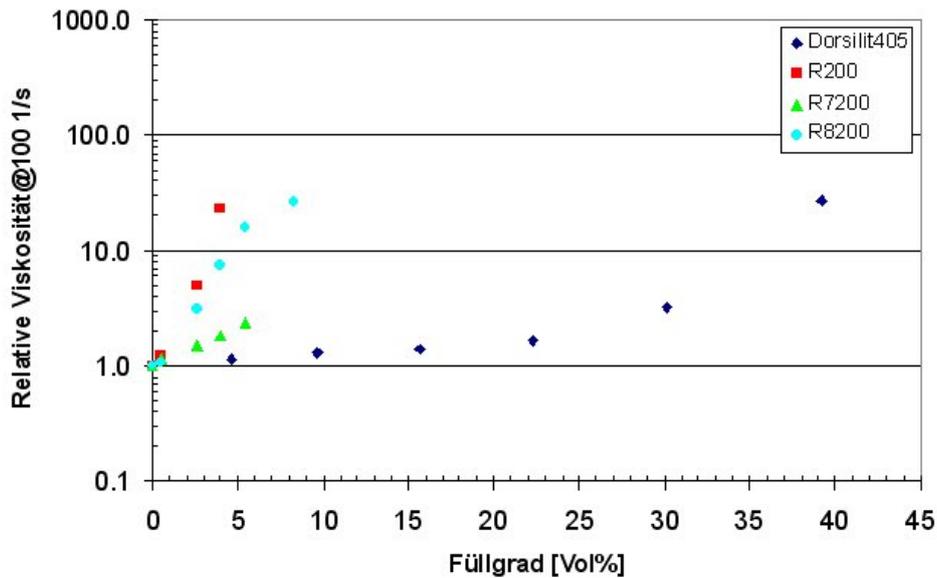


Abb. 3.12-3 Vergleich der relativen Viskositäten verschiedener mikro- und nanoskaliger Siliziumdioxide in UPM1 bei einer Scherrate von 100 1/s und einer Temperatur von 60°C.

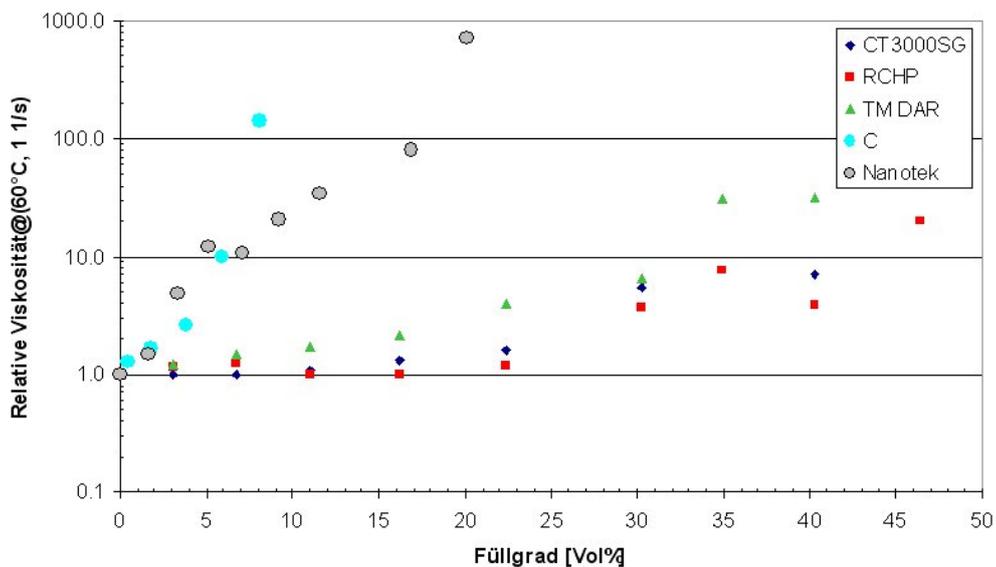


Abb. 3.12-4 Vergleich der relativen Viskositäten verschiedener mikro- und nanoskaliger Aluminiumoxide in UPM1 bei einer Scherrate von 1 1/s und einer Temperatur von 60°C.

Über den gesamten Scherraten- und Füllgradbereich zeigen die gröberen Pulver nur eine schwach ausgeprägte Strukturviskosität, bei hohen Keramikanteilen findet sich bei RCHP-gefüllten Reaktionsharzen sogar ein dilatantes Verhalten. Die relativen Viskositäten nehmen bei den mikroskaligen Pulvern mit dem Füllgrad bei allen untersuchten Scherraten nur langsam zu, erst bei höheren Keramikkonzentrationen um 40 Vol% ist ein rascher Viskositätsanstieg zu beobachten.

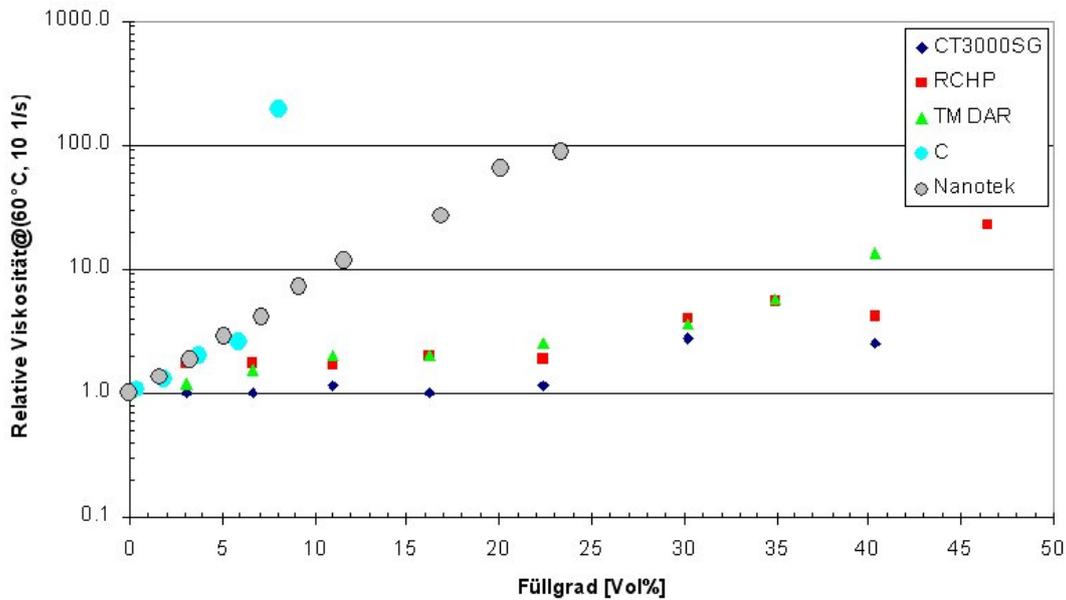


Abb. 3.12-5 Vergleich der relativen Viskositäten verschiedener mikro- und nanoskaliger Aluminiumoxide in UPM1 bei einer Scherrate von 10 1/s und einer Temperatur von 60°C.

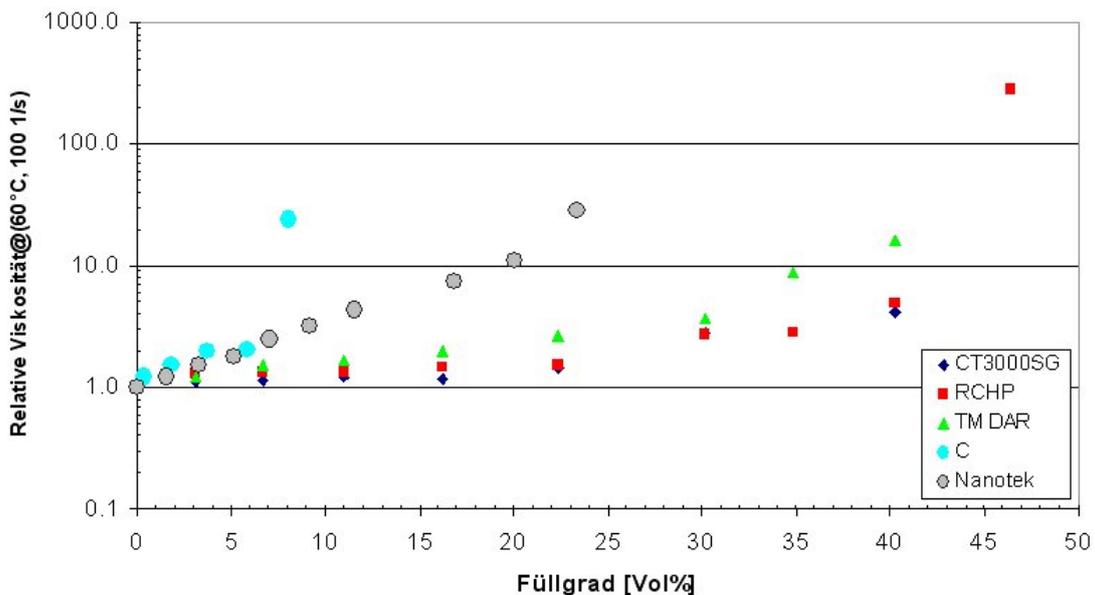


Abb. 3.12-6 Vergleich der relativen Viskositäten verschiedener mikro- und nanoskaliger Aluminiumoxide in UPM1 bei einer Scherrate von 100 1/s und einer Temperatur von 60°C.

Das nanoskalige Aluminiumoxid-C Pulver, dispergiert in UPM1, verhält sich besonders bei höheren Scherraten ausgeprägt strukturviskos (ca. Faktor zehn), bereits bei niedrigen Füllgraden ist ein starker Anstieg der relativen Viskosität im gesamten Scherratenbereich festzustellen. Die relative Viskosität der Komposite mit Aluminiumoxid-C bei einem Volumenanteil von ca. 8% entspricht der relativen Viskosität der Komposite mit mikroskaligem Pulver bei einem Volumenanteil von ca. 40%. Das Nanotek-Pulver mit seiner relativ geringen spezifischen Oberfläche nimmt mit seinem Fließverhalten eine Übergangposition zwischen Aluminiumoxid-C und den mikroskaligen Pulvern ein. Es können trotz der geringeren Primärpartikelgröße höhere Füllgrade bis über 22 Vol% erreicht werden, das strukturviskose Fließver-

halten ist ähnlich stark ausgeprägt wie bei Aluminiumoxid-C. Der Anstieg der relativen Viskosität verläuft speziell bei höheren Scherraten nicht so steil.

Basierend auf den in den Tabellen 3.6-2 und 3.10-1 abgeschätzten maximalen Füllgraden lässt sich für UPM1-basierte Komposite ein klarer Zusammenhang erkennen (Abb. 3.12-7). Der maximal erreichbare experimentelle Füllgrad $\Phi_{\max, \text{BET}}$ korreliert mit der spezifischen Oberfläche A_{BET} der verwendeten Keramikpulver (A, B: Anpassungsparameter). Die Anpassungskurve folgt einer einfachen exponentiellen Abhängigkeit (Gl. 3.12-1). Als Ausgangswert für ein nicht gefülltes Reaktionsharz wurde der Raumfüllungsgrad von 64% bei einer dichten Zufallsordnung (Tab. 2.3.2-1) verwendet. Der Pearson'sche Korrelationskoeffizient R ist mit 0.986 sehr gut. Dieser Koeffizient ist ein dimensionsloser Index mit dem Wertebereich $-1.0 \leq r \leq 1.0$ und ein Maß dafür, inwieweit zwischen zwei Datensätzen eine direkte Abhängigkeit besteht. Der ebenfalls oft verwendete quadratische Korrelationskoeffizient R^2 (Bestimmtheitsmaß) mit 0.971 ist ebenfalls sehr gut (Anhang 9.6).

Korrelationsfunktion:
$$\Phi_{\max, \text{BET}} = y_0 + Ae^{-\frac{A_{\text{BET}}}{B}} \quad (3.12-1)$$

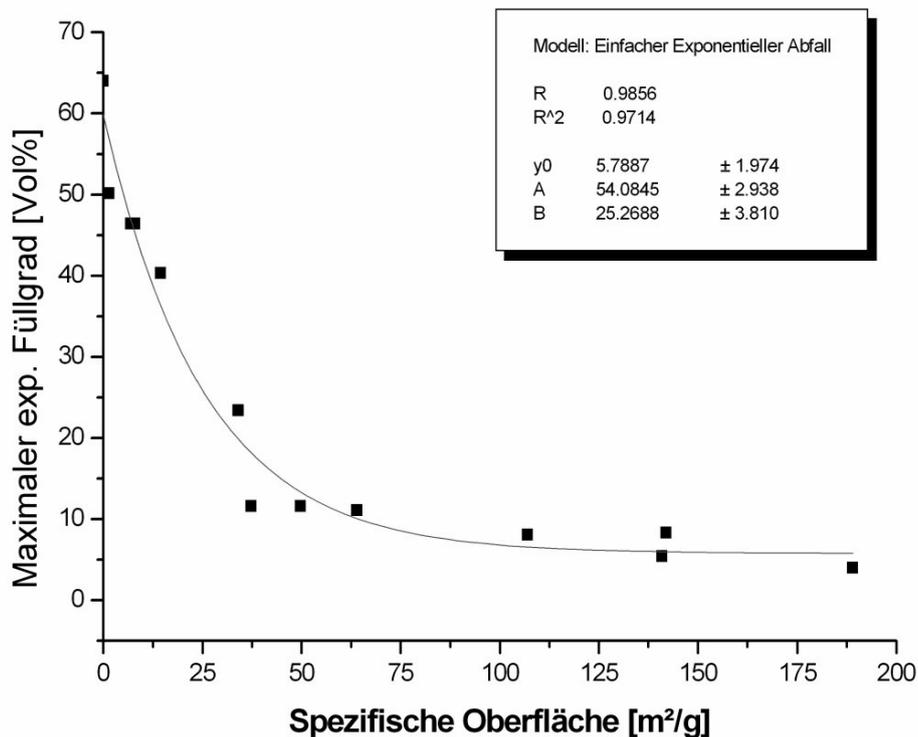


Abb. 3.12-7 Korrelations zwischen spezifischer Oberfläche und maximalem Füllgrad für UPM1.

Mit dieser exponentiellen Korrelation ist es möglich, für ein Pulver mit einer bekannten spezifischen Oberfläche den maximalen Füllgrad in einem bekannten Bindersystem abzuschätzen.

3.13 Ermittlung der Fließaktivierungsenergie

Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten lässt sich für kleine Temperaturänderungen empirisch mit einer Arrhenius-Beziehung beschreiben (Gl. 3.13-1) [Meng2002]. Die graphische Auftragung des natürlichen Logarithmus der Viskosität über der reziproken Temperatur sollte im Idealfall eine lineare Abhängigkeit geben, aus der sich die Fließaktivierungsenergie berechnen lässt. Die Fließaktivierungsenergie ist allgemein ein Maß dafür, wie stark sich die Viskosität mit der Temperatur ändert. Je größer der numerische Wert der Fließaktivierungsenergie ist, desto stärker ist beispielsweise die Viskositätsabsenkung bei Temperaturerhöhung.

Arrheniusgleichung:
$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln c \quad (3.13-1)$$

In Abbildung 3.13-1 ist für das Komposit **UPM1-Dorsilit 405** die Temperaturabhängigkeit der Viskosität in einer Arrhenius-Darstellung für Quarz-Füllgrade bis 39.2 Vol% aufgetragen, die Geraden resultieren aus einer linearen Approximation, die Steigungen der Geraden sind proportional zur Fließaktivierungsenergie ΔE_a (Gl. 3.13-1). Die numerischen Werte der Fließaktivierungsenergie sind für den Temperaturbereich von 20°C bis 60°C sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Näherung in Tab. 3.13-1 aufgeführt. Die Zugabe des mikroskaligen Quarzpulvers zu UPM1 führt zu keinem einheitlichen Verhalten der Temperaturabhängigkeit. Die Aktivierungsenergie nimmt bis zu Füllgraden von 15.6 Vol% zu, um dann wieder abzusinken. Diese Werte liegen im Bereich von 8.4 bis 13.9 kJ/mol und sind somit signifikant kleiner als die Fließaktivierungsenergien von Polymerschmelzen.

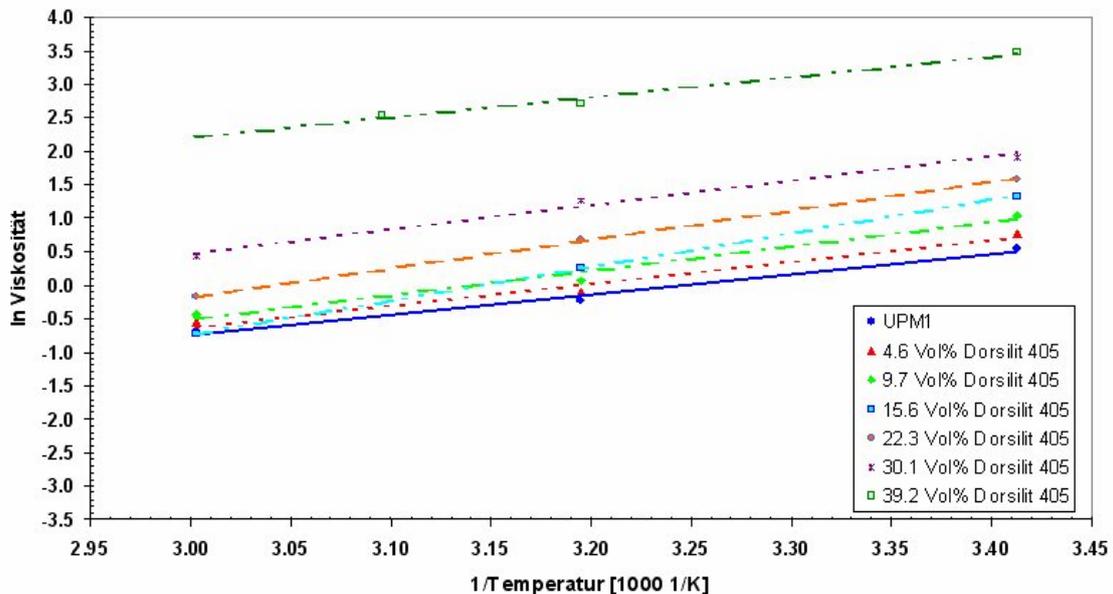


Abb. 3.13.-1 Arrhenius-Diagramm von UPM1-Dorsilit 405-Kompositen.

Zum Vergleich: Polypropylen weist bei 330°C eine Fließaktivierungsenergie von 33.0 kJ/mol auf [Germ1990]. Dies bedeutet verallgemeinernd, dass ein Reaktionsharz im Vergleich zu

einer Polymerschmelze bei identischer Temperaturerhöhung eine geringere Viskositäts-
niedrigung erfährt.

Tab. 3.13-1 Bestimmung der Fließ-Aktivierungsenergie von Dorsilit 405 in UPM1 bei 333 K.

Komposit	ΔE_a [kJ/mol]	R ²
UPM1	8.4	0.9873
UPM1 / 4.6 Vol% Dorsilit 405	9.2	0.9807
UPM1 / 9.7 Vol% Dorsilit 405	10.1	0.9796
UPM1 / 15.6 Vol% Dorsilit 405	13.9	0.9998
UPM1 / 22.3 Vol% Dorsilit 405	11.9	0.9997
UPM1 / 30.1 Vol% Dorsilit 405	10.0	0.9893
UPM1 / 39.2 Vol% Dorsilit 405	8.4	0.9823

Der Übergang vom mikroskaligen zum nanoskaligen SiO₂ sollte einen Unterschied in der Aktivierungsenergie ergeben. In Tab. 3.13-2 sind für die hydrophilen **Aerosile 90** und **200** die Aktivierungsenergien aufgeführt, die numerischen Werte streuen um den Wert des reinen UPM1, eine eindeutige Aussage ist somit nicht treffbar. Die Bestimmtheitsmaße sind größtenteils schlechter als bei dem entsprechenden UPM1-Dorsilit405-Komposit, dies liegt möglicherweise u.a. an der fein verteilten Luft in den Kompositen, welche beim Dispergierprozess eingetragen wird und mit zunehmendem Füllgrad, i.e. zunehmender Viskosität, nicht mehr aus der Mischung entfernt werden kann.

Tab. 3.13-2 Bestimmung der Fließ-Aktivierungsenergie von UPM1-Aerosil90 bzw. UPM1-Aerosil200 bei 333 K.

Komposit	ΔE_a [kJ/mol]	R ²
UPM1	7.4	0.9708
UPM1 /0.5 Vol% 90	7.9	0.9956
UPM1 /2.6 Vol% 90	6.9	0.9036
UPM1 /0.5 Vol% 200	8.5	0.9678
UPM1 /2.6 Vol% 200	6.1	0.9358

Hydrophobe Aerosile lassen sich leichter dispergieren, ebenfalls können höhere Füllgrade erzielt werden. Es ist daher zu erwarten, dass die Fließaktivierungsenergie zu kleineren Werten absinkt. Mit steigendem **R8200**-Gehalt in UPM1 verlaufen die linearen Ausgleichsgeraden systematisch flacher, d.h. die Fließaktivierungsenergie bei 60°C nimmt signifikant ab (Abb. 3.13-2). Die numerischen Werte sinken von ca. 14 kJ/mol auf ca. 25% bei einem Keramikgehalt von 8.3 Vol% (Tab. 3.13-3). Die Bestimmtheitsmaße der linearen Ausgleichsgeraden aller untersuchten Komposite liegen mit Ausnahme der höchsten Füllstoffkonzentration mit Werten größer 0.989 sehr gut. Die unterschiedlichen Werte für die Aktivierungsenergie (Tab. 3.13-1 bis 3.13-3) für das reine Reaktionsharz UPM1 resultieren aus der Tatsache, dass Reaktionsharze mit der Zeit altern, d.h. langsam weiter vernetzen.

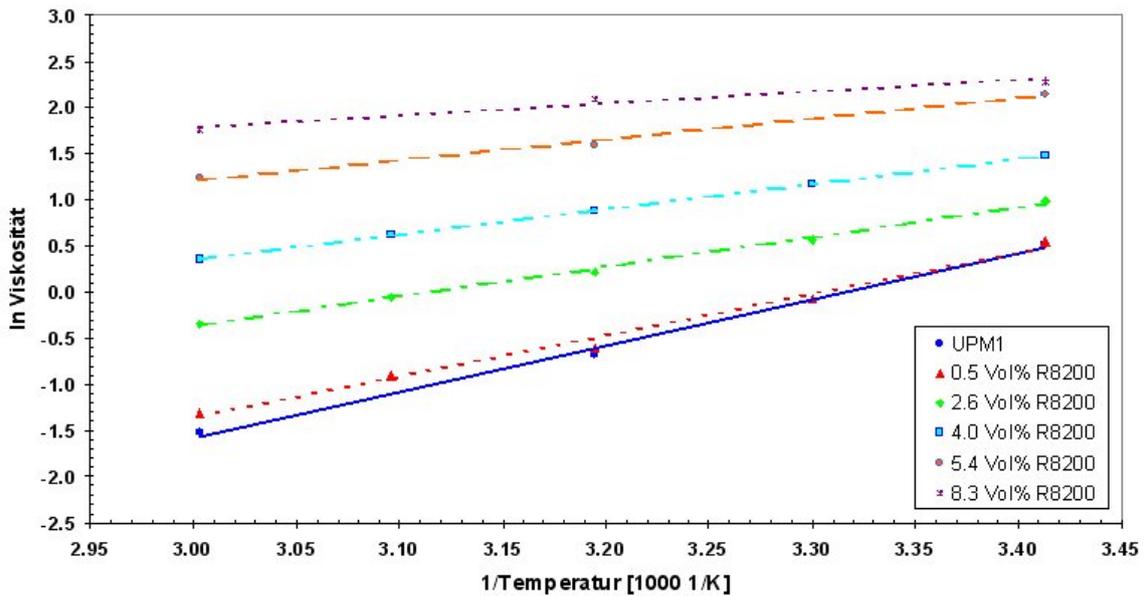


Abb. 3.13-2 Arrhenius-Diagramm von UPM1-R8200-Kompositen.

Das ebenfalls hydrophobe **R7200** lässt sich nur bis 5.4 Vol% in UPM1 dispergieren, die Fließaktivierungsenergie nimmt allerdings mit steigendem Füllgrad nur leicht ab. Die Bestimmtheitsmaße R^2 sind mit Werten größer 0.995 für die linearen Anpassungen besser als beim UPM1-R8200-Komposit (Tab. 3.13-3). Die Oberflächenmodifizierung, d.h. die Hydrophobisierung, der Aerosile hat einen signifikanten Einfluss auf die Fließaktivierungsenergie, dies bedeutet, dass der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität mit steigendem Aerosilgehalt zurückgedrängt wird.

Tab. 3.13-3 Bestimmung der Fließ-Aktivierungsenergie von UPM1-R7200 bzw. R8200 bei 333 K.

Komposit	ΔE_a [kJ/mol]	R^2
UPM1	13.8	0.9955
UPM1 /0.5 Vol% R7200	13.7	0.9988
UPM1 /2.6 Vol% R7200	13.8	0.9958
UPM1 /4.0 Vol% R7200	13.7	0.9956
UPM1 /5.4 Vol% R7200	13.5	0.9968
UPM1 /0.5 Vol% R8200	12.4	0.9889
UPM1 /2.6 Vol% R8200	8.9	0.9962
UPM1 /4.0 Vol% R8200	7.5	0.9999
UPM1 /5.4 Vol% R8200	6.2	0.9892
UPM1 /8.3 Vol% R8200	3.5	0.9551

In Abbildung 3.13-3 ist für das Komposit UPM1-**TM DAR Aluminiumoxid** die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur in der Arrhenius-Darstellung für alle untersuchten Füllgrade aufgetragen, die durchgezogenen Linien entsprechen den linearen Ausgleichsgeraden. Die Kurven verlaufen nahezu parallel für alle Komposite bis zu einem Füllgrad von 30.2 Vol%, d.h. die Fließaktivierungsenergien steigen langsam an und betragen zwischen 14 und 15 kJ/mol, exemplarisch ermittelt für 60°C (Tab. 3.13-4). Die Mischung mit einem Aluminiumoxidgehalt von 34.9 Vol% zeigt eine deutliche Steigerung der Aktivierungsenergie auf

17.9 kJ/mol bei 60°C. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Ausgleichsanlagen für das Komposit liegt bei allen Feststoffanteilen bis 30.2 Vol% mit Werten größer 0.99, die höhere Aluminiumoxid-Konzentration von 34.9 Vol% ergibt einen schlechteren Wert von 0.88, die Mischung mit 40.3 Vol% und nur zwei Messwerten wurde nicht ausgewertet.

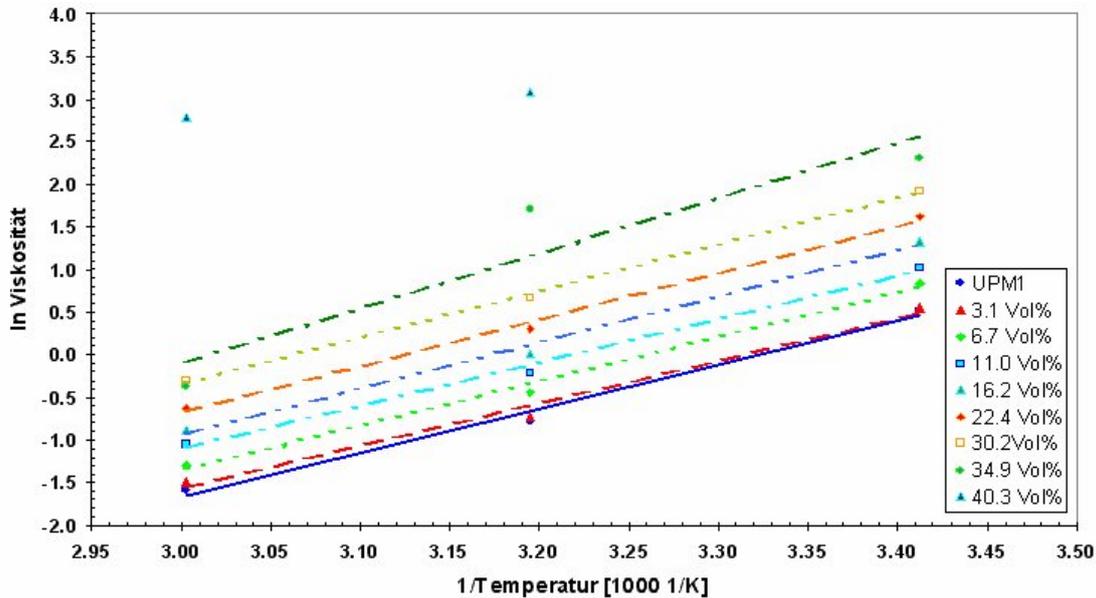


Abb. 3.13-3 Arrhenius-Diagramm von UPM1-TM DAR-Kompositen.

Tab. 3.13-4 Bestimmung der Fließ-Aktivierungsenergie von UPM1-TM DAR-Kompositen bei 333 K.

Komposit	ΔE_a [kJ/mol]	R^2
UPM1	14.2	0.9908
UPM1 / 3.1 Vol% TM DAR	13.8	0.9883
UPM1 / 6.7 Vol% TM DAR	14.5	0.9936
UPM1 / 11.0 Vol% TM DAR	14.1	0.9946
UPM1 / 16.2 Vol% TM DAR	15.0	0.9955
UPM1 / 22.4 Vol% TM DAR	15.1	0.9960
UPM1 / 30.2 Vol% TM DAR	15.2	0.9988
UPM1 / 34.9 Vol% TM DAR	17.9	0.8842
UPM1 / 40.3 Vol% TM DAR	Keine Auswertung	

Der Übergang von mikroskaligem Aluminiumoxid zu nanoskaligem Al_2O_3-C führt ebenfalls zu einer unterschiedlichen Abhängigkeit der Fließaktivierungsenergie mit dem Füllgrad (Abb. 3.13-4). Die Fließaktivierungsenergie steigt mit zunehmendem Füllgrad, bei einem Keramikanteil von 5.9 Vol% ist die Aktivierungsenergie im Vergleich zur ungefüllten Polyester matrix um einen Faktor von 2.6 höher (Tab. 3.13-5). In beiden Fällen (TM DAR und C) lässt sich die Zunahme der Fließaktivierungsenergie bei gleicher Temperatur und steigendem Füllgrad durch eine erhöhte innere Reibung erklären.

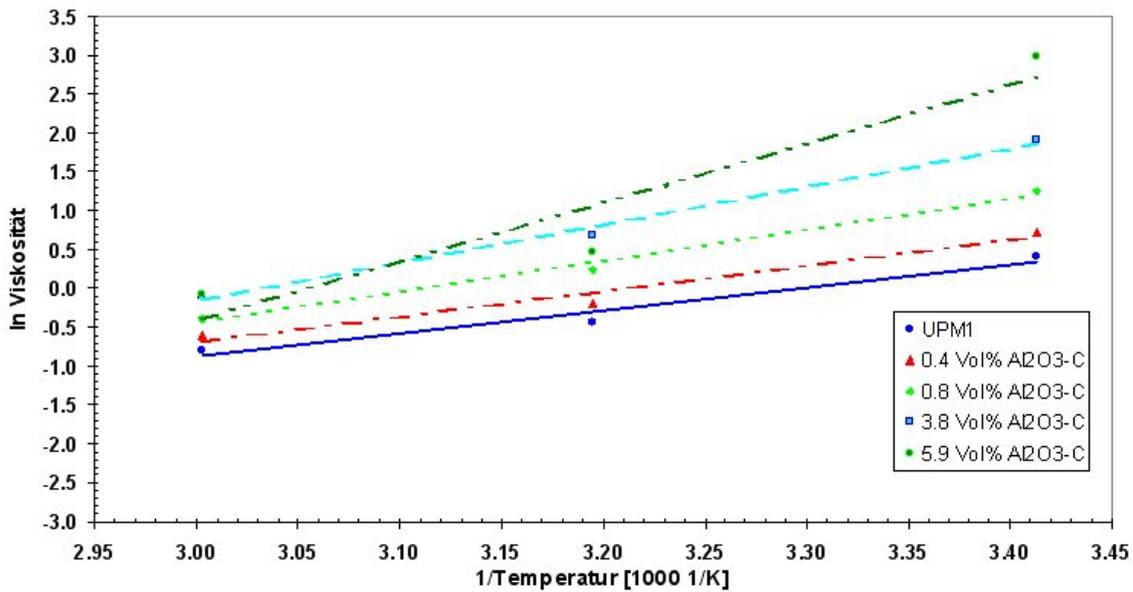


Abb. 3.13-4 Arrhenius-Diagramm von UPM1-Al₂O₃-C-Kompositen.

Tab. 3.13-5 Bestimmung der Fließ-Aktivierungsenergie von UPM1-Aluminiumoxid-C bei 333 K.

Komposit	ΔE_a [kJ/mol]	R ²
UPM1	8.2	0.9610
UPM1 /0.4 Vol% Aluminiumoxid-C	9.1	0.9664
UPM1 /0.8 Vol% Aluminiumoxid-C	11.1	0.9901
UPM1 /3.8 Vol% Aluminiumoxid-C	13.8	0.9924
UPM1 /5.9 Vol% Aluminiumoxid-C	21.1	0.9024

Die Resultate für die untersuchten Mikro- und Nanopulver sind nicht einheitlich: Im Fall der SiO₂-basierten Komposite ist der Einfluss der hydrophilen Pulver nicht eindeutig, die Fließaktivierungsenergie bleibt bei grober Betrachtung konstant. Die Zugabe von hydrophobem Aerosil führt je nach Oberflächenmodifikation zu einer leichten oder signifikanten Absenkung der Aktivierungsenergie mit der Konzentration. Im Fall der hydrophilen Aluminiumoxide ist sowohl beim mikro- als auch beim nanoskaligen Pulver eine Zunahme der Aktivierungsenergie zu beobachten.

In der Literatur sind nur wenige Beispiele aufgeführt, welche sich mit der Bestimmung der Fließaktivierungsenergie beschäftigen, eine systematische Untersuchung des Einflusses der Füllstoffkonzentration über einen großen Füllbereich auf die Fließaktivierungsenergie ist nach Kenntnisstand des Autors nicht zu finden. Ebenso sind keine Angaben über nanoskalige Füllstoffe und deren Einfluss auf die Fließaktivierungsenergie verfügbar. Die meisten Literaturbeispiele behandeln verschiedene Feedstocksysteme für das keramische Spritzgießen, allerdings ausschließlich unter Verwendung von Mikropulvern:

- Maca et al. beschreiben das Spritzgießen von Ceroxid in einer Bindermischung aus EVA-Copolymer und Paraffin [Maca2002]. Für einen Feedstock mit einem keramischen Füllgrad von 53.0 Vol% Ceroxid wird eine Fließaktivierungsenergie von 15.0 kJ/mol bei einer Scherrate von 200 1/s ermittelt (Temperatur im Bereich von 100-160°C).

- Attarian et al. beschreiben das rheologische Verhalten von Alumosilikaten in Polyethylen-Wachs, dotiert mit unterschiedlichen Anteilen an EVA-Copolymeren bei einem Pulverfüllgrad von 59 Vol%. Die Zunahme von EVA-Copolymeren von 3 auf 8 Gew% im Binder führt zu einer Absenkung der Fließaktivierungsenergie von 14.6 auf 6.8 kJ/mol bei einer Scherrate von 100 1/s und konstantem Pulverfüllgrad im Temperaturbereich von 90-120°C [Atta2002]. Das Vorhandensein von polaren Gruppen im EVA-Copolymer im Unterschied zum unpolaren Polyethylen-Wachs könnte zu einer Oberflächenbelegung des Keramikpulver führen. Die resultierende bessere Benetzung analog zu einem Dispergierhilfsmittel sollte zu einer Reduktion der inneren Reibung und somit zu einem verbesserten Fließen, i.e. geringerer Fließaktivierungsenergie führen.
- Dufaud et al. untersuchten Mischungen, in denen PZT in niedrig viskosen, photopolymerisierbaren Epoxyacrylaten für Anwendungen in der Stereolithographie dispergiert wurden [Dufa2002]. Eine eindeutige Aussage über die Änderung der Fließaktivierungsenergie mit dem Füllgrad wird aufgrund der stark streuenden Werte nicht getroffen, numerisch liegen die Werte zwischen 35 und 41 kJ/mol für Füllgrade zwischen 40 und 83 Gew% PZT in HDDA (1,6-Hexandiol-diacrylat), HDDA als reines Fluid weist eine Fließaktivierungsenergie von ca. 32 kJ/mol auf [Dufa2002].
- Das rheologische Verhalten von Porzellanpulver, dispergiert in einem Binder, bestehend aus Polyethylen, Polyesteramid und Polysiloxanen, wurde von Agote et al. ermittelt [Agot2001]. Allerdings konnte kein Zusammenhang zwischen Füllgrad und Aktivierungsenergie gefunden werden, der Wert für den reinen Binder liegt bei 31 kJ/mol (Scherrate 100 1/s), die Fließaktivierungsenergien für die Komposite liegen in der gleichen Größenordnung.
- Der Einfluss der Pulverkonditionierung (verschiedene Mahlprozesse) auf das Fließverhalten von Zirkonoxid, dispergiert in einem Bindergemisch aus Ethylen-Vinylacetat (EVA), Paraffinwachs und Stearinsäure als Dispergierhilfsmittel wurde von Trunec beschrieben [Trun2000]. Die Fließaktivierungsenergien für einen Keramikfüllgrad von 49 Vol% liegen bei 24 kJ/mol, die Werte für Füllgrade von 52.5 Vol% bei 28.7 kJ/mol, jeweils für unbehandeltes Pulver.
- Komposite aus Silizium und Polypropylen (PP)/mikrokristallinem Wachs Bindermischungen wurden von Edirisinghe et al. untersucht [Edir1992]. Die Fließaktivierungsenergie von Kompositen mit 65 Vol% Silizium in PP und 1.95 Gew% Stearinsäure liegt bei einer Scherrate von 108 1/s und einer Temperatur von 225°C bei 7.4 kJ/mol, die Zugabe von 3.9 Gew% mikrokristallinem Wachs senkt die Fließaktivierungsenergie signifikant auf 1.4 kJ/mol. Die Variation der Binderzusammensetzung zeigt einen starken Einfluss auf die

Fließaktivierungsenergie, die Zugabe von Polyethylenwachs führt zu einem enormen Anstieg auf über 28 kJ/mol.

Auf molekularer Ebene hängt die Änderung der Fließaktivierungsenergie mit dem freien Volumen innerhalb des Polymers und der resultierenden Beweglichkeit der Polymerketten, d.h. Relaxation nach aufgezwungener Scherung, direkt zusammen. Das Einbringen von Füllstoffen sollte die Polymerkettenbeweglichkeit erniedrigen und das Relaxationsvermögen nach Scherbeanspruchung erschweren. Dies resultiert in einer Zunahme der Fließaktivierungsenergie mit steigendem Füllstoffgehalt. Dieses rheologische Verhalten ist beim Komposit UPM1-TM DAR zu beobachten und entspricht dem in der Literatur bei unterschiedlichen Kompositen beobachteten Fließverhalten [Germ1990, Held2004, Alm2004]. Der nicht eindeutige Zusammenhang zwischen Füllgrad und Fließaktivierungsenergie beim Komposit UPM1-Dorsilit 405 wird in der Literatur ebenfalls beschrieben [Dufa2002] und ist gerade bei hochgefüllten Kompositen evtl. auf experimentelle Probleme wie Phasenseparation, inhomogene Partikelverteilung oder Lufteinschluss zurückzuführen.

Die Verwendung von nanoskaligen Keramikpulvern und deren Einfluss auf die Fließaktivierungsenergie von Kompositfluiden ist bisher nicht bekannt, aktuelle Arbeiten schlagen jedoch vor, neben den bei mikroskaligen Pulvern gut etablierten hydrodynamischen, d.h. volumenanteilspezifischen Effekten, weitere Partikel-Polymer-Wechselwirkungen wie Desorptions-Adsorptionsprozesse an den großen Partikeloberflächen zu berücksichtigen [Lebl2002].

Die Fließaktivierungsenergie des Komposits UPM1-Aluminiumoxid-C nimmt mit steigendem Füllgrad signifikant zu, dieses Verhalten entspricht dem von mikroskaligem Pulver und den gängigen Modellvorstellungen. Die Agglomerate erschweren Relaxationsvorgänge im Polymer. Unterschiedliche Gehalte an hydrophilen Aerosilen 90 und 200 in UPM1 verhalten sich ebenfalls unspezifisch im Hinblick auf die Fließaktivierungsenergie. Eine klare Tendenz ist bei den hydrophoben Aerosilen R7200 und R8200 zu erkennen: Mit steigendem Aerosilgehalt nimmt die Fließaktivierungsenergie ab, bei R7200 schwach, bei R8200 signifikant. R8200 ist an der Oberfläche silanisiert, R7200 trägt zusätzlich eine Methacrylatgruppe. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die reinen Reaktionsharze Plexit und UPM1 inkompatibel sind, d.h. nach dem Mischen findet eine erneute Phasenseparation statt. Das hydrophobe R7200 ist daher chemisch betrachtet inkompatibler zum ungesättigten Polyesterharz UPM1 als R8200.

Es ist anzunehmen, dass die Hydrophobisierung der Oberfläche zwei Effekte hat: Zum einen wird die nanoskalige Keramik besser an die Polymerketten gekoppelt und kann daher den Polymersegmentbewegungen folgen statt wie bei den mikroskaligen Partikeln die Bewegung zu verhindern. Zusätzlich sollte das freie Volumen durch Zugabe der hydrophoben Aerosile und resultierender abnehmender Polymerkettenpackung zunehmen, so dass die

Fließaktivierungsenergie sinkt. Zum anderen sollte die Oberflächenmodifizierung ähnlich wie bei Dispergatoren das Polymerkettengleiten erleichtern, dieses wurde bereits experimentell nachgewiesen [Atta2002]. Ein direkter Vergleich von identischen Keramiken, einmal mit hydrophiler und einmal mit hydrophober Oberfläche sollte daher einen signifikanten Unterschied im Verlauf der Fließaktivierungsenergie ergeben. Tab. 3.13-6 listet die Fließaktivierungsenergien für die nanoskaligen **Titanoxide P25** (hydrophil) und **T805** (hydrophob) auf, die Fließaktivierungsenergien nehmen im ersten Fall leicht zu, im zweiten Fall signifikant auf ein Zehntel des Ursprungswertes ab. Es ist daher ein eindeutiger Einfluss der Keramikpartikeloberflächenpolarität auf die Fließaktivierungsenergie zu beobachten.

Tab. 3.13-6 Bestimmung der Fließ-Aktivierungsenergie von Kompositen mit hydrophilem (P25) und hydrophoben (T805) Titandioxid, dispergiert in UPM1.

Komposit	ΔE_a [kJ/mol]		R ²	
	P25	T805	P25	T805
UPM1 mit				
UPM1/0.0 Vol%	11.07	11.10	0.9835	0.9835
UPM1/1.6 Vol%	11.91	11.56	0.9869	0.9875
UPM1/3.3 Vol%	12.71	9.83	0.9894	0.9865
UPM1/5.1 Vol%	14.29	8.80	0.9973	0.9842
UPM1/7.1 Vol%	11.82	6.72	0.9783	0.9833
UPM1/9.2 Vol%	12.07	1.97	0.9318	0.9988

Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von polymeren Reaktionsharzen und Keramik unterscheiden sich ca. um einen Faktor 100, so dass eine Temperaturerhöhung des Komposits zu einer Absenkung des Keramikvolumenanteils führt. Im Fall einer geringen Temperaturänderung sind die Auswirkungen auf die Angaben zur relativen Viskosität, zur Fließaktivierungsenergie und zu den empirischen Beschreibungen der füllgradabhängigen Kompositviskositäten vernachlässigbar. So beträgt der reale Füllgrad eines Komposits mit 35 Vol% Al₂O₃ TM DAR Pulver bei 60°C nur 34.5 Vol%, die relative Viskosität wird um 0.4 Einheiten erniedrigt, bei nominell 40 Vol% liegt der korrigierte Wert bei 39.4 Vol%, was zu einer Absenkung der relativen Viskosität von 1.8 Einheiten führt. Dies bedeutet, je näher man sich dem kritischen Pulverfüllgrad nähert, desto größer werden die Abweichungen. Große Temperaturänderungen führen zu signifikanten Änderungen in der Kompositzusammensetzung, so sinkt beispielsweise der Füllstoffgehalt eines PE-Eisenpulver-Komposits bei einer Temperaturerhöhung von 25°C auf 150°C von 64 Vol% auf 60 Vol% [Germ1990]. Detaillierte Betrachtungen zur Korrektur des Füllgrades aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung und die Auswirkung auf die Fließaktivierungsenergie finden sich im Anhang 9.6.

3.14 Modellierung der füllgradabhängigen Kompositviskositäten

Die Änderung der relativen Viskosität (Scherrate 100 1/s) mit dem Füllgrad wurde mit einer Reihe von empirischen Modellen modelliert. Aufgrund der hohen Kompositfüllgrade unter Verwendung der mikroskaligen Keramiken konnte weder die klassische Einstein- noch die

erweiterte Einstein-Näherung verwendet werden. Das Komposit **UPM1-Dorsilit 405** lässt sich mit allen hier verwendeten Modellen gut beschreiben, die Bestimmtheitsmaße liegen in nahezu allen Fällen besser 0.98. Bezogen auf den errechneten Wert für den kritischen Pulverfüllgrad Φ_{\max} sind die Quemada- und Mooney-Modelle für alle untersuchten Temperaturen am realistischsten (Tab. 3.14-1). Die anderen Modelle weisen zu geringe kritische Pulverfüllgrade auf. Die empirische Beschreibung des Komposits **UPM1-CT3000SG** ist schwieriger, die Bestimmtheitsmaße der Näherungen sind signifikant schlechter, teilweise werden physikalisch nicht sinnvolle Ergebnisse (60°C, Mooney, kritischer Pulverfüllgrad 1.4) generiert. Das Quemada-Modell liefert für alle drei Temperaturen akzeptable bis sehr gute Resultate, sowohl für den kritischen Pulverfüllgrad als auch für die Qualität der Näherungsrechnung. Das Zhang-Evans-Modell, welches zusätzlich noch einen frei wählbaren Parameter zulässt, beschreibt die Viskositätszunahme ebenfalls bei allen gegebenen Temperaturen recht gut. Die anderen Modelle liefern nur bei den höheren Temperaturen akzeptable Ergebnisse (Tab. 3.14-2). Auffallend ist, dass nahezu alle Modelle mit steigender Temperatur einen höheren kritischen Pulverfüllgrad ergeben. Dies ist mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Reaktionsharz und Füllstoff zu erklären (siehe Kap. 3.13). In der Literatur werden korrigierte Ansätze zur exakten Darstellung des realen Füllgrades als Funktion von Temperaturänderungen diskutiert, allerdings sind die Änderungen für geringe Temperaturänderungen nur klein und können in guter Näherung vernachlässigt werden [Germ1990]. Eine detaillierte Betrachtung findet sich in Anhang 9.6.

Tab. 3.14-1 Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem Quarzpulverfüllgrad.

	UPM1 / Dorsilit 405					
	20°C		40°C		60°C	
	Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2	
Krieger-Dougherty	0.42	0.9969	0.42	0.9972	0.41	0.9985
Quemada	0.51	0.9864	0.51	0.9889	0.49	0.9692
Chong	0.48	0.9959	0.48	0.9981	0.46	0.9855
Eilers	0.46	0.9980	0.46	0.9999	0.33	0.9094
Mooney	0.58	0.9975	0.59	0.9999	0.56	0.9922
Zhang-Evans	0.37	0.9947	0.46	0.9999	0.42	0.9999

UPM1-basierte Komposite, welche das feinskaligere **RCHP**-Pulver der Fa. Baikowski-Malakoff enthalten, lassen sich mit nahezu allen verwendeten Modellen in ihrer Viskositätszunahme gut beschreiben. Das Mooney-Modell fällt erneut mit einem unsinnigen Wert für den kritischen Pulverfüllgrad bei 60°C auf, ansonsten beschreibt es die Zunahme der relativen Viskosität mit dem Füllstoffanteil am besten. Auffällig sind die niedrigen Werte für den kritischen Pulverfüllgrad, den alle Modelle mit Ausnahme des Mooney-Modells für alle Temperaturen errechnen (Tab. 3.14-3). Die empirische Beschreibung der UPM1-**TM DAR**-Komposite mit Hilfe der o.g. Modelle ist ebenfalls gut möglich, allerdings sind die Bestimmtheitsmaße vor allem für die tieferen Temperaturen etwas schlechter. Für alle Temperaturen

liefern das Quemada- und das Mooney-Modell die besten Resultate, Zhang-Evans nur für die beiden höheren Temperaturen (Tab. 3.14-4). Die Tatsache, dass diese drei genannten Modelle bzw. Modifikationen davon eine sehr gute Beschreibung des Fließverhaltens von pulvergefüllten Polymer- oder Wachsschmelzen ermöglichen, wurde in der Literatur ebenfalls gefunden [Agot2001, Redd2000, Kita1981]. Exemplarisch sind für das Komposit UPM1-TM DAR für 60°C die Quemada-, die Mooney- und die Zhang-Evans-Modellierungen dargestellt (Abb. 3.14-1).

Tab. 3.14-2 Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem CT3000SG-Pulverfüllgrad.

	UPM1 / CT3000SG					
	20°C		40°C		60°C	
	Φ_{max} / R^2		Φ_{max} / R^2		Φ_{max} / R^2	
Krieger-Dougherty	0.41	0.7411	0.47	0.9612	0.78	0.9470
Quemada	0.47	0.9028	0.59	0.9926	0.80	0.9464
Chong	0.46	0.8572	0.54	0.9802	0.69	0.9556
Eilers	0.44	0.8055	0.52	0.9711	0.79	0.9469
Mooney	0.55	0.8388	0.71	0.9764	-	-
Zhang-Evans	0.57	0.9722	0.64	0.9957	0.65	0.9573

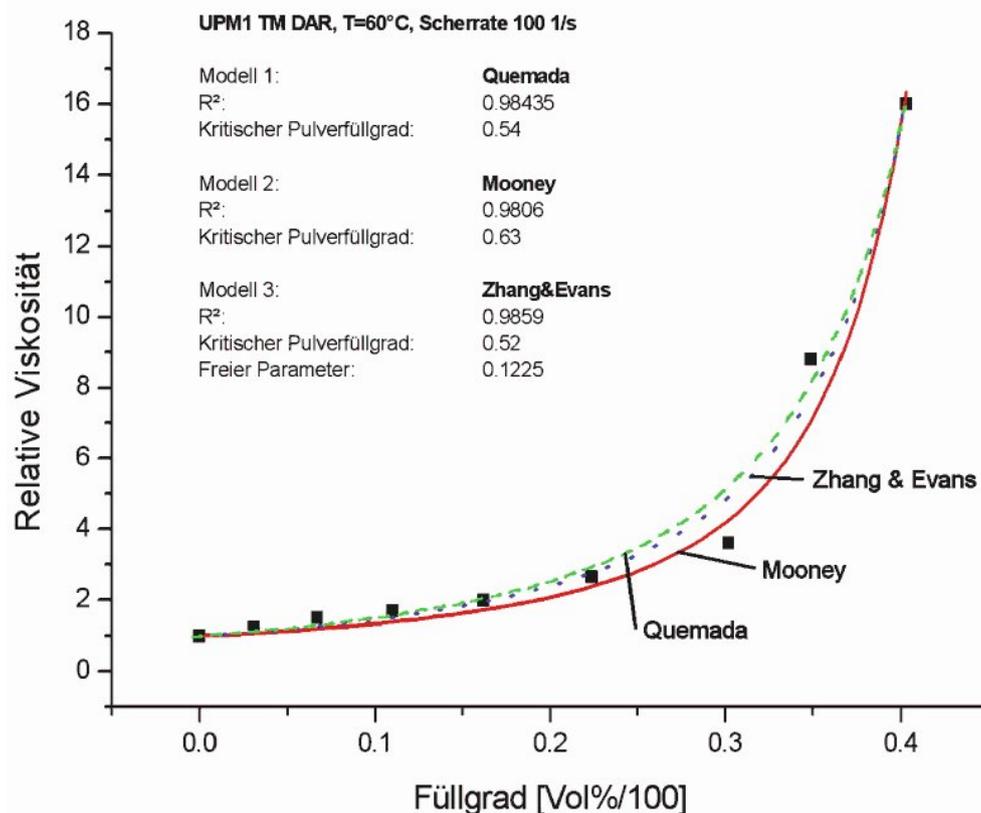


Abb. 3.14-1 Quemada-, Mooney- bzw. Zhang-Evans-Modellierung der Abhängigkeit der relativen Viskosität mit dem Füllgrad.

Tab. 3.14-3 Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem RCHP-Pulverfüllgrad.

	UPM1 / RCHP					
	20°C		40°C		60°C	
	Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2	
Krieger-Dougherty	0.42	0.9707	0.42	0.9898	0.47	0.9496
Quemada	0.48	0.9967	0.49	0.9037	0.49	0.9900
Chong	0.46	0.9988	0.47	0.9437	0.49	0.9956
Eilers	0.45	0.9900	0.45	0.9710	0.45	0.9874
Mooney	0.56	0.9966	0.56	0.9558	1.20	0.9403
Zhang-Evans	0.47	0.9995	0.42	0.9975	0.47	0.9999

Tab. 3.14-4 Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem TM DAR-Pulverfüllgrad.

	UPM1 / TM DAR					
	20°C		40°C		60°C	
	Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2	
Krieger-Dougherty	0.43	0.8744	0.43	0.9231	0.44	0.9509
Quemada	0.58	0.9576	0.51	0.9850	0.54	0.9844
Chong	0.52	0.9257	0.48	0.9755	0.50	0.9836
Eilers	0.49	0.8959	0.47	0.9558	0.48	0.9729
Mooney	0.67	0.9042	0.60	0.9688	0.63	0.9806
Zhang-Evans	1.13	0.9971	0.52	0.9851	0.52	0.9859

In Tabelle 3.14-5 sind die kritischen Pulvergrade der mikroskaligen Aluminiumoxide aufgeführt, neben den aus allen Modellrechnungen gemittelten Werten sind die jeweils maximalen kritischen Füllgrade dargestellt. Tendenziell sollte CT3000SG den höchsten Pulverfüllgrad, TM DAR den niedrigsten Füllgrad ermöglichen. Neben der BET-Oberfläche, welche einen direkten Einfluss auf den kritischen Füllgrad zeigt, spielt die Partikelgrößenverteilung eine wichtige Rolle. Multimodale Mischungen von sphärischen Partikeln, bei denen sich die Partikelgrößen der einzelnen Fraktionen um einen Faktor von mindestens 6.5 unterscheiden, erlauben die Herstellung von Mischungen mit Füllgraden, welche größer sind als die 74% der dichtesten Kugelpackung. CT3000SG besitzt eine sehr breite Partikelgrößenverteilung (Tab. 3.6-1) mit Teilchengrößen zwischen 0.1 und 1 μm , so dass höhere Packungsdichten möglich sein sollten. Die Partikelgrößenverteilung von RCHP und TM DAR sind relativ schmal, so dass Füllgrade größer dem Wert der dichtesten Zufallsanordnung von 64% unwahrscheinlich sind.

Tab. 3.14-5 Vergleich der kritischen Pulverfüllgrade für verschiedene mikroskalige Aluminiumoxide.

	Mittlerer (maximaler) experimenteller kritischer Pulverfüllgrad		
	20°C	40°C	60°C
CT3000SG	0.48 (0.57)	0.58 (0.71)	0.74 (0.80)
RCHP	0.47 (0.56)	0.47 (0.56)	0.47 (0.49)
TM DAR	0.53 (0.67)	0.50 (0.60)	0.52 (0.63)

Empirische oder phänomenologische Modellbetrachtungen von Kompositen, welche nanoskalige Keramikpulver enthalten, sind nach aktuellem Kenntnisstand nicht in der Literatur beschrieben. Daher ist unklar, ob die etablierten Modelle, welche alle hochgefüllte Komposite

beschreiben, für die niedrig erzielbaren Füllgrade geeignet sind. Aus diesem Grund wurde zu den bisher verwendeten Modellen noch das erweiterte Einstein-Modell berücksichtigt (Gl. 2.3.2-2), welches ursprünglich für niedrige Füllgrade entwickelt wurde. Die Verwendung der o.g. Modelle für das Komposit **UPM1-Nanotek Aluminiumoxid** ist nur bedingt sinnvoll, die Bestimmtheitsmaße für die Näherungen sind größtenteils sehr schlecht. Nur für die Untersuchungen bei 60°C lassen sich akzeptable Näherungen finden, hier sind ebenfalls die Quemada und die Zhang-Evans-Modelle am geeignetsten. Es wird ein kritischer Pulverfüllgrad von knapp 30 Vol% ermittelt, dies entspricht experimentell ermittelten Daten. Das erweiterte Einstein-Modell lässt sich bei den Messwerten für 20°C und 40°C gut verwenden, allerdings sind die erhaltenen Einstein-Konstanten k_E und k_H signifikant verschieden von den für mikroskalige Partikel gültigen Werten von 2.5 und 6 (Tab. 3.14-6). Die Anpassung an Komposite, welche **Aluminiumoxid-C** enthalten, gelingt bei 20°C ebenfalls nur mit dem erweiterten Einstein-Modell, bei den höheren Temperaturen liefern wieder Quemada und Zhang-Evans sowie Eilers gute Beschreibungen des Fließverhaltens. Es werden kritische Füllgrade von 8-10 Volumenprozent errechnet, dies ist ebenfalls ein realistischer Wert (Tab. 3.14-7). Ein gänzlich anderes Verhalten zeigen die **Aerosil 200**-basierten Komposite. Alle Modelle mit Ausnahme des erweiterten Einstein-Modells liefern gute bis exzellente Anpassungen, von besonderer Qualität sind wieder die Quemada- und Zhang-Evans Modelle (Tab. 3.14-8, Abb. 3.14-2).

Tab. 3.14-6 Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem Al_2O_3 Nanotek-Pulverfüllgrad.

	UPM1 / Nanotek					
	20°C		40°C		60°C	
	Φ_{max} / R^2		Φ_{max} / R^2		Φ_{max} / R^2	
Krieger-Dougherty	0.25	0.1161	0.24	0.0917	0.23	0.8314
Quemada	0.39	0.6765	0.36	0.6618	0.29	0.9889
Chong	0.35	0.5772	0.33	0.5628	0.27	0.9733
Eilers	0.29	0.2532	0.28	0.2354	-	-
Mooney	0.35	0.2710	0.33	0.2545	0.28	0.8981
Zhang-Evans	-	-	-	-	0.30	0.9930
Einstein erw. (k_E/k_H)	18/5	0.9909	21/20	0.9822	-	-

Tab. 3.14-7 Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem Al_2O_3 -C-Pulverfüllgrad.

	UPM1 / Al_2O_3 -C					
	20°C		40°C		60°C	
	Φ_{max} / R^2		Φ_{max} / R^2		Φ_{max} / R^2	
Krieger-Dougherty	0.08	0.4307	0.08	0.9482	0.08	0.9963
Quemada	0.10	0.7449	0.09	0.9920	0.10	0.9676
Chong	0.10	0.6912	0.09	0.9961	0.07	0.0812
Eilers	0.08	0.4545	0.08	0.9944	0.08	0.9973
Mooney	0.35	0.2710	0.33	0.2545	0.28	0.8981
Zhang-Evans	0.77	0.9743	0.08	0.9991	0.09	0.9985
Einstein erw. (k_E/k_H)	39/2343	0.9778	-	-	-	-

Tab. 3.14-8 Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem Aerosil200-Pulverfüllgrad.

	UPM1 / 200					
	20°C		40°C		60°C	
	Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2	
Krieger-Dougherty	0.04	0.8158	0.04	0.9620	0.04	0.9543
Quemada	0.06	0.9707	0.05	0.9999	0.05	0.9983
Chong	0.05	0.9525	0.05	0.9977	0.05	0.9940
Eilers	0.04	0.8227	0.04	0.9638	0.04	0.9561
Mooney	0.04	0.8229	0.04	0.9639	0.04	0.9561
Zhang-Evans	0.08	1.0000	0.05	1.0000	0.05	1.0000
Einstein erw. (k_E/k_H)	-60/8806	0.9960	-	-	-	-

Das Verhalten der relativen Viskosität von Kompositen, welche die hydrophoben Aerosile enthalten, lässt sich nicht in vergleichbar guter Weise wie beim hydrophilen Aerosil 200 anpassen. Die **R7200**-basierten Komposite sind ebenfalls gut durch die Quemada und Zhang-Evans-Modelle beschreibbar, zusätzlich, wie beim Nanotek-Pulver, liefert das erweiterte Einstein-Modell eine gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und Modellierung (Tab. 3.14-9). Der ermittelte kritische Pulverfüllgrad zwischen 15 und 18 Vol% liegt wahrscheinlich zu hoch, im Experiment konnten knapp 9 Vol% erreicht werden. Eine gute Anpassung an Komposite mit Aerosil **R8200** ist mit Ausnahme des erweiterten Einstein-Modells unter Berücksichtigung physikalisch sinnvoller Werte nicht möglich.

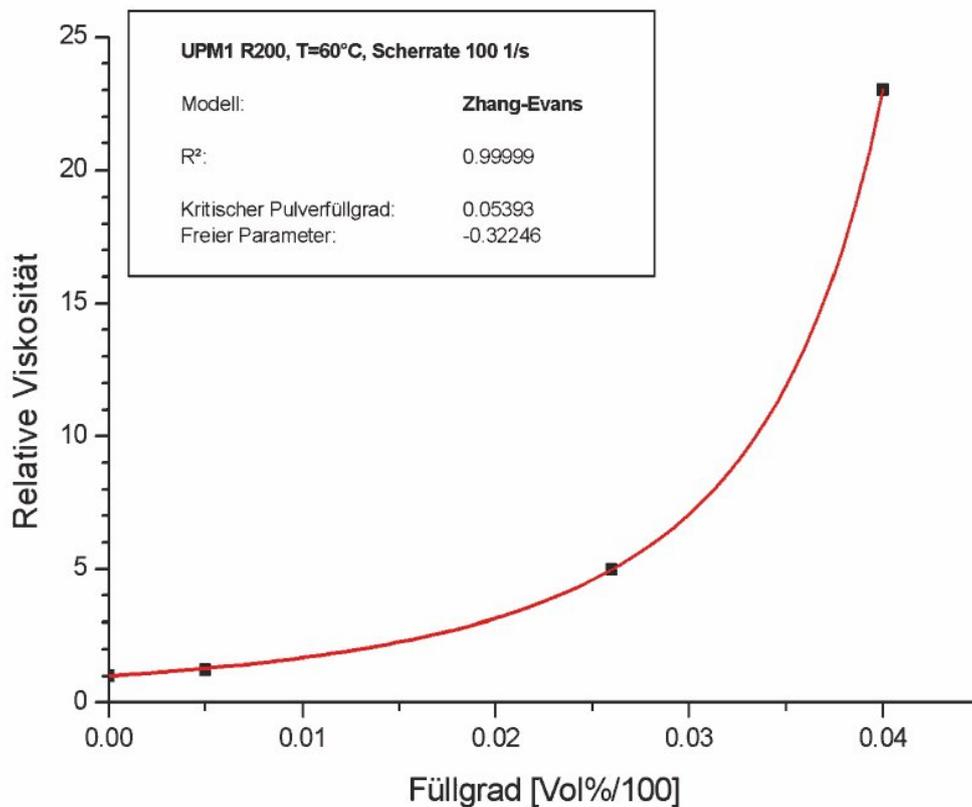


Abb. 3.14-2 Zhang-Evans-Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem 200-Füllgrad.

Tab. 3.14-9 Empirische Modellierung der relativen Viskositätsänderung mit dem R7200-Pulverfüllgrad.

	UPM1 / R7200					
	20°C		40°C		60°C	
	Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2		Φ_{\max} / R^2	
Krieger-Dougherty	0.54	0.5488	0.05	0.5034	0.05	0.5542
Quemada	0.17	0.9969	0.15	0.9833	0.15	0.9957
Chong	0.17	0.9922	0.13	0.9777	0.13	0.9919
Eilers	0.06	0.6639	0.06	0.6203	0.06	0.6651
Mooney	0.07	0.6650	0.06	0.6215	0.07	0.6662
Zhang-Evans	0.23	0.9989	0.21	0.9855	0.18	0.9965
Einstein erw. (k_E/k_H)	12.3/177.6	0.9981	13.8/210.1	0.9827	11.9/243.7	0.9944

Für Keramikpulver mit kleiner BET-Oberfläche ist die Anpassung der Änderung der relativen Viskosität mit dem Füllgrad unter Verwendung des Quemada-, des Zhang-Evans- und teilweise des Mooney-Modells sehr gut möglich. Diese Füllstoffe erlauben die Herstellung von hochgefüllten Kompositen mit Feststoffgehalten von 40 Vol% und darüber. Keramikpulver mit größerer spezifischer Oberfläche ermöglichen nur relativ geringe Füllgrade in dem hier untersuchten ungesättigtem Polyesterharz UPM1. Dennoch können das Quemada und das Zhang-Evans-Modell zur empirischen Beschreibung herangezogen werden. Zusätzlich ist das erweiterte Einstein-Modell geeignet, allerdings muss bei einer genaueren Betrachtung die Bedeutung der Einstein-Konstanten k_E und k_H modifiziert werden.

3.15 Reaktionsharz-Chromophor-Komposite

Unpolare organische Farbstoffe lösen sich in Reaktionsharzen z. T. in größeren Mengen. Abb. 3.15-1 zeigt die Viskosität für Phenanthren in UPM1 bei verschiedenen Temperaturen. Mit zunehmendem Farbstoffanteil sinkt die Viskosität der Komposite um fast 60%.

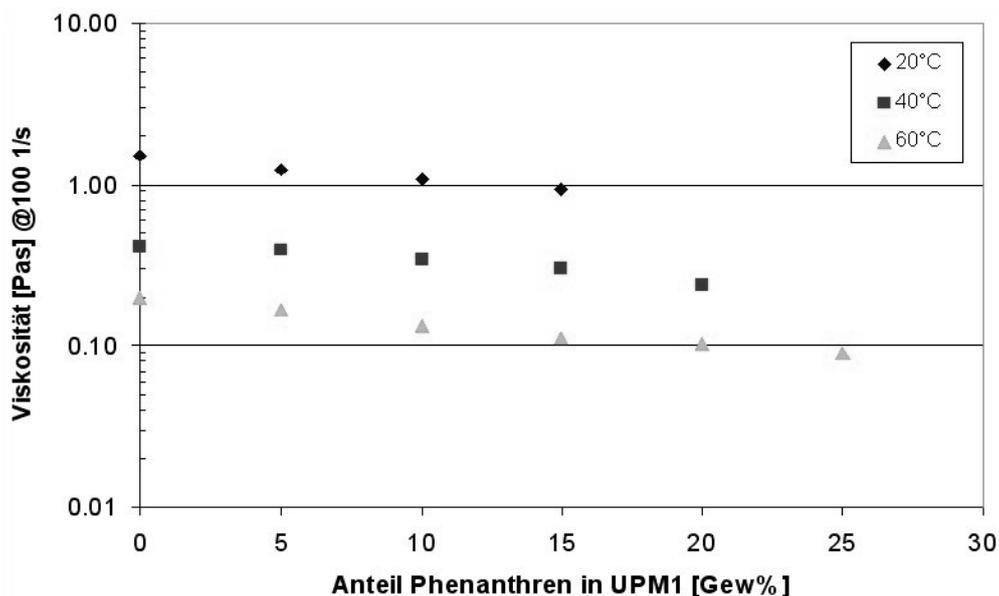


Abb. 3.15-1 Viskosität von Phenanthren/UPM1 bei einer Scherrate von 100 [1/s].

Dies wird in Abb. 3.15-2 in der Darstellung der relativen Viskosität als Funktion der Farbstoffkomponente besonders signifikant. Bei tieferen Temperaturen und höheren Konzentrationen wurde die Löslichkeit von Phenanthren in UPM1 unterschritten, so dass diese Messpunkte in den Diagrammen fehlen. Ein ähnliches Verhalten zeigt Fluoren. Die relative Viskosität nimmt mit zunehmendem Chromophorgehalt ebenfalls ab, bei der Messtemperatur von 60°C auf nahezu die Hälfte. Alle anderen untersuchten organischen Chromophore führen zu einer Viskositätsanhebung. Phenanthren und Fluoren könnten daher als Fließhilfsmittel in ungesättigten Polyesterharzen Verwendung finden, beispielsweise bei der Herstellung von keramikgefüllten Formmassen.

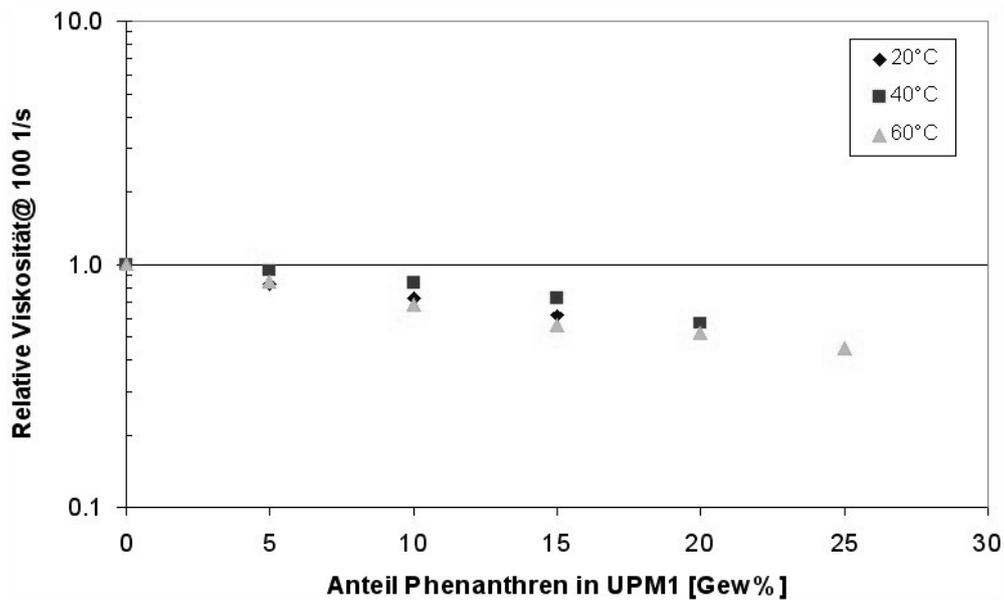


Abb. 3.15-2 Relative Viskosität von Phenanthren/UPM1 bei einer Scherrate von 100 [1/s].

4 Photomolding von Kunststoff und Kompositbauteilen

Das Photomolding-Verfahren wurde als Rapid-Prototyping-Verfahren zur schnellen Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen aus Kunststoff und Kunststoff-Keramik-Kompositen konzipiert. Bei entsprechend hohen Keramikfüllgraden lassen sich aus den Kompositen auch keramische Bauteile herstellen.

4.1 Prozessentwicklung

In Analogie zur Mikrostereolithographie basiert das lichtinduzierte Reaktionsgieß- (Photomolding)-Verfahren auf der photochemischen Aushärtung von Reaktionsharzen. Im Unterschied zu dem genannten Rapid-Prototyping-Verfahren wird die Strukturgenerierung nicht mittels Laser, sondern über eine Flutbelichtung durchgeführt. Die Strukturgebung erfolgt durch Verwendung eines Formeinsatzes. Die Reaktionsharzmischungen werden in einem Becherglas gemischt, anschließend entgast und in das Reservoir des Versuchsstandes eingefüllt. Konstruktive Details zum Photomolding-Versuchsstand sind in Kap. 2.2.3, S. 25, beschrieben. Nach dem Zusammenbau ergeben sich folgende Verfahrensschritte:

- Evakuieren des Werkzeugbereichs auf $P < 1$ mbar
- Einpressen des Reaktionsharzes über den Kolben ($P \approx 1-2$ MPa)
- Belichten der Formmasse unter Beaufschlagung eines Nachdrucks
- Manuelles Öffnen des Werkzeugs
- Entformung über Vorfahren der Auswerferstifte
- Bauteilentnahme
- Zurückfahren der Auswerferstifte
- Schließen des Werkzeuges.

Im Unterschied zum Mikrospritzgießen können nur der Einspritz- und der Haltedruck als wichtige Abformparameter variiert werden. Die Belichtungszeit ergibt sich durch die gewählte Lampenleistung und die Zusammensetzung des Reaktionsharzes. Die gesamte Zykluszeit setzt sich derzeit aus zwei Beiträgen zusammen: Die Belichtungs- bzw. Aushärtezeit sowie die Montagezeiten für das manuelle Öffnen und Schließen des Werkzeuges. Die Aushärtezeit beträgt minimal ca. 1 min pro mm Bauteildicke (inkl. Substratplatte von ca. 2 mm) bei maximaler Lampenleistung (Leistung 150 W/cm Bogenlänge), ungesättigtem Polyester als Abformmaterial und erhöhtem Photoinitiatorgehalt um 3 Gew%. Diese Parameter führen allerdings zu einer Versprödung des Bauteils. Daher haben sich folgende Grundeinstellungen und -parameter für die Abformung von Reaktionsharzen bewährt:

a) Verwendung von Reaktionsharzbasismischungen:

- Plexit M1: 98 Gew% Plexit 55
1 Gew% CGI1700 (Photostarter)
1 Gew% INT54 (Trennmittel)
- Polyester UPM1: 98 Gew% UP Roth
1 Gew% CGI1700
1 Gew% INT54

Zur Viskositätsreduktion wurden für die Abformung von Kunststoff-Keramik-Kompositen die Basismischungen mit weiteren Monomeranteilen, d.h. MMA oder Styrol, verdünnt:

- Polyester UPM2: 78 Gew% UP Roth
20 Gew% Styrol
1 Gew% CGI1700
1 Gew% INT54
- Polyester UPM3: 58 Gew% UP Roth
40 Gew% Styrol
1 Gew% CGI1700
1 Gew% INT54
- Polyester UPM4: 38 Gew% UP Roth
60 Gew% Styrol
1 Gew% CGI1700
1 Gew% INT54

Diese Basismischungen unterscheiden sich von den rheologisch charakterisierten Mischungen nur durch den Photostarter und Trennmittelgehalt von 1 Gew%. Das Fließverhalten ist nach vergleichenden Messungen identisch.

b) Reduzierte Lampenleistung von 60%, i.e. ca. 450 mW/cm² auf der Formeinsetzstirnfläche:

Unter diesen Bedingungen beträgt die Polymerisationszeit für ein mikrostrukturiertes Bauteil mit einer Höhe von 1 mm auf der 2 mm dicken Substratplatte ca. 4 - 5 min. Die Polymerisationszeit ist aufgrund der niedrigen Reaktionsharzviskosität im Unterschied zum Heißprägeverfahren bzw. Spritzgießprozess unabhängig vom größten Aspektverhältnis auf dem mikrostrukturierten Formeinsetz. Daher entfällt auch die Notwendigkeit einer Temperierung zur Viskositätsabsenkung, wie sie im Variothermprozess durchgeführt wird. In Analogie zu den genannten Abformverfahren ist nach der Einspritzphase, d.h. während der Aushärtung, das Anlegen eines Haltedruckes notwendig, da es während der Polymerisation im Material zu einer Dichteerhöhung kommt. Dies geht einher mit einer Materialschrumpfung, welche durch Nachfließen von Reaktionsharz kompensiert werden muss. Die Schrumpfung beträgt beim verwendeten Plexit 55 14%, beim Roth UP aufgrund des höheren Polymeranteils nur 7% [Plex2001, UPRo1998]. Eine weitere Verdünnung der Basismischungen mit MMA bzw. Styrol führt zu einer Erhöhung des Polymerisationsschrumpfes.

Die Montagezeiten betragen ca. 5-10 min. Eine Automatisierung sollte diese Montagezeiten in Summe unter eine Minute absenken, so dass Zykluszeiten auch bei Aspektverhältnissen von 10 bis 20 im Bereich von 5 min erreichbar sein sollten.

Die Zusammensetzung der o.g. Basismischungen wurde aufgrund einer Reihe von Voruntersuchungen an den Plexit M1-basierten Mischungen ermittelt und optimiert. Dabei wurden der Photoinitiatorgehalt und die Lampenleistung variiert. Die Polymerisationszeiten der Mischungen wurden durch die Herstellung von Probekörpern auf dem geöffneten Werkzeug unter Verwendung von Metallkreisringen (Innendurchmesser 27 mm, Höhe 10 mm) ermittelt. Die plexitbasierten Proben polymerisieren beginnend von der Kontaktstelle zur Glasplatte nach oben, es bildet sich eine relativ scharfe Polymerisationsfront mit noch weichem, darüber stehendem nicht ausgehärtetem Reaktionsharz aus. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die in den Abb. 4.1-1 angegebenen Zeiten auf eine Probekörperdicke von 5 mm normiert.

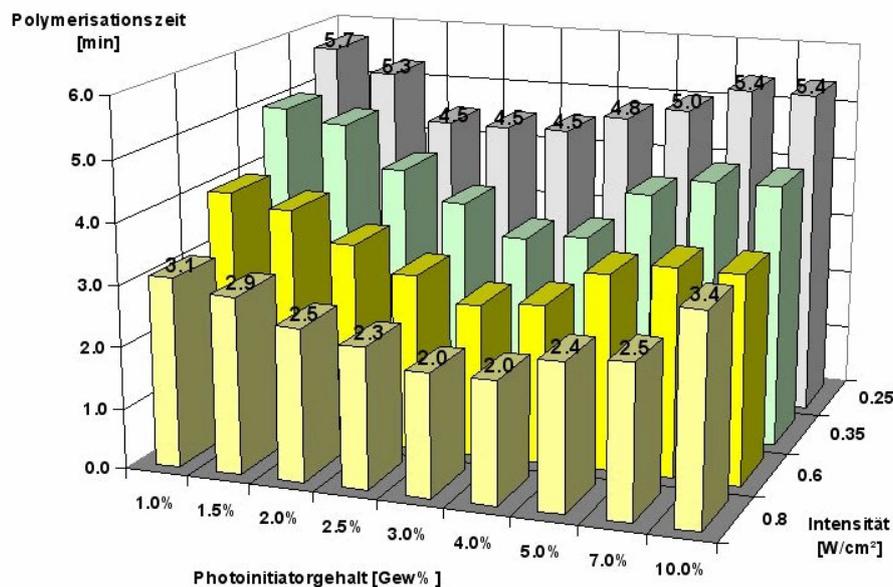


Abb. 4.1-1 Polymerisationszeiten als Funktion von Belichtungsintensität und Photoinitiatorgehalt.

Mit steigender Lampenintensität sinkt die Polymerisationszeit, es bilden sich allerdings absolute Minima in Abhängigkeit vom Initiatorgehalt. Für höhere Leistungen ergeben sich für eine Photoinitiatorkonzentration von 3 Gew% die kürzesten Polymerisationszeiten von 2 min für eine 5 mm dicke Platte (800 mW/cm²). Die Erhöhung des Starteranteils führt zu einer starken Verlängerung der Polymerisationszeit durch verstärkte Absorption an der Grenzfläche zur Glasplatte mit beschleunigtem Aushärten an der Grenzfläche aber verlangsamtem Aushärten durch die gesamte Probe durch eine Absenkung der effektiven Radikalkonzentration (screening effect - Abschirmeffekt [Chan1992]). Die Verwendung der hinsichtlich der Polymerisationszeit optimierten Initiatorkonzentration führt zu einer starken Gelbfärbung der abgeformten Bauteile, was auf einen nicht kompletten Umsatz des Starters schließen lässt. Daher wurde der Startergehalt auf 1.0 Gew% reduziert. Eine weitere Absenkung führt zu einer extremen Verlängerung der Polymerisationszeit von über 10 min. Entsprechende Experimente mit dem ungesättigten Polyesterharz sind nicht durchführbar, da das Reaktionsharz sehr schnell auch bei größeren Dicken dreidimensional zu einem elastischen Formkörper ver-

netzt, welcher dann langsam nachhärtet. Mit Keramikpulver gefüllte Reaktionsharze lassen sich nur durch Zugabe von Peroxiden über eine thermisch induzierte Polymerisation aushärten. Abb. 4.1-2 zeigt die Inhibitionszeit von UPM1 mit verschiedenen Peroxiden. Die Zeiten wurden indirekt viskosimetrisch bestimmt, als Kriterium wurde eine Viskositätserhöhung bei konstanter Temperatur und Scherrate von 50 [1/s] um 50% herangezogen. MEKP zeigt, wie erwartet, bereits eine sehr hohe Aktivität bei Raumtemperatur, DLP und DCP führen erst bei leicht bzw. stark erhöhter Temperatur zu einer Polymerisation.

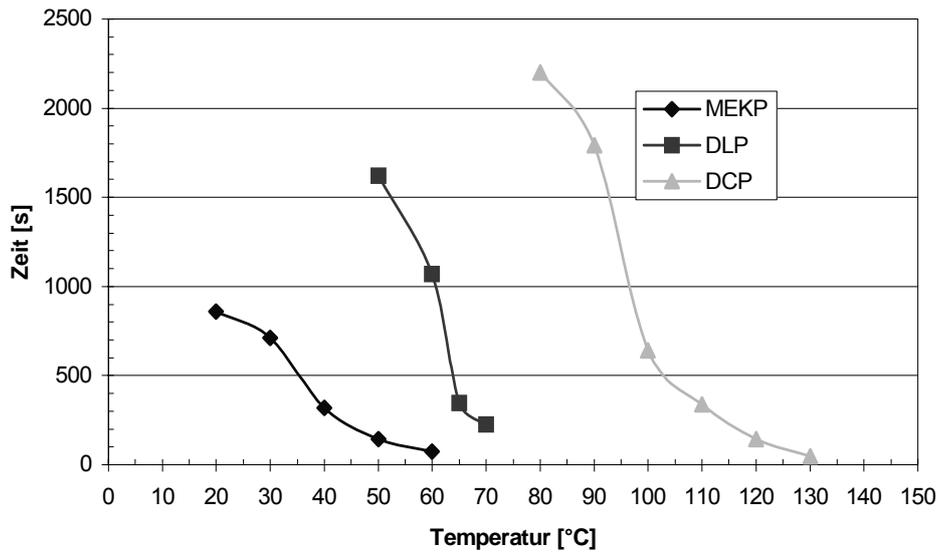


Abb. 4.1-2 Inhibitionszeit bis zur einsetzenden Polymerisation von UPM1 mit verschiedenen Peroxiden.

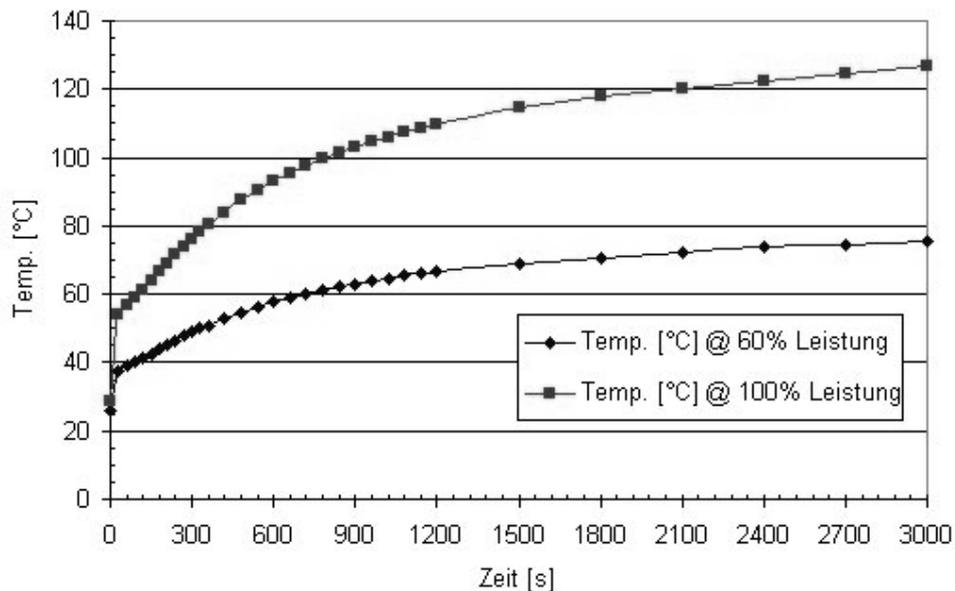


Abb. 4.1-3 Temperaturverlauf in den Formnestern (Abstand zur Lampenoberkante 5 cm) als Funktion der Zeit und der Lampenleistung.

Aufgrund der starken Wärmeentwicklung bei voller Leistung der zur Polymerisation verwendeten UV-Lampe sind nur die beiden letztgenannten thermischen Initiatoren für eine Verwendung in Reaktionsharz-Füllstoff-Kompositen geeignet. Typische Belichtungszeiten für ungefüllte Reaktionsharze liegen im Bereich von 4 - 5 min, dabei kommt es zu einer Erwärmung bei den üblicherweise verwendeten 60% Lampenleistung auf 45 - 50°C (Abb. 4.1-3). Bei mit stark absorbierenden oder streuenden Materialien gefüllten Reaktionsharzen ist eine lichtinduzierte Polymerisation nicht mehr möglich. Daher wird bei der Abformung dieser Komposite die UV-Lampe als Heizstrahler verwendet und der trotz Cold-Mirror-Technologie noch beträchtliche IR-Anteil ausgenutzt. Die volle Lampenleistung von 100% führt zu einer signifikanten Temperaturerhöhung in den Formnestern, so dass die verwendeten thermischen Initiatoren DLP und DCP verwendet werden können.

4.2 Herstellung von mikrostrukturierten Kunststoffbauteilen

Die grundlegende Machbarkeit des Photomolding-Verfahrens wurde mit dem Versuchsstand der ersten Generation durch die Optimierung der Abformmasse und der dadurch möglichen Herstellung unstrukturierter Probekörper gezeigt. In einem zweiten Schritt musste die Abformung von mikrostrukturierten Formeinsätzen getestet werden. Aus Kostengründen wurden mikrogefräste Messingformeinsätze in die Formeinsatzhalteplatte eingepasst (Abb. 4.2-1). REM-Aufnahmen (Abb. 4.2-2) der Formeinsätze mit verschiedenen Aspektverhältnissen (1, 5, 10; Strukturbreite am Grund 35 µm) zeigen überstehende Metallgrate an der Stirnseite, welche von der Außenkonturbearbeitung zum Einpassen in die Halteplatte herrühren. Allerdings reißen diese i. Allg. nach wenigen Abformungen ab und beeinträchtigen die weitere Abformbarkeit nicht.

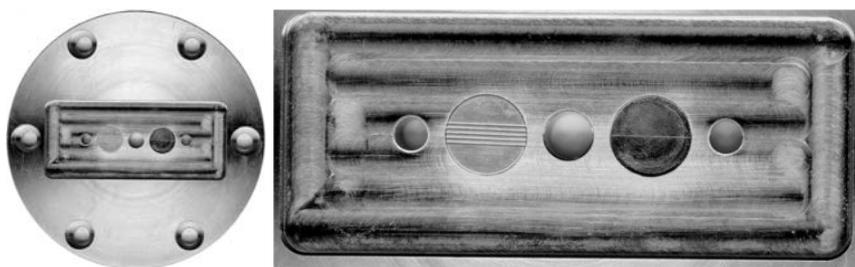


Abb. 4.2-1 Mikromechanisch strukturierte Formeinsätze, links Aufsicht der Halteplatte, rechts Formnest.

Unter Verwendung der o.g. Basismischung für Methylmethacrylate war nach Optimierung der Abformparameter die Herstellung der ersten "echten" Mikrostrukturen möglich. Auf der linken Seite von Abb. 4.2-3 sind drei Stegstrukturen in guter Qualität zu sehen. Im mittleren Bild ist nur der oberste Steg gefüllt, die schlecht reflektierende und abgerundete Oberfläche der beiden unteren Stege weist auf eine nicht komplette Formfüllung aufgrund von Luftblasen in der

Formeinsatzkavität hin. Eine zu große Wandhaftung des Kunststoffes führt zu einer starken Dehnbeanspruchung mit anschließender Strukturzerstörung (Abb. 4.2-3, rechts).

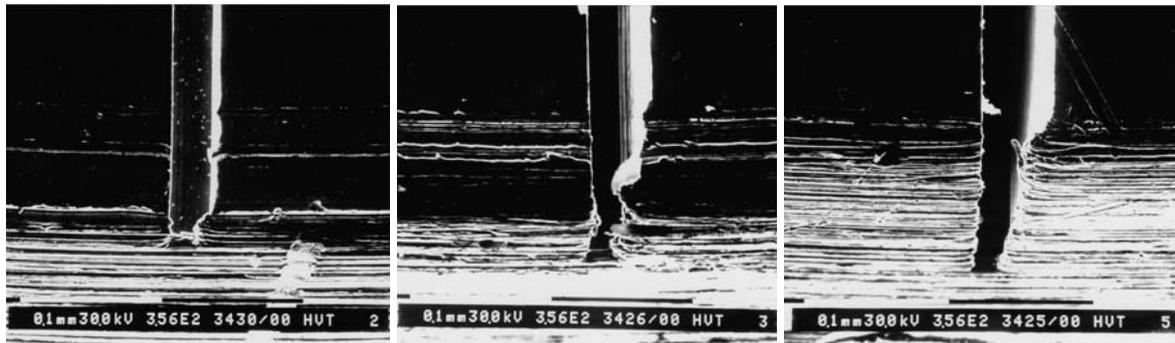


Abb. 4.2-2 REM-Aufnahmen von gefrästen Formeinsätzen (Aspektverhältnis 1, 5, 10).

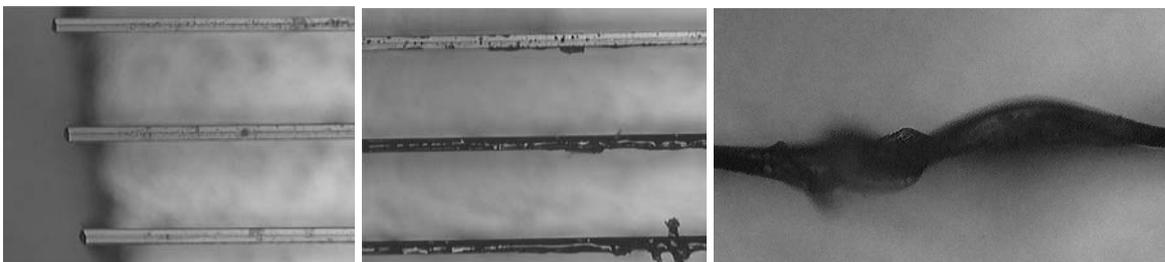


Abb. 4.2-3 Lichtmikroskopische Aufnahmen der abgeformten Grabenstruktur (Aspektverhältnis 10).

Am Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe wird seit Mitte der neunziger Jahre die Laserstrahlbearbeitung von Metallen zur Herstellung von mikrostrukturierten Formeinsätzen entwickelt. Aufgrund der zeitlichen Parallelentwicklung der Laserstrahlbearbeitung und des Photomolding-Verfahrens konnte letzterer Prozess direkt zum Abmattern der neu hergestellten Formeinsätze verwendet werden. Dabei konnte das Abformverfahren weiterentwickelt und im Hinblick auf Abformtreue, Abformqualität, kleinstes abformbares Strukturdetail und maximal abformbares Aspektverhältnis optimiert werden. Erste einfache Mikrostrukturen wurden ebenfalls in einer vorstrukturierten Stahl-Formeinsatzhalteplatte mittels Laserablation generiert (Abb. 4.2-4), links sind Positivstrukturen (frei stehende Säulen und Stege) und Negativstrukturen (Löcher und Gräben) zwischen Auswerferbohrung und Anguss zu erkennen.

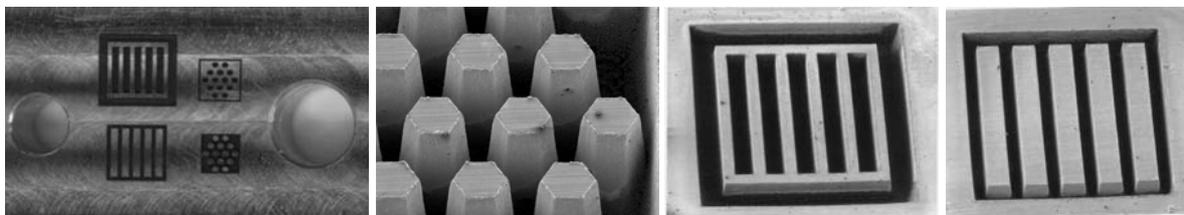


Abb. 4.2-4 Lichtmikroskopische und REM-Aufnahmen von mittels Laserstrahlbearbeitung gefertigten Mikrostrukturen (Aspektverhältnisse max. 2, Strukturgrößen im Submillimeterbereich).

Die Abformung sowohl der Positiv- als auch der Negativstrukturen unter Verwendung der Mischung Plexit M1 ist möglich, allerdings zeigen die REM-Aufnahmen sehr raue Strukturober-

flächen, vor allem die Seitenwände der Stege sind stark zerklüftet (Abb. 4.2-5), typische Abformfehler sind in Abb. 4.2-6 dargestellt.

Das linke Bild in Abb. 4.2-6 zeigt eine aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit während der Entformung herausgerissene Strukturseitenwand. Bei zu hoher Verzahnung von Formeinsatz und ausgehärtetem Reaktionsharz kommt es zu einem kompletten Abreißen des Bauteils während des Entformens. Der Spalt auf der linken Seite und das bereits leichte Abheben der Struktur in der Mitte weist zum einen auf den Reaktionsschwund und zum anderen auf ein Hängen-bleiben des Kunststoffes an der Strukturstirnseite hin. Die glatte Oberfläche in der Strukturmitte des Bildes auf der rechten Seite von Abb. 4.2-6 deutet auf eine Luftblase im Formeinsatz und damit auf ein ungenügendes Vakuum im Formnest vor der Abformung hin.

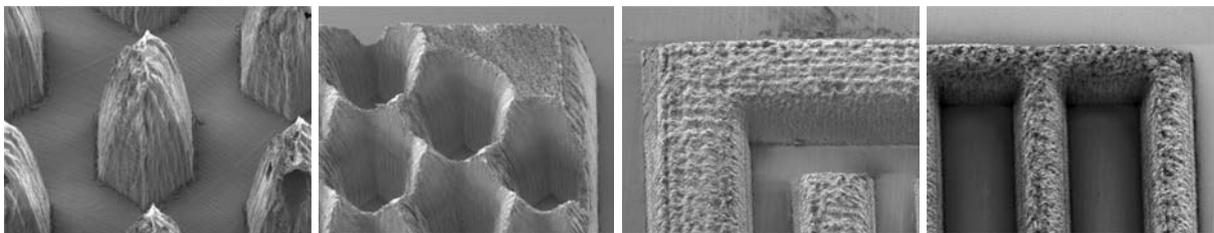


Abb. 4.2-5 In PMMA abgeformte Mikrostrukturen der in Abb. 4.2-4 gezeigten Formeinsätze.

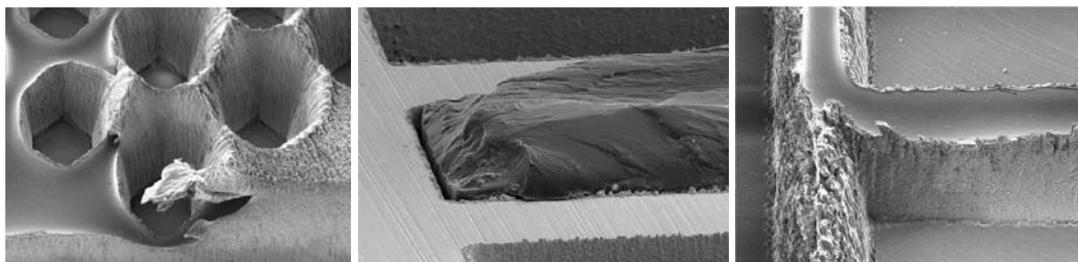


Abb. 4.2-6 REM-Aufnahmen typischer Abformdefekte.

Die erfolgreiche Abformung von sowohl Grabenstrukturen als auch von frei stehenden Mikrostrukturen mit kleinen Aspektverhältnissen, welche durch Laserstrahlbearbeitung erzeugt wurden, konnte durch weitere Verfahrensoptimierung auf größere Aspektverhältnisse bis zehn übertragen werden. Allerdings hat sich dabei ergeben, dass bei Verwendung von PMMA-basierten Reaktionsharzen und rauen Hartmetallformeinsätzen die PMMA-Stege aufgrund der Materialsprödigkeit abreißen, das nach der Aushärtung noch flexible Polyester sich jedoch problemlos abformen lässt. Unter Verwendung des in Kap. 2.2.2 gezeigten Formeinsatzes mit Grabenteststrukturen konnten frei stehende Stege mit einer Höhe von 400 μm und einer Strukturbreite von 40 μm , d. h. Aspektverhältnis 10, in Polyester hergestellt werden (Abb. 4.2-7). Die Detailaufnahmen zeigen durch die Herstellung bedingte periodische Seitenwandstrukturen, die Stirnseitendarstellung die für die Laserstrahlstrukturierung typische konische Form der Stege. Die anderen in Kap. 2.2.2 gezeigten Formeinsätze - Mikroventil und Chiphalter - mit ihren kleinen Aspektverhältnissen ließen sich problemlos mit Plexit M1 replizieren (Abb. 4.2-8). Die verschiedenen sowohl Formeinsatz- als auch Form-

teilabbildungen zeigen, dass die Hartmetallformeinsätze eine signifikant höhere Oberflächenrauheit (Seitenwand: $R_a = 1 - 2 \mu\text{m}$, Struktur $R_a < 5 \mu\text{m}$, nach Excimerlaser-Glättung: $R_a = 300 \text{ nm}$) als beispielsweise die Stahlformeinsätze aufweisen.

Nach weiterer Optimierung beider Technologien - Formeinsatzherstellung und Replikation - kann die Kombination beider Prozesstechnologien als neuartiges, schnelles Herstellungsverfahren von mikrostrukturierten Prototypen eingesetzt werden. In weniger als 2 Tagen ist es möglich, ein gegebenes CAD-Design in ein mikrostrukturiertes Kunststoffbauteil inkl. Qualitätskontrolle von Formeinsatz und Bauteil umzusetzen [Pfle2003a, Hane2002b].

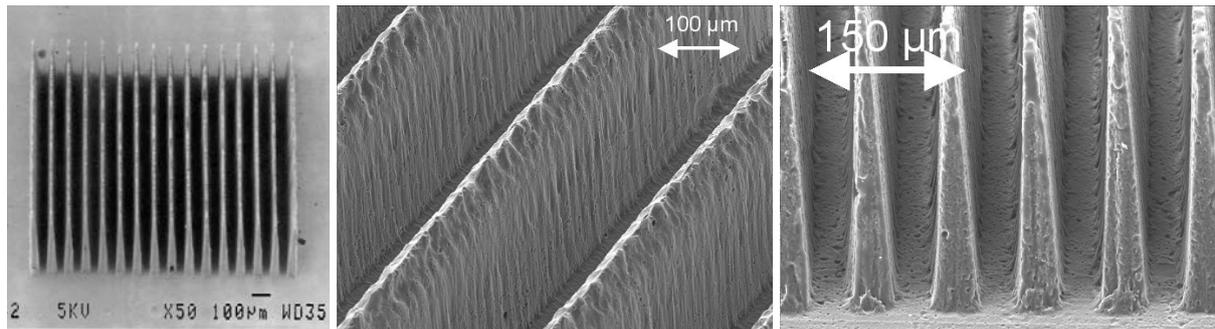


Abb. 4.2-7 Abgeformtes Polyesterformteil des in Abb. 2.2.2-2 gezeigten Hartmetalltestformeinsatzes: Übersicht und Detailaufnahmen.

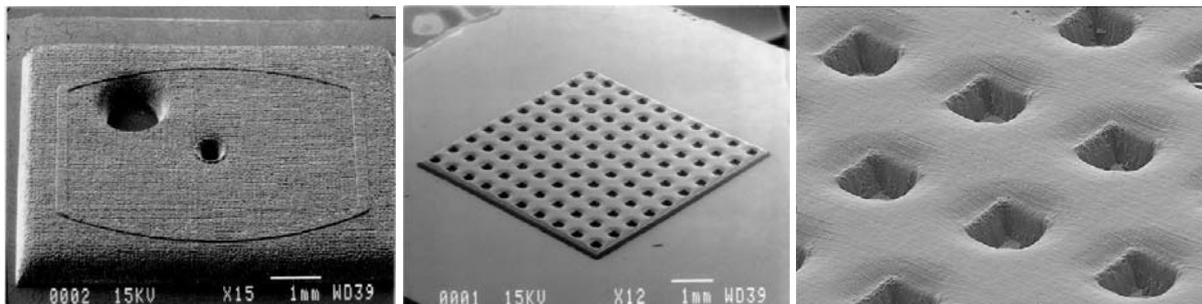


Abb. 4.2-8 Abgeformte Kunststoffbauteile der in Abb. 2.2.2-2 gezeigten Testformeinsätze Mikroventil (PMMA) und Chiphalter (PMMA), sowie Detailaufnahme der Sacklöcher.

4.3 Rapid-Prototyping von mikrofluidischen Bauteilen

Ein erstes Beispiel für ein mikrostrukturiertes Bauteil, welches über die unter 4.2.2 vorgestellten Prozesssequenz hergestellt wurde, war ein einfacher Kapillarelektrophoresechip (CE-Chips, Abb. 4.3-1). CE-Chips werden aus Glas, Silizium oder Quarzglas hergestellt und dienen zur Analyse von kleinsten Fluidvolumina [Li1992, Beck1998]. Die Grundgeometrie besteht aus einer kreuzförmigen Fluidkanalstruktur, alle Ein- und Auslasspunkte sind elektrisch kontaktiert. Die zu analysierende Probe wird in den kurzen Arm der Kreuzstruktur aufgebracht, die Proteinbestandteile können aufgrund ihrer Zwitterionenstruktur in einem elektrischen Feld zur Gegenelektrode wandern. Dabei kommt es aufgrund der geringen Kanallänge nicht zu einer Auftrennung in die einzelnen Proteinbestandteile. Nach Abschalten des elektrischen Feldes im Probenarm und Anlegen des E-Feldes in der Trennstrecke wird ein Probenvolumenelement aus dem Probenarm in die Trennstrecke extrahiert, die einzelnen

Komponenten werden in Analogie zu chromatographischen Verfahren in der Trennstrecke aufgetrennt und können beispielsweise mit einem Fluoreszenzdetektor einzeln nachgewiesen werden. In Abhängigkeit von der Fluidkanalgeometrie beträgt das zu analysierende Fluidvolumen wenige Pico- bis Nanoliter. Aufgrund des Detektionsverfahrens und aus hygienischen Gründen ist die Verwendung von transparentem Kunststoff und die Konzeption als Einwegbauteil sinnvoll und kostengünstig, so dass nach ersten Designstudien und Fluidkanaloptimierung eine Massenfertigung im Mikrospritzverfahren angezeigt ist.

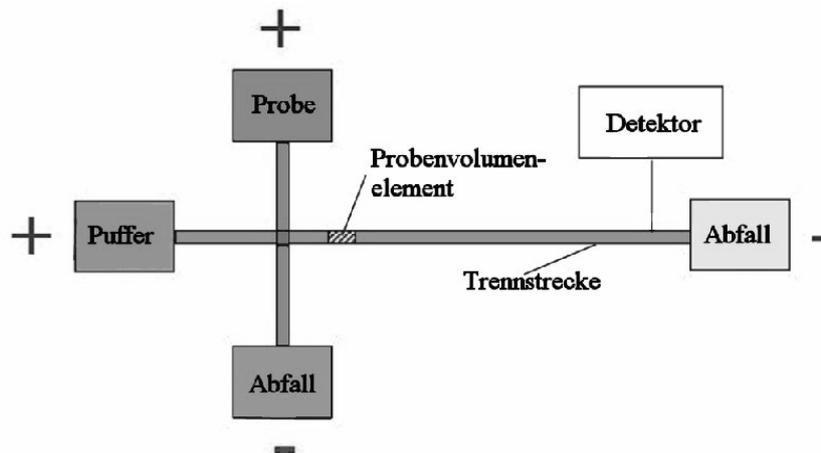


Abb. 4.3-1 Prinzipskizze Kapillarelektrophoresechip.

Zu Beginn wurde ein erster Formeinsatz mit einer CE-Chip Basisstruktur mittels Laserspanen hergestellt und über das Photomolding in PMMA abgeformt (Abb. 4.3-2). Das Bauteildesign bestand aus einer einfachen Kreuzungsstruktur mit einer Kanalbreite von 98 μm und einer Höhe von 25 μm entsprechend einem Probenvolumen von 0.24 nL. Die Oberflächenrauheit des Stahl-Formeinsatzes betrug 0.5 μm (R_a). In einem zweiten Schritt wurde die Ein- und Auslassgeometrie variiert, die Kanalbreite auf 50 μm nahezu halbiert, die Höhe auf 8 μm reduziert und durch eine Änderung im Kreuzungsbereich der Fluidkanäle das Probenvolumenelement vergrößert (Abb. 4.3-3). Eine weitere Prozessoptimierung des Laserspanens konnte die mittlere Oberflächenrauheit R_a auf 300 nm, ein anschließendes Laserpolieren mit dem Excimer-Laser auf einen R_a -Wert von 200 nm absenken. Elektrochemisches Polieren reduzierte die Oberflächenrauheit weiter auf R_a -Werte bis zu 100 nm. Alle Designänderungen wurden durch eine Abformung mittels Photomolding und anschließender Bauteilkontrolle umgesetzt.

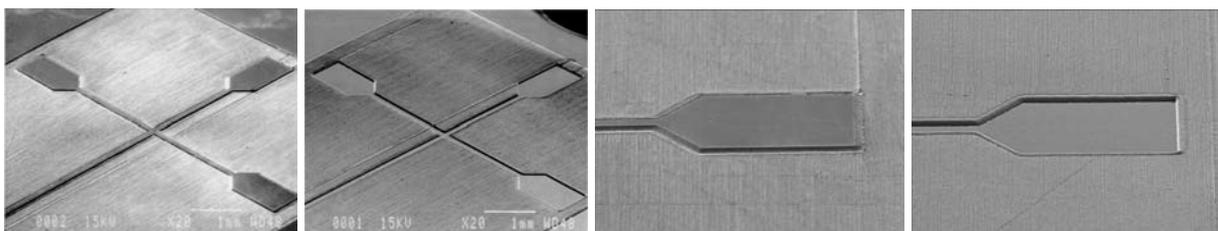


Abb. 4.3-2 Erste CE-Chip Designstudie: Stahl-Formeinsatz und PMMA-Formteil.

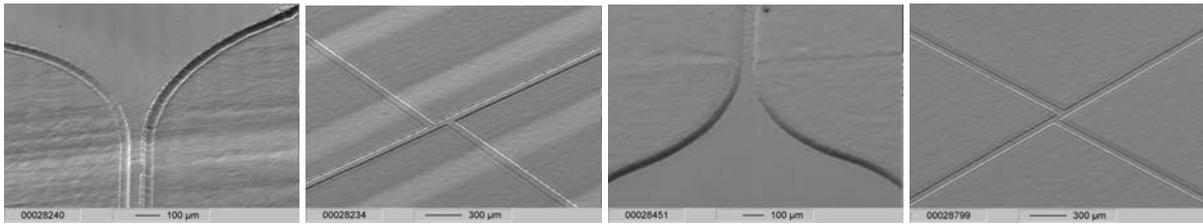


Abb. 4.3-3 Modifiziertes CE-Chip Design: Links: Stahl-Formeinsatz, rechts PMMA-Formteil.

Die erfolgreiche Replikation und die Funktionskontrolle war die Grundlage für eine weitere Designoptimierung. Nach Deckelung des CE-Chips mit einer PMMA-Platte, elektrische Kontaktierung und Anbringen der Fluidanschlüsse konnte ein Funktionstest erfolgreich durchgeführt werden (Abb. 4.3-4). Ein mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiertes Testprotein in einer Flüssigkeit wurde in den Probenkanal injiziert und mittels angelegtem E-Feld zur Gegenelektrode transportiert (Abb. 4.3-4, Bild 2 und 3). Nach Ausschalten des Proben-E-Feldes und Anlegen des Trennstrecken-E-Feldes wurde ein Probenvolumenelement in die Trennstrecke extrahiert (Abb. 4.3-4, Bild 4) und in Richtung Detektor/Gegenelektrode transportiert (Abb. 4.3-4, Bild 5 und 6).

Es konnte somit sowohl die grundsätzliche Funktion als auch die Dichtheit des CE-Chips nachgewiesen werden.

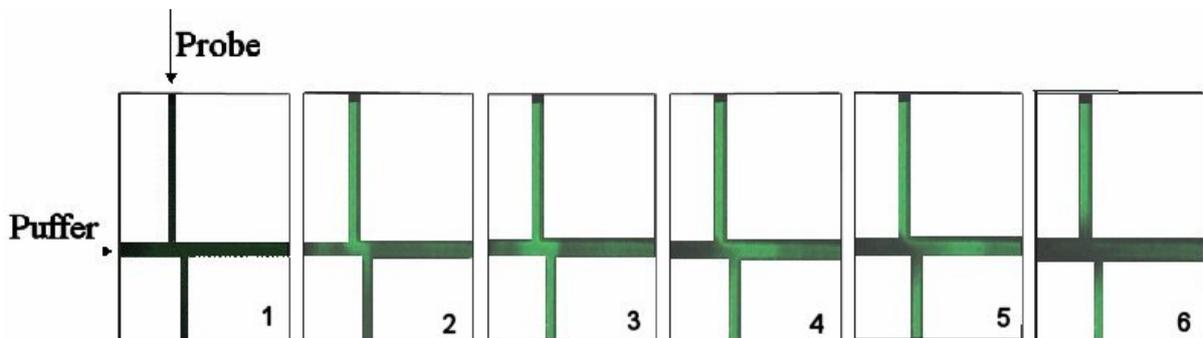


Abb. 4.3-4 Photographische Aufnahmen eines CE-Chip Funktionstests: Probenfluid ist zur besseren Visualisierung mit Fluorescein eingefärbt.

Weitere fluidische Strukturen für Anwendungen in der Mikroreaktionstechnik wie Verzweiger- und Mischer-elemente sowie lange Strömungsrohrreaktorstrukturen ließen sich unter Verwendung von laserstrukturierten Formeinsätzen [Pfle2001] problemlos in PMMA oder Polyester mittels Photomolding abformen (Abb. 4.3-5).

Aus Kostengründen sind die bisher gezeigten laserstrukturierten Formeinsätze aus kleinen Hartmetall- oder Stahlplättchen gefertigt und nicht kompatibel mit der am Forschungszentrum Karlsruhe etablierten Standard-Formeinsatz-Geometrie von 30 x 70 x 5-10 mm³. Es muss daher zur Aufnahme der laserstrukturierten Formeinsätze in die Werkzeughalteplatten ein Stahladapter verwendet werden, welcher ein schnelles Austauschen der Formeinsatzplättchen ermöglicht (Abb. 4.3-6).

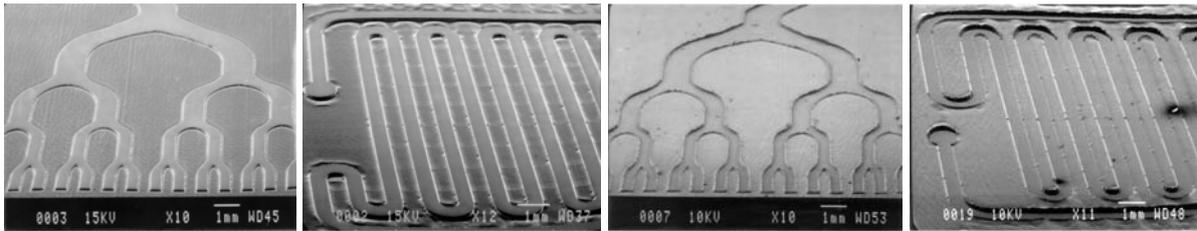


Abb. 4.3-5 Fluidische Mikrostrukturen: links Formeinsätze, rechts abgeformte PMMA-Bauteile.

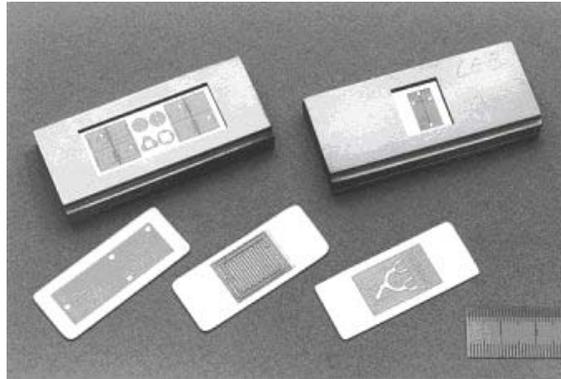


Abb. 4.3-6 Mikrostrukturierte Formeinsätze und Formwerkzeugadapter.

Die Verwendung der Adapter erlaubt die Verwendung von dünnen Folienformeinsätzen, allerdings treten zwei grundlegende Probleme auf. Zum einen kann das niedrig viskose Reaktionsharz bei fehlerhafter Montage zwischen Formeinsatzstirnfläche und Adapter fließen und zum anderen kann die relativ hohe Stufe (ca. 1 mm) zwischen Adapter- und Formeinsatzstirnfläche bei einer nicht ideal senkrechten Entformung zum Abreißen der Mikrostruktur führen. Es hat sich als günstig erwiesen, die Stufe möglichst dünn auszuführen und mit einer Entformungsschräge zu versehen.

4.4 Abformung von Keramik- und Kunststoffformeinsätzen

Neben Metallen sind keramische Materialien als Formeinsatzmaterialien von besonderem Interesse, da sie beispielsweise bei abrasiven Feedstocksystemen eine signifikante Standzeitverlängerung der mikrostrukturierten Formeinsätze ermöglichen sollten. Ein Standard-4"-Zoll-Aluminiumoxidwafer wurde daher mittels CO_2 -Laser auf das notwendige Adaptermaß geschnitten und anschließend mit einem Q-switched Nd:YAG-Laser strukturiert (CE-Chip), allerdings sind die Rauwerte relativ hoch ($R_a = 0.8 \mu\text{m}$, $R_z = 11.2 \mu\text{m}$). Eine Abformung ist dennoch gut möglich. Die Mikrostrukturierung mittels Excimer-Laser führt zu erheblich verbesserten Rauwerten ($R_a = 0.2 \mu\text{m}$, $R_z = 1.2 \mu\text{m}$) und ermöglicht die Abformung von Teststrukturen mit hohen Aspektverhältnissen (Abb. 4.4-1, Mitte und rechts). Die gezeigten Nadeln aus PMMA weisen an der Spitze eine Breite von $3 \mu\text{m}$ und eine Gesamthöhe von $61 \mu\text{m}$ auf, so dass die Struktur ein Aspektverhältnis von 20 besitzt. Die genauen Prozessparameter zur Herstellung keramischer Formeinsätze sind unter [Pfle2003a] beschrieben.

Die Laserstrukturierungstechniken Ablation und Laserspanen sind bei der Verwendung von Kunststoffen als Formeinsatzmaterialien aufgrund der Materialeigenschaften der Polymere nicht möglich. Die Verwendung von Excimer-Lasern mit Wellenlängen kleiner 300 nm (KrF: 248 nm) oder frequenzvervierten Nd:YAG-Lasern (266 nm) und Polymeren, welche aromatische Gruppen enthalten, erlaubt die direkte Zerstörung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Daher wurden zur Herstellung von Kunststoffformeinsätzen PSU, PEEK und PI aus folgenden Gründen ausgewählt:

- Vorhandensein von aromatischen Gruppen im Polymer
- Erhöhte chemische und thermische Stabilität gegen organische Lösungsmittel und Reaktionsharze.

Aus den o.g. Kunststoffen wurden Formeinsätze mit einfachen Teststrukturen (Gräben, Löcher) mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen hergestellt. Eine detaillierte Prozessbeschreibung der Formeinsatzherstellung findet sich in [Pfle2003a]. Im Unterschied zur Fertigung von metallischen und keramischen Formeinsätzen sind die Oberflächenrauwerte R_a wesentlich geringer (Stahl: 200-300 nm, Al_2O_3 : 180-215 nm, PI: < 100 nm). Diese Werte liegen im Bereich der Rauwerte von nach dem LIGA-Verfahren gefertigten Formeinsätzen [Pfle2003a].

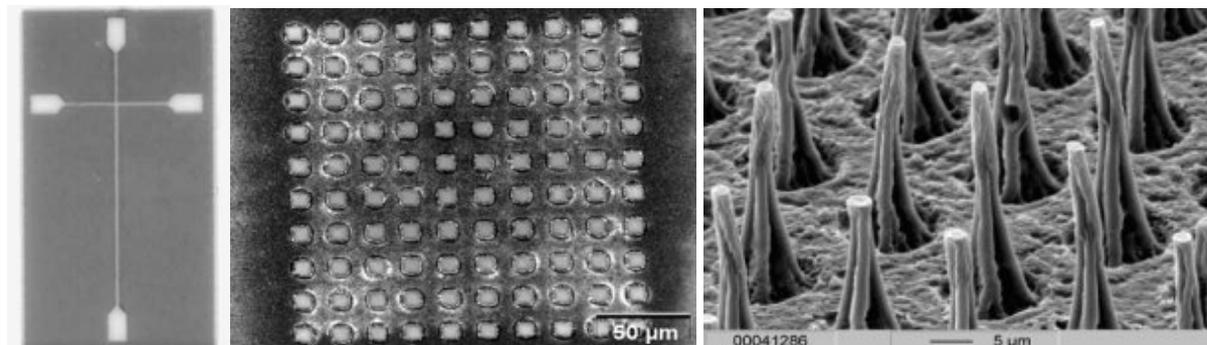


Abb. 4.4-1 Mittels Laserablation hergestellter CE-Chip-Formeinsatz sowie Locharray aus Aluminiumoxid und abgeformtes PMMA-Bauteil.

REM-Aufnahmen von abgeformten PSU-Formeinsätzen zeigen oberflächliche Beschädigungen, beispielsweise durch oberflächliches Quellen des Polymers. Formeinsätze aus PEEK zeigen ein ähnliches Verhalten, PI-Formeinsätze zeigen keine Oberflächenveränderung. Die Standzeit der Formeinsätze ist relativ gering, daher wurde eine oberflächliche Schutzschicht aus wenigen nm Gold aufgedampft, die Standzeit konnte speziell bei PI signifikant verlängert werden (Tab. 4.4-1). Mikrostrukturen mit größeren Aspektverhältnissen bis zehn lassen sich unter Verwendung von PI-Formeinsätzen ebenfalls abformen, Abb. 4.4-2 zeigt frei stehende PMMA-Stege (Höhe: 100 μm, Breite: 10 μm und Pins (Höhe: 61 μm, Durchmesser: 8 μm), letztere mit einem Abstand von 6 μm zum nächsten Pin.

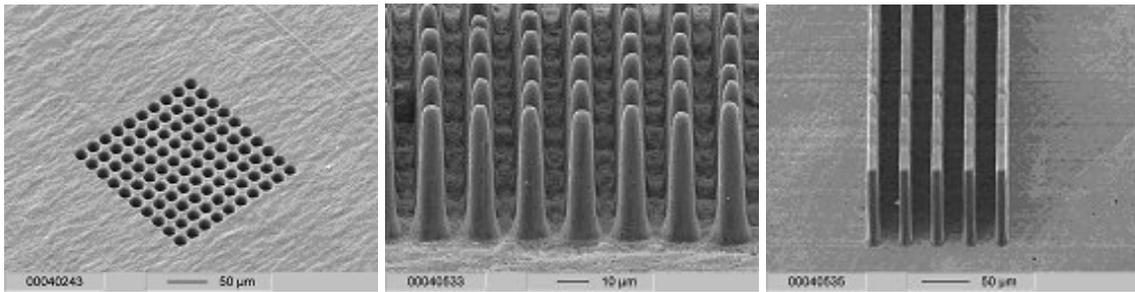


Abb. 4.4-2 PI-Formeinsatz und abgeformte PMMA-Bauteile.

PI hat sich aufgrund der gezeigten Ergebnisse als hervorragender Werkstoff zur Herstellung von laserstrukturierten Formeinsätzen herausgestellt, welche auch bereits im Mikrospritzgießen eingesetzt wurden.

Tab. 4.4-1 Vergleich der Standzeiten von Kunststoffformeinsätzen.

	PSU		PEEK		PI	
	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
	Schutzschicht		Schutzschicht		Schutzschicht	
Standzeit (100%ige defektfreie Strukturen nach der Entformung)	1	3	3	5	4	>20

4.5 Abformtreue von Kunststoffbauteilen

Zur Überprüfung der Formtreue und der Reproduzierbarkeit bei Kunststoffteilen wurde an einem PMMA-Formteil (CE-2 Chip) und dem dazugehörigen Formeinsatz mittels Lichtmikroskop die Breite der Stege vermessen. Die Messungen wurden jeweils an drei fixen Positionen des Formteils und des Formeinsatzes vorgenommen. Es ist zu erkennen, dass der maximale Unterschied zwischen Formteil und Formeinsatz 2 µm beträgt (Tab. 4.5-1, Abb. 4.5-1) entsprechend einer Maßgenauigkeit besser 1%.

Tab. 4.5-1 Vergleich der Strukturmaße im Formeinsatz und im abgeformten PMMA-Teil.

Mittelwerte	Formeinsatz [µm]	Formteil [µm]	Abweichung [µm] / [%]
Pos. 1	206.3	208.0	1.7 / 0.8
Pos. 2	177.7	179.7	2.0 / 1.0
Pos. 3	188.5	188.1	0.4 / 0.2

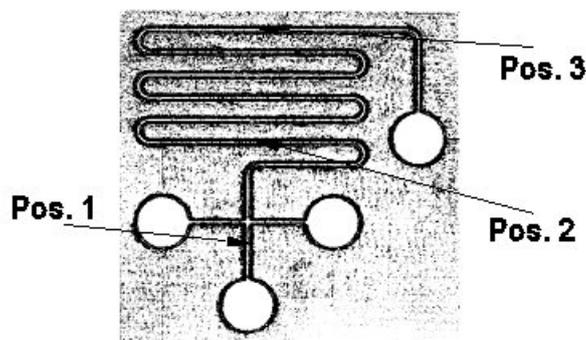


Abb. 4.5-1 Messpunkte des verwendeten Greiner Bio One CE Chip Formeinsatzes.

4.6 Photomolding von Kompositbauteilen

Das Photomolding-Verfahren, ursprünglich nur zur Herstellung von mikrostrukturierten Kunststoffbauteilen konzipiert, lässt sich ebenfalls für ein Rapid-Prototyping von keramischen Bauteilen verwenden. Allerdings ergeben sich einige verfahrenstechnische und materialspezifische Änderungen. In Analogie zum keramischen Spitzgießen muss bis zum keramischen Endprodukt eine vierstufige Prozesskette durchlaufen werden, jeder dieser einzelnen Verfahrensschritte hat einen signifikanten Einfluss auf die spätere Bauteilqualität:

1. Formmassenherstellung (Feedstock)
2. Abformung
3. Entbindern
4. Sintern.

Zur Herstellung keramischer Bauteile mit hoher Sinterdichte ist einerseits ein möglichst großer Feststoffanteil in der Formmasse notwendig, andererseits verringern hohe Füllstoffanteile die Fließfähigkeit und verschlechtern somit die Abformbarkeit. Es ist daher ein Kompromiss zwischen diesen beiden gegenläufigen Kriterien zu finden. Es sind somit grundlegende Untersuchungen zu den Fließeigenschaften der Komposite durchzuführen, ebenso ist der Einfluss von Partikelgröße, spezifischer Oberfläche, Füllgrad, Dispergierverfahren, Oberflächenpolarität sowie Pulvermorphologie zu ermitteln. Diese Untersuchungen sind im Kapitel 3, ab S. 50, ausführlich dargelegt, ebenso der Einfluss der Viskosität des Binders, d.h. der hier verwendeten Reaktionsharze (Plexite bzw. ungesättigte Polyesterharze), auf den erreichbaren Füllgrad. Die Zusammensetzung der abzuformenden Komposite muss aufgrund der Nichttransparenz um organische Peroxide zur Initiierung der Radikalkettenreaktion und der Reaktionsharzpolymerisation erweitert werden. Der Peroxidzerfall erfolgt aufgrund der Wärmeemission der UV-Belichtungsquelle. Die Aushärtezeit verlängert sich aufgrund der Zerfallscharakteristik der verwendeten Peroxide auf 20-30 min bei einer Bauteildicke von 3 mm. Eine Schädigung des entstehenden PMMAs oder Polyesters durch die intensive UV-Strahlung ist aufgrund der kurzen Belichtungszeit nicht zu erwarten, eine signifikante Polymerdegradation ist auch bei dieser hohen Lichtintensität erst nach mehreren hundert Stunden nachweisbar [Sign2003].

Erste mikrostrukturierte Kompositbauteile wurden unter Verwendung eines mikromechanisch gefertigten Formeinsatzes mit einfachen Stegstrukturen (Breite 300 μm , Höhe 600 μm) hergestellt. Als Füllstoff diente das bereits beschriebene **Quarzpulver** (Dorsilit 405, Fa. Dornier), dispergiert in Plexit55 [Hane1998a, Hane1998b]. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden ausschließlich Polyester-Aluminiumoxid-Komposite im Hinblick auf deren Abformbarkeit verwendet. Abb. 4.6-1 zeigt REM-Aufnahmen abgeformter Stegstrukturen aus einem UPM1- Al_2O_3 -Komposit (Keramikanteil 40.3 Vol%). Die vergrößerte Darstellung der

Stegstruktur (Abb. 4.6-1, rechts) zeigt eine inhomogene Verteilung der Keramikpartikel bzw. große, harte Partikelagglomerate, welche beim Dispergieren im Reaktionsharz nicht aufgebrochen werden konnten. Es wurden daher feinere Aluminiumoxid-Pulver (**TM DAR**) im Hinblick auf ihre Verwendung in Kompositformmassen untersucht.

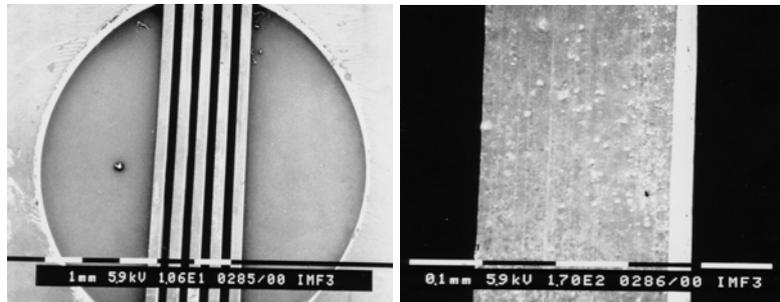


Abb. 4.6-1 Grünling aus UPM1-Al₂O₃ (**CT3000SG**), Höhe der Stege 600 µm, Breite 300 µm.

Höhere Aluminiumoxidfüllgrade über 40 Vol% in den Reaktionsbasismischungen UPM1 und UPM2 resultierten aufgrund der sehr hohen Formmasseviskosität z.T. in einer schlechten Formfüllung. Ebenso ließen sich diese Formmassen nicht mehr entgasen, so dass in den abgeformten Bauteilen Lunker vorhanden waren. Diese Problematik konnte teilweise durch die Verwendung der mit Styrol verdünnten ungesättigten Polyester-mischungen UPM3 bis UPM4 beseitigt werden. Die Erhöhung des Styrolanteils führt zu einer leichten Erhöhung der Glas-temperatur, ein signifikanter Einfluss des Styrolgehaltes auf die Zersetzungstemperatur lässt sich nicht beobachten [Sanc2000]. Die hochverdünnten Mischungen UPM3 und UPM4 zeigten allerdings ein sehr schlechtes Benetzungsverhalten der Keramikpulver, so dass es partiell zur Phasenseparation in den Abformmischungen kam. Ein verbessertes Benetzungsverhalten sowie eine reduzierte Kompositviskosität konnte durch die Verwendung des Dispergators D510 erzielt werden. Die Optimierung der Zusammensetzung der Abformmassen ermöglichte die Replikation von mikrostrukturierten Formeinsätzen in guter Qualität. Es konnten Kapillarelektrophoresechips aus einem **UPM3-TM DAR-Komposit** unter Verwendung eines mittels Laserstrahlbearbeitung hergestellten Stahlformeinsatzes abgeformt werden (Abb. 4.6-2) [Hane2004].

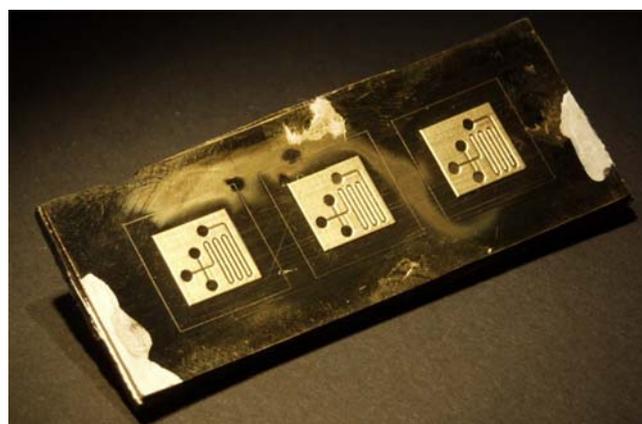


Abb. 4.6-2 CE-Chip, bestehend aus einem Polyester-Aluminiumoxid (TM DAR)-Komposit.

4.7 Eigenschaften von Kunststoff-Keramik-Kompositen

Die **Vickers-Mikrohärte** der UP-Aluminiumoxid-Komposite ändert sich mit zunehmendem Keramikgehalt nur wenig (Abb. 4.7-1). Die Absolutwerte werden durch die sehr geringe Härte der polymeren Matrix bestimmt. Bezogen auf die Härte des reinen Polyesters steigt die Vickershärte bei einem Keramikanteil von 46.4 Vol% nur um ca. 57%. Im Vergleich zu gesintertem Aluminiumoxid (Vickershärte ca. 2000 HV) sind die gemessenen Werte sehr klein. Dies kann möglicherweise mit dem Messverfahren zusammenhängen, da beim Eindringen des Messdiamanten die polymere Matrix inkl. der dispergierten Keramikpartikel leicht nachgibt und wegfließt. Dies ist erst nach dem kritischen Füllgrad nicht mehr möglich; allerdings ist es experimentell nahezu unmöglich, Kompositformteile mit höherem Keramikanteil herzustellen, da bereits bei 46.2 Vol% Lunker in den Bauteilen vorhanden sind.

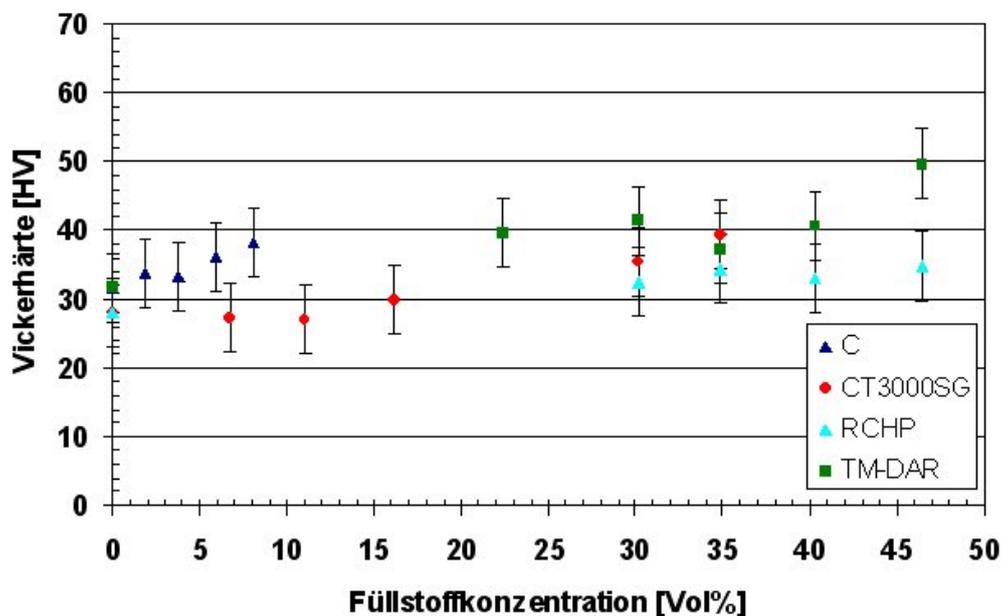


Abb. 4.7-1 Vickershärte von verschiedenen Polyester- Al_2O_3 -Kompositen.

Die Zugabe von nanoskaligem Aluminiumoxid-C führt bereits bei geringen Konzentrationen zu einem - wenn auch geringen - Anstieg der Vickershärte um 21%. Der Härteanstieg bei einem Anteil von 8 Vol% der nanoskaligen Keramik entspricht bei den mikroskaligen Keramiken einem Volumenanteil von 46.4%, bei dem aufgrund der mittleren Partikelgröße von 166 nm zu den größeren nanoskaligen Aluminiumoxiden zu zählendem TM DAR bereits bei einem Volumenanteil von 22%. Die Zugabe von nanoskaligem Aluminiumoxid erhöht nach den vorliegenden Ergebnissen die Härte stärker als mikroskaliges Aluminiumoxid. Dieser Unterschied ist auch bei dem Einfluss des Keramikanteils auf die Kompositviskosität zu beobachten. Nanoskalige Keramikpulver binden aufgrund der größeren Oberfläche mehr Polymer, dadurch ist das Fließen behindert, der eindringende Diamant erfährt bei der Härtemessung einen größeren Widerstand.

Amorphe Polymere und Kunststoffe weisen i. Allg. eine relativ große **thermische Ausdehnung** mit Werten um 10^{-4} 1/K im Vergleich zu Silizium oder Keramiken mit Werten von 10^{-6} 1/K auf. Bei binären Kompositen ist in erster guter Näherung eine lineare Abhängigkeit mit den Volumenanteilen der Einzelkomponenten zu erwarten (Gl. 4.7-1).

Thermische Ausdehnung:
$$\alpha_{\text{Komposit}} = \frac{\alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2}{V_{\text{Komposit}}} \quad (4.7-1)$$

Durch Zugabe von Keramikpulver zu Kunststoffen ist es daher möglich, die thermische Ausdehnung abzusenken. Allerdings gelingt dies nur, wenn die Einzelkomponenten einen stabilen Verbund ausbilden. Die thermische Ausdehnung von UPM1-TM DAR-Kompositen mit unterschiedlichen Keramikanteilen wurde mittels Dilatometrie ermittelt. Mit steigendem Keramikanteil sinkt der Ausdehnungskoeffizient, der leicht erhöhte Wert des Komposits mit einem Keramikanteil von 40 Vol% ist auf die hohe Viskosität der Mischung und dem resultierenden eingeschlossenen Luftanteil zurückzuführen (Abb. 4.7-2). Unter Berücksichtigung der Werte für die beiden Einzelkomponenten (UP: 2×10^{-4} 1/K, Al_2O_3 : 6×10^{-6} 1/K) konnte eine lineare Abhängigkeit der thermischen Ausdehnung mit dem Keramikanteil gefunden werden.

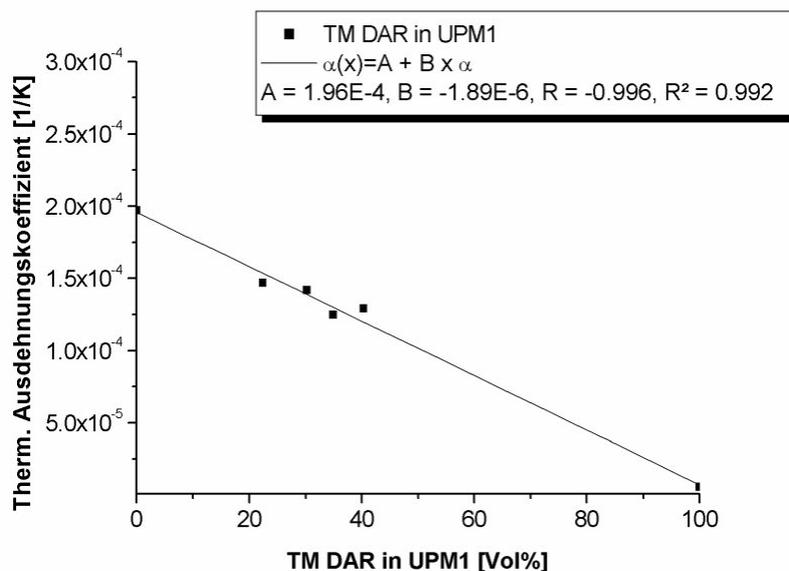


Abb. 4.7-2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient von UPM1-TM DAR-Kompositen.

4.8 Entbindern und Sintern von Kompositbauteilen

Zur Herstellung der keramischen Bauteile muss das abgeformte Kompositbauteil thermisch entbindert und gesintert werden. Besonders kritisch ist dabei der Entbinderungsprozess, da sämtliche organischen Bestandteile sich bei Luftzutritt unter Volumenvergrößerung zersetzen und dies bei zu schneller Aufheizrate zur Bauteilzerstörung führen kann. Daher wird i. Allg. mittels Thermogravimetrie die Zersetzungskurve der ungefüllten Polymere und der Komposite bis zur Gewichtskonstanz ermittelt und daraus das Temperaturprogramm für die Entbinde-

nung und das sich anschließende Sintern abgeleitet. Das thermische Entbindern eines Komposits ist nur möglich, wenn sich das Polymer ohne besonders starke Volumenexpansion zersetzt. Daher wurden eine Reihe von verschiedenen ausgehärteten ungesättigten Polyesterproben im Hinblick auf ihr Zersetzungsverhalten an Luft thermogravimetrisch untersucht (Tab. 4.8-1).

Tab. 4.8-1 Thermogravimetrie an ausgehärteten UPMx Proben.

Mischung	Beginnende Zersetzung [°C]	Zersetzungsende [°C]
UPM1, 1% CGI1700	210	420
UPM1, 1% DLP	270	420
UPM3, 1% DLP	270	420
UPM4, 1% DLP	180	420
UPM3, 1% DLP, 75 Gew% Al ₂ O ₃	310	420

Die thermische Vernetzung führt zu einer höheren Zersetzungstemperatur (Kriterium: 95 Gew% Restmasse, i.e. 5 Gew% Masseverlust) als die photochemische Vernetzung des Reaktionsharzes. Der erhöhte Styrolgehalt bei UPM3 zeigt keinen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur, ein Styrolanteil von 80% im Reaktionsharz UPM4 führt zur signifikanten Absenkung der Zersetzungstemperatur, was aber auch auf ein Abdampfen von im vernetzten Polymer gelösten Styrol (Siedepunkt 146°C) zurückgeführt werden kann. Das Ersetzen von Polymer durch Füllstoffe, hier Aluminiumoxid, führt erwartungsgemäß zu einem höheren 95%-Restmassewert bei 310°C. Unabhängig von der Temperatur der beginnenden Zersetzung ist die Polymerdegradation bei 420°C weitestgehend abgeschlossen, eine endgültige Gewichtskonstanz wird bei 500°C erreicht (Abb. 4.8-1).

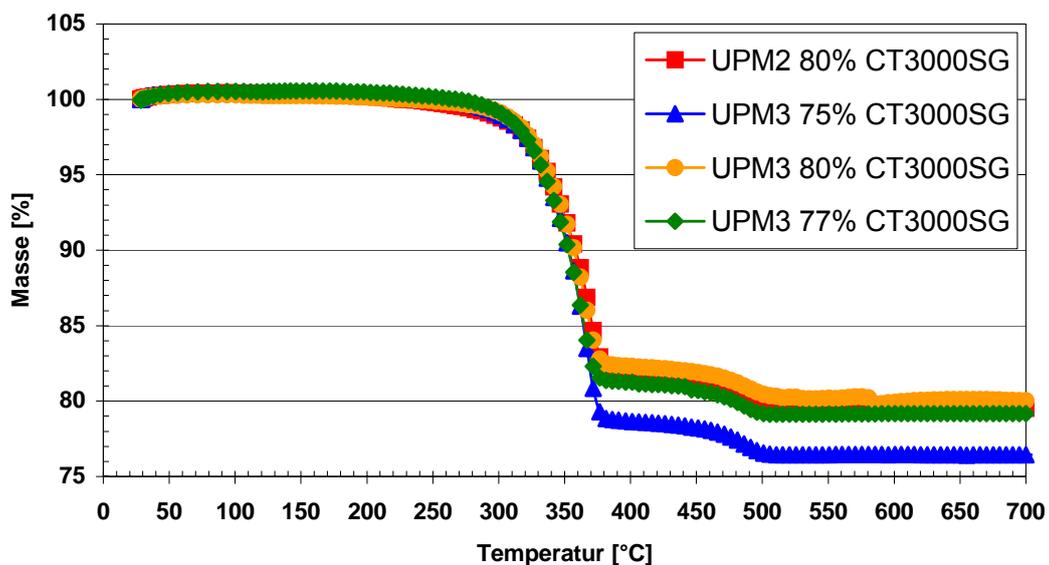


Abb. 4.8-1 Thermogravimetrie an UP/Al₂O₃-Kompositen.

Es ist meist sinnvoll, ca. 1-5 Gew% Restbinder im Bauteil zu belassen, da Spuren von Polymer die fragile, noch nicht gesinterte Keramik zusammenhalten. Daher wurde das Entbindungsprogramm bereits bei 430°C beendet. Aus technischen Gründen (präzisere Tempera-

turregelung) wurden die beiden Prozessschritte für die mit CT3000SG gefüllten Komposite (empfohlene Sintertemperatur: 1600°C) in zwei unterschiedlichen Kammeröfen durchgeführt. Es ergaben sich folgende Heizprogramme:

Entbindern:

- Aufheizen von 25°C auf 200°C mit 10 K/min
- Halten bei 200°C für 30 min
- Aufheizen von 200°C auf 430°C mit 1 K/min
- Halten bei 430°C für 30 min
- Abkühlen auf Umgebungstemperatur mit 5 K/min

Sintern:

- Aufheizen von 25°C auf 1600°C mit 10 K/min
- Halten bei 1600°C für 6 Stunden
- Abkühlen auf Umgebungstemperatur mit 5 K/min

Die Verwendung von nanoskaligem und damit sinteraktivem TM DAR Aluminiumoxid erlaubt die Reduzierung der Sintertemperatur auf 1400°C, so dass ein Ofenwechsel überflüssig wird und die Prozesszeit signifikant verkürzt wird. Die Ein-Ofen-Variante ermöglicht folgendes kombiniertes Entbinderungs- und Sinterprogramm:

- Aufheizen von 25°C auf 430°C mit 2 K/min
- Halten bei 430°C für 30 min
- Aufheizen von 430°C auf 1400°C mit 10 K/min
- Halten bei 1400°C für 6 Stunden
- Abkühlen auf Umgebungstemperatur mit 5 K/min

Abb. 4.8-2 zeigt für die Aluminiumoxide CT3000SG und TM DAR die theoretische Dichte als Funktion des Ausgangskeramikanteils im Komposit unter Verwendung der Reaktionsharzbasismischungen UPM2 und UPM3. Mit steigendem Al₂O₃-Anteil im UPM3 basierten Komposit steigt erwartungsgemäß die erzielbare Dichte im keramischen Bauteil nahezu linear, gemessen über die Auftriebsmethode. Das Komposit mit 53.6 Vol% CT3000SG ergibt eine Sinterdichte von 3.68 g/cm³, i.e. 94.2% der theoretischen Dichte von 3.91 g/cm³ für CT3000SG (Sintertemperatur 1600°C). Abformbare Komposite mit noch höheren Füllgraden lassen sich aufgrund der extrem hohen Viskosität nicht herstellen. Des Weiteren sind hochgefüllte Komposite nicht mehr zu entgasen, so dass die Porosität zunimmt respektive die Dichte abnimmt. Die Verwendung der höher viskosen Basismischung UPM2 als polymere Matrix führt zu höheren Viskositäten bei gleichem Keramikgehalt. Die UPM2-53.6 Vol% CT3000SG Mischung weist eine niedrigere Sinterdichte aufgrund der eingeschlossenen Luftblasen als das entsprechende UPM3-basierte Komposit auf. Die Absenkung des Keramikanteils auf 46.2 Vol% führt zur Viskositätsabsenkung und damit zur Sinterdichteerhöhung.

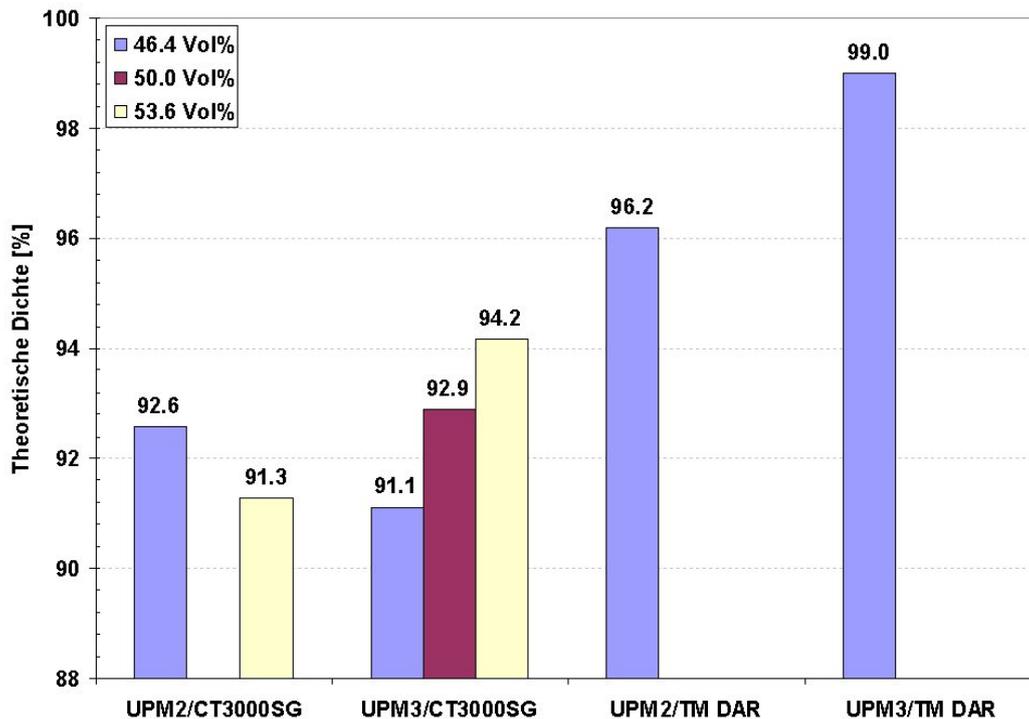


Abb. 4.8-2 Theoretische Dichte gesinterter Bauteile als Funktion der Kompositzusammensetzung.

Aluminiumoxidpulver mit kleinerer mittlerer Partikelgröße, wie das TM DAR-Pulver von Tai-me, weisen aufgrund der größeren Oberfläche eine höhere Sinteraktivität auf, daher sind unter gleichen Bedingungen höhere Sinterdichten zu erwarten bzw. bei niedrigeren Temperaturen vergleichbare Werte zu erzielen. Eine Kompositmischung UPM3 mit 46.2 Vol% TM DAR Aluminiumoxidpulver lässt sich zu keramischen mikrostrukturierten Teilen (Abb. 4.8-3) bereits bei einer Sintertemperatur von 1400°C mit einer Dichte von 3.92 g/cm³, i.e. 99.0% der theoretischen Dichte verarbeiten, das entsprechende UPM2-basierte Komposit erreicht nur 96.2% der theoretischen Dichte. Der direkte Vergleich der UPM2 bzw. UPM3-basierten TM DAR-haltigen Komposite zeigt den Einfluss der Kompositviskosität auf die erzielbare Grün- bzw. Sinterdichte. Die niedrigere Viskosität erlaubt eine bessere Formfüllung und einen geringeren Blasenanteil in der Formmasse.

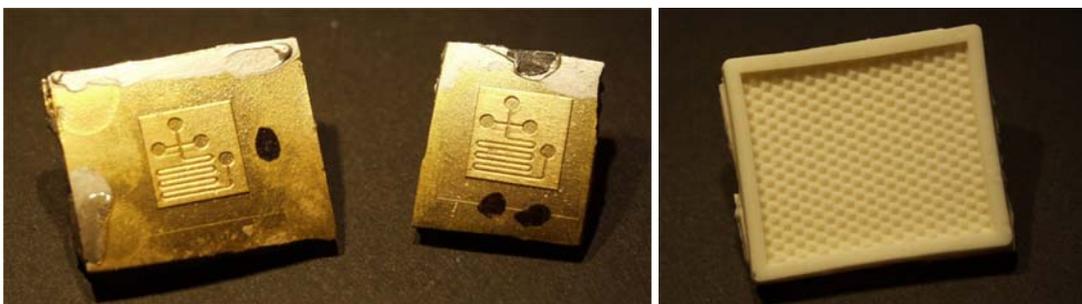


Abb. 4.8-3 Photographische Aufnahmen von gesinterten Al₂O₃ CE-Chips sowie eines Tripelspiegels.

Unter Berücksichtigung der einzelnen Prozessschritte können folgende Prozesszeiten für die Herstellung eines keramischen Prototypen wie den gezeigten CE-Chip ermittelt werden:

- | | |
|---|-------|
| 1. Formeinsatz- und Werkzeugeinbau | 0.5 h |
| 2. Kompositherstellung im Labormaßstab (500 g) inkl. Entgasen | 1.0 h |
| 3. Abformung des Grünlings | 1.0 h |
| 4. Entbindern und Sintern | 13 h. |

Es ist demzufolge möglich, einen keramischen Prototypen innerhalb eines Tages herzustellen.

Die Maßhaltigkeit bei Keramikbauteilen wird maßgeblich durch den Sinterschrumpf bestimmt. Die mittlere Partikelgröße des Keramikpulvers ist mit einem d_{50} -Wert von $0.166 \mu\text{m}$ um ein Vielfaches kleiner als die geometrischen Daten der abgeformten Mikrostrukturgrößen, so dass der Einfluss der Keramik auf die Abformgenauigkeit zu vernachlässigen ist. Zusätzlich zu der in Kap. 4.5 beschriebenen Abformtreue von 1% ist bei der Ermittlung des unter idealen Bedingungen isotropen Sinterschrumpfes die erzielte theoretische Dichte des Bauteils zu berücksichtigen. Zur Bestimmung des Sinterschrumpfes wurde an der CE-Chip-Struktur (Abb. 4.5-1) die Mitte der querverlaufenden Fluidstruktur sowohl an der Urform, am Grünkörper und am gesinterten Bauteil vermessen. Die Ermittlung der exakten Breite ist durch die leichte Abrundung der Fluidkanalkanten schwierig und damit fehlerbehaftet. Bei den untersuchten Mikrostrukturen liegt die Abweichung bei 0.4 bzw. 2.4% (gemittelt 1.4%, i.e. $\pm 0.7\%$ vom Sollmaß), im Fall des keramischen Spritzgießens werden Werte von $\pm 0.5\%$ vom Sollmaß angegeben.

4.9 Positionierung des Photomolding-Verfahrens

Der Einsatzbereich des Photomolding-Verfahrens liegt zum einen in der Prototypenfertigung von Kunststoffbauteilen im Stückzahlbereich von 1-20 und zur Abmusterung von neuen Formeinsätzen für die spätere Verwendung beim Heißprägen bzw. Spritzgießen. Zum anderen ermöglicht die einfache Materialaufarbeitung und der modulare Aufbau das Austesten neuartiger Materialsysteme wie Composite. Die technischen Spezifikationen des Photomolding, des Vakuumheißprägens und des Mikrospritzgießens sind im Vergleich in Tab. 4.9-1 aufgeführt.

In der jüngeren Literatur werden ähnliche Verfahren beschrieben, welche beispielsweise ein Aushärten von dünnen Filmen ($50 \mu\text{m}$) aus Epoxiden und Acrylaten zwischen einem mikrostrukturierten Formeinsatz und einem inerten Polymerfilm beschreiben (UV-Embossing). Mit diesem Verfahren lassen sich folienbasierte Strukturen mit Aspektverhältnissen bis fünf in wenigen Sekunden (8-12 s) herstellen [Chan2003]. Dieses Verfahren kann auch zur Herstellung von nicht invertierten Mikrostrukturen verwendet werden [Elsn2003]. Stark anwen-

dungsorientiert ist die Anwendung des UV-Embossing für die prototypische Herstellung von mikrooptischen Kunststoffbauteilen, speziell auf Siliziumsubstraten [Dann1999]. Erste Ansätze zur Verwendung dieses Verfahrens für die Massenfertigung von Kleinteilen werden ebenfalls beschrieben [Koba2003].

Tab. 4.9-1 Vergleich vom Photomolding Prozess mit Heißprägen und Mikrospritzgießen [Piot2003].

	Photomolding	Heißprägen	Mikrospritzgießen
Anwendungsbereich	Prototypenfertigung	Kleinserien	Massenfertigung
Typische Zykluszeit	1 min/mm Bauteildicke	5 – 30 min	55s – 8 min
Temperaturführung	Raumtemp.	Variotherm	Variotherm
Getestete Formein-satzmaterialien	Metall, Keramik, Kunststoff, Silizium	Metall, Keramik, Kunststoff, Silizium	Metall, Kunststoff, Silizium
Formeinsatzgröße	Max. 26 x 66 mm ²	26 x 66 mm ² und mehr, bis zu Ø 6"	Max. 26 x 66 mm ²
Kleinstes abgeformtes strukturelles Detail	200 nm	200 nm	200 nm
Bisher realisiertes größtes Aspektverh.: Frei stehende Struktur (Pin, Steg) Vergrabene Struktur (Loch, Kanal)	20 (h=61 µm, b=3µm) 20 (h=2 mm, b=100µm)	50 (h=200µm, b=4µm) 50 (h=200µm, b=4µm)	17 (h=2 mm, b=115µm) 25 (h=250µm, b=10µm)
Abformbare Materialien:	- Reaktionsharze - Komposite	- Thermoplaste - thermoplastische Elastomere	- Thermoplaste - thermoplastische Elastomere - Komposite
Herstellbare Bauteile	PMMA Polyester Keramik	Nahezu alle gängige Thermoplaste	Nahezu alle gängige Thermoplaste Keramik, Metall

5 Komposite für die Mikrooptik

Die Zugabe von nanoskaligen Keramiken zu Polymeren sollte, bei geeigneter Dispergierung und resultierenden Partikelgrößen kleiner 1/10 der zu untersuchenden Lichtwellenlänge (für sichtbares Licht entsprechend 40 nm), je nach Keramikart zu einer Absenkung bzw. Anhebung des Brechungsindex führen. Bezogen auf PMMA-basierte Wellenleiter sollte die Zugabe von Aerosilen zu einer Brechungsindexabsenkung, die Zugabe von Al₂O₃, ZrO₂, und TiO₂ zu einer Brechungsindexanhebung des Komposits führen. Tab. 5-1 listet für eine Vielzahl von Materialien die Brechungsindices im Sichtbaren auf.

Tab. 5-1 Brechungsindices wichtiger Materialien im Sichtbaren.

Materialklasse	Material	Gemittelter Brechungsindex n im Sichtbaren
Gläser	Fensterglas	1.51-1.52
	Borosilikatglas	1.47
	Quarzglas	1.44
Kristalle	SiO ₂ (β-Cristobalit)	1.55
	Al ₂ O ₃	1.76
	ZrO ₂	2.13-2.20 (Baddeleyit)
	TiO ₂	2.49-2.56 (Anatas), 2.62-2.90 (Rutil)
Aerosil	SiO ₂ (amorph)	1.45
Halbleiter	Si	3.42
	GaAs	3.45
Kunststoffe	PMMA	1.491
	PC	1.584
	Polyester	1.55-1.56

Elektronenreiche organische Verbindungen mit konjugiertem π -Elektronensystem absorbieren je nach molekularer Struktur, Elektronenzahl und elektronischer Struktur elektromagnetische Strahlung im UV- bzw. sichtbaren Bereich. Im Fall einer π - π -Doppelbindung wird während der Absorption ein Elektron in ein antibindendes π^* -Orbital angehoben, es kommt zu einem sogenannten π - π^* -Übergang. Bei einer nicht konjugierten Doppelbindung liegt die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Orbitalen bei ca. 7 eV, entsprechend einer Absorptionswellenlänge von ca. 180 nm. Liegen konjugierte Doppelbindungen vor, so wird die Energiedifferenz abgesenkt und die Absorptionswellenlänge bathochrom verschoben, d.h. zu größeren Wellenlängen hin ins Sichtbare [Zoll1991]. Die Existenz von sogenannten Donor-Akzeptor-Gruppen am konjugierten System führt zu signifikanten Ladungsverschiebungen am aromatischen System (charge-transfer-systems), die Absorptionsbanden liegen weit im Sichtbaren (500-600 nm) und weisen extrem hohe molare Absorptionskoeffizienten von 10⁶ auf. Zu dieser Farbstoffklasse gehören beispielsweise Azofarbstoffe. Diese Materialien finden in mikrooptischen Bauteilen unter Ausnutzung der nichtlinear optischen Eigenschaften Anwendung [Gord1990].

Gut geeignet sind elektronenreiche Chromophore mit ähnlichem zentralen Strukturelement (Abb. 5-1). Diese Farbstoffe lösen sich i. Allg. in den Reaktionsharzen bis auf die molekulare Ebene auf, so dass Streueffekte wie bei nanoskaligen Keramiken nicht zu erwarten sind.

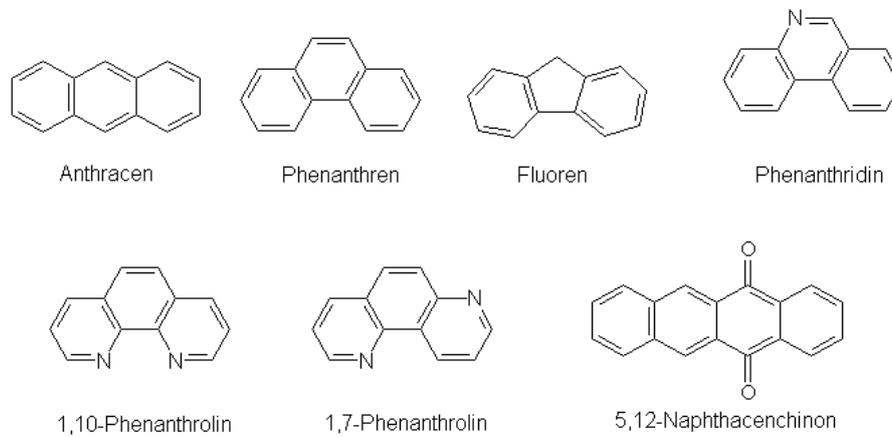


Abb. 5-1 Untersuchte elektronenreiche organische Verbindungen.

5.1 Kunststoff-Nanopulver-Komposite

Die optischen Eigenschaften, speziell die optische Dämpfung eines nanopartikelgefüllten Kunststoffs, hängen direkt von der eingesetzten Dispergiermethode ab. Je höher die eingetragenen Scherkräfte sind, desto stärker ist der Desagglomerationseffekt. Die resultierende optische Transmission ist entsprechend hoch. Tab. 5.1-1 listet exemplarisch für das Aerosil R8200, für $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ und Zirkonoxid (alle von Degussa) die optische Dämpfung bei 1520 nm als Funktion der Konzentration und der Dispergiermethode auf. Mit steigendem Energieeintrag, beginnend beim Turbinenrührer bis hin zum High Pressure Homogenizer, ist eine signifikante Reduzierung der optischen Dämpfung bis zu einem Faktor 15 (5 Gew% R8200) zu erkennen. Allerdings ist bei der Versuchsführung darauf zu achten, dass der mit zunehmenden Scherkräften steigende Energieeintrag nicht zu einer Verdampfung des niedrig siedenden Monomeranteils im Reaktionsharz und damit zu einer Viskositätserhöhung des Komposits führt. Je nach Dispergiervorgang muss daher das Komposit während der Dispergierung gekühlt werden.

Tab. 5.1-1 Optische Dämpfung als Funktion der Dispergiermethode und des Füllstoffgehalts (Gew%).

[dB/mm@1520 nm]	PMMA	5% R8200	10% R8200	1% Al_2O_3	0.2% ZrO_2	1% ZrO_2
Turbine	0.1	4.00	2.90	k.A.	k.A.	16.00
Dissolver	0.1	1.10	1.70	3.29	3.33	7.43
Hochgeschwindigkeit	0.1	0.44	0.76	1.27	1.31	6.05
Hochdruckverdüsung	0.1	0.26	0.57	0.59	0.91	4.36

Andere Arbeitsgruppen konnten eine Transparenz von Nanopartikel-Polymer-Kompositen nur dann erreichen, wenn die Brechungsindexdifferenz von polymerer Matrix und Nanokeramik auf Werte kleiner 10^{-3} angepasst wurden [Naga1999, Kaga1998]. Allerdings lagen bei

diesen Arbeiten wahrscheinlich Agglomerate der Nanokeramik vor. Neuere Untersuchungen zeigen, dass im Fall des Vorliegens von Primärpartikeln hochtransparente Komposite mit Brechungsindexdifferenzen im Bereich von 10^{-1} realisierbar sind. Dies konnte an Epoxid-SiO₂-Kompositen gezeigt werden [Naga2002].

Zur Anpassung des Brechungsindex von PMMA an optische Glasfasern ist eine Absenkung des Brechungsindex des polymeren Wellenleiters notwendig. Die Zugabe von Aerosilen ($n = 1.45$) zu dem plexitbasierten Reaktionsharz Plexit M2 ($n = 1.4897$) führt zu einer Absenkung der Brechzahl mit dem Aerosilgehalt (Abb. 5.1-1), alle gemessenen Werte beziehen sich auf eine Wellenlänge von 633 nm. Der höchste Füllgrad, entsprechend einer sehr hohen Brechungsindexabsenkung, lässt sich mit dem oberflächenmodifizierten Aerosil R8200 erzielen.

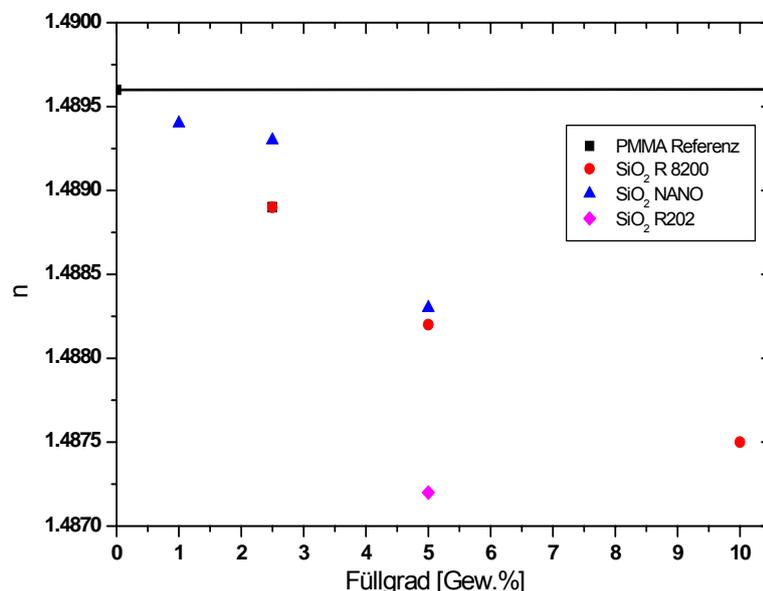


Abb. 5.1-1 Brechungsindex bei 633 nm als Funktion des Aerosil-Gehaltes.

Allerdings steigt die Viskosität des Komposits sehr stark an, so dass die Füllung von monomodigen Wellenleitergräben stark erschwert ist. Neben den kommerziell erhältlichen Aerosilen wurde ein nach dem Karlsruher Mikrowellenplasmasyntheseprozess [Voll2004] hergestelltes SiO₂ (SiO₂ NANO) untersucht, jedoch konnten aufgrund der sehr großen spezifischen Oberfläche von 391 m²/g keine hohen Füllgrade erzielt werden, gleiches gilt für das Aerosil R202.

Der Transmissionsverlauf der Komposite im NIR ist abhängig vom Aerosilfüllgrad und vom Aerosiltyp. Die Komposite, welche das hydrophobe R8200 enthalten, zeigen eine reduzierte Transmission, der Kurvenverlauf folgt allerdings der PMMA-Referenzkurve. Die hydrophilen Aerosile 90 und 200 mit ihren freien Hydroxylgruppen an der Oberfläche weisen reduzierte Transmissionen in den Bereichen von 1100-1200 und 1300-1500 nm auf. Bei gleicher Konzentration (5 Gew%) führt die Zugabe von R8200 im Vergleich zu Aerosil 90 und Aerosil 200

nur zu geringen Dämpfungsverlusten, die Verdopplung auf 10 Gew% resultiert in keiner weiteren signifikanten Verschlechterung der optischen Eigenschaften (Abb. 5.1-2). Die derzeit für die Telekommunikation wichtigen Wellenlängen, 1310 und 1550 nm, liegen bei allen untersuchten Kompositen weiterhin in den Bereichen mit den höchsten Transmissionswerten, so dass sich optische Wellenleiter aus den Kompositmaterialien herstellen lassen.

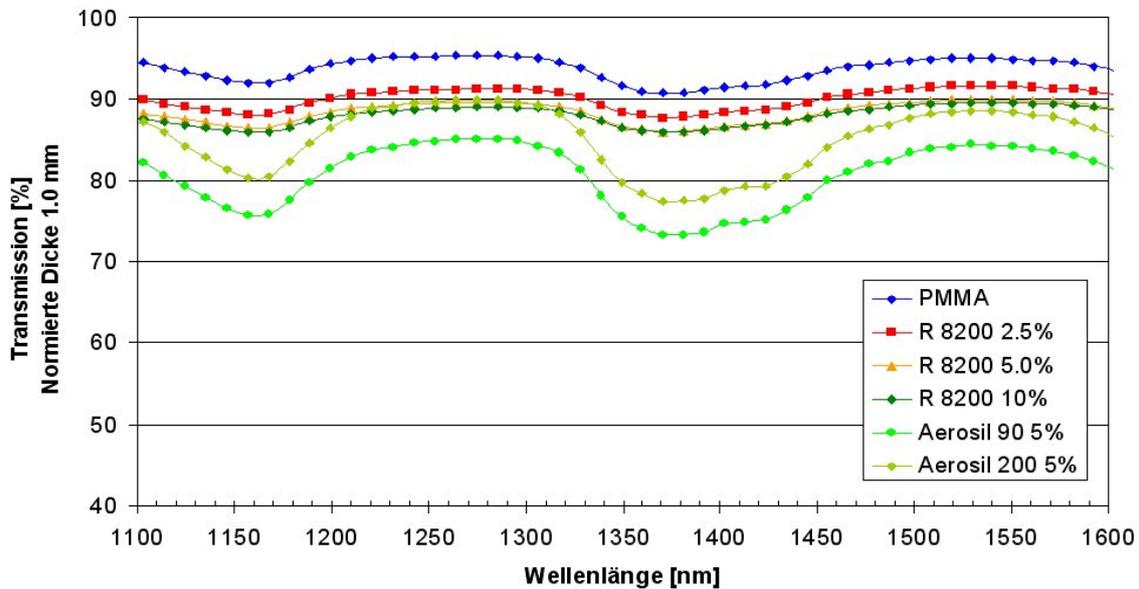


Abb. 5.1-2 Transmission verschiedener PMMA-Aerosil-Komposite im NIR-Bereich, normiert auf eine Dicke von 1 mm.

Unter Verwendung des unter Kap. 4 vorgestellten Photomoldingverfahrens können plattenförmige, hochtransparente Bauteile aus brechzahlmodifiziertem PMMA hergestellt werden. Mit zunehmendem Aerosilgehalt, hier R8200, bleiben die guten Transmissionseigenschaften des PMMAs im Sichtbaren erhalten (Abb. 5.1-3).

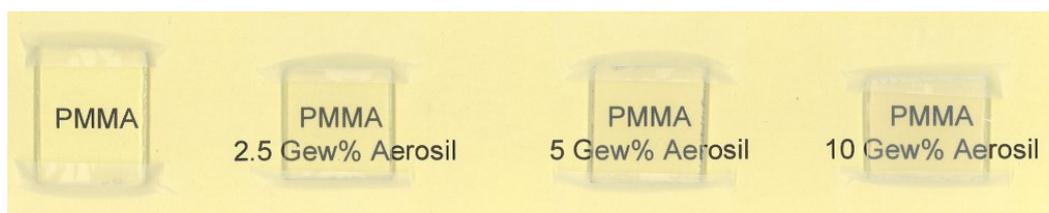


Abb. 5.1-3 Plattenförmige PMMA-Proben mit unterschiedlichem R8200-Gehalt.

In analoger Weise lässt sich der Brechungsindex durch Zugabe von nanoskaligen Keramiken mit Brechungsindices höher als dem des verwendeten plexitbasierten Reaktionsharzes ($n = 1.4897$) anheben. Untersucht wurden verschiedene Zirkonoxide, Aluminiumoxid und Titanoxid, dispergiert in Plexit M2. Aufgrund des hohen Unterschieds der Keramik-Brechungsindices im Vergleich zum Plexiglas und zu den Aerosilen führen bereits kleine Füllstoffanteile zu relativ großen Brechungsindexanhebungen (Abb. 5.1-4), allerdings nimmt die optische Dämpfung mit dem Keramikanteil stark zu (Tab. 5.1-1). Dies ist auf die hohe Agglomeration der Nanopartikel zurückzuführen, so dass das $\lambda/10$ -Kriterium nicht erfüllt ist.

Die Primärpartikelgrößen der Metalloxide sind meist größer als die der Aerosile, jedoch sind sowohl die gemessenen Partikelgrößen als auch die spezifischen Oberflächen signifikant kleiner. Die starke optische Dämpfung durch Streueffekte lässt sich sehr gut in den Transmissionsspektren der ausgehärteten Komposite erkennen. Während die niedrigen Konzentrationen (0.5 und 1.0 Gew%) von Aluminiumoxid-C in PMMA nur zu einer Transmissionsabnahme bei einer Wellenlänge von 1550 nm auf ca. 75% führen, ergibt der gleiche Gewichtsanteil von Zirkonoxid einen Wert von ca. 45%. Die Zugabe der Zirkonoxide führt besonders bei kleineren Wellenlängen zu sehr starken Streuverlusten (Abb. 5.1-5), welche bei höheren Wellenlängen abnehmen. Im Bereich der für die Telekommunikation interessanten Wellenlängen von 1310 nm und 1550 nm zeigt das mit Aluminiumoxid-C (0.5 Gew% und 1 Gew%) sowie das mit Zirkonoxid (0.1 Gew%) dotierte PMMA Transmissionswerte größer 70% [Böhm2004].

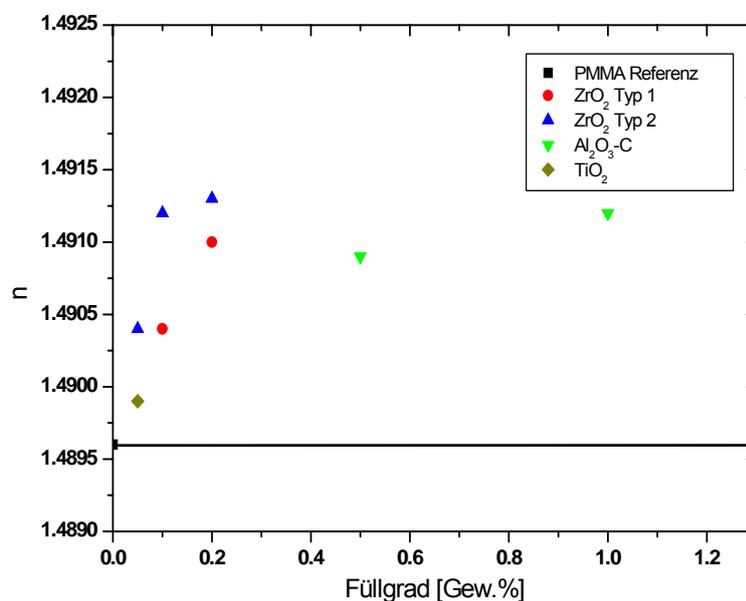


Abb. 5.1-4 Brechungsindex verschiedener PMMA-nanoskalige Keramik-Komposite bei 633 nm.

Für sehr kurze Übertragungswege in der Telekommunikation, beispielsweise in mikrooptischen Wellenleitermodulen mit Bauteillängen nicht größer als 10 - 50 mm, sind diese Transmissions- bzw. Dämpfungswerte akzeptabel. Für höhere Datenübertragungsraten sind kürzere Wellenlängen als die bisher im NIR genutzten interessant. Es ist zu erwarten, dass mit der Entwicklung der blauen Laserdiode langfristig Wellenlängen im Sichtbaren als Datenübertragungswellenlängen verwendet werden. Diese Entwicklung wurde bei den polymerbasierten Datenträgern bereits vollzogen, beim CD-Standard kommen Laserdioden im NIR-Bereich (780 nm) zum Einsatz, der DVD-Standard nutzt Laserdioden im Sichtbaren (650 nm) und der sich in der Entwicklung befindende nächste DVD-Standard ("Blu Ray") wird blaue Laserdioden (~405 nm) verwenden. Hier sind ebenfalls Kunststoffe mit hohen Brechungsindizes interessant.

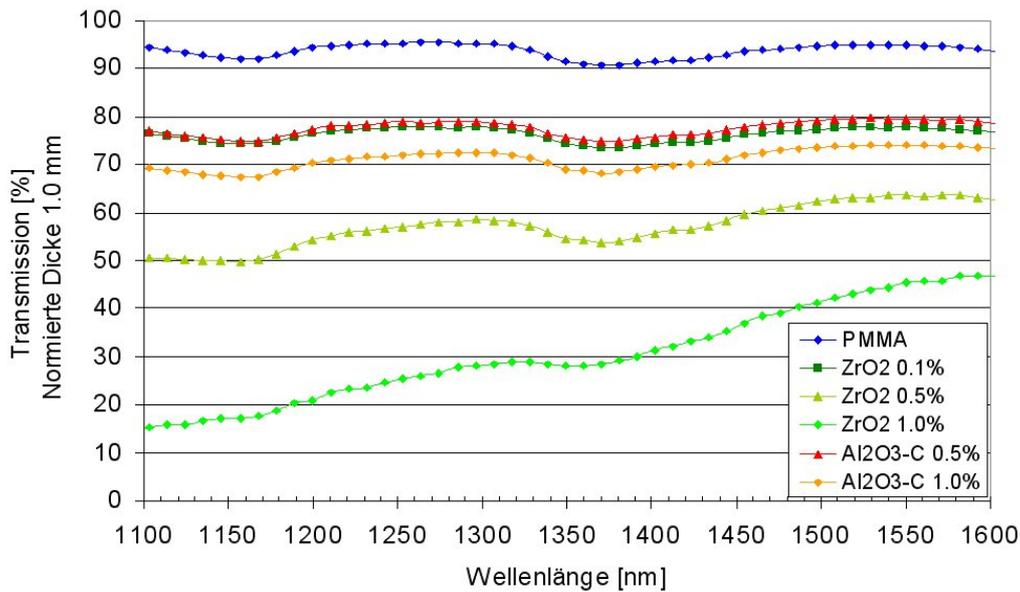


Abb. 5.1-5 Transmission verschiedener PMMA nanoskaliger Keramik-Komposite im NIR-Bereich, normiert auf eine Dicke von 1 mm.

Die Transmission aller untersuchten Komposite im Sichtbaren (VIS-Bereich) nimmt im Vergleich zum NIR signifikant ab (Abb. 5.1-6). Auch die PMMA-Aluminiumoxid-C-Komposite, welche im NIR gute Transmissionseigenschaften zeigen, weisen im Sichtbaren aufgrund von Streueffekten mit fallender Wellenlänge einen massiven Einbruch der Lichtdurchlässigkeit auf. Mit Ausnahme des 0.1 Gew% TiO₂, welches im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich nahezu keine merkliche Transmission zeigt, ist bei allen anderen untersuchten Kompositen eine Transmissionskante bei ca. 350-380 nm zu beobachten, dies ist aber auf die Absorptionskante der polymeren Matrix zurückzuführen.

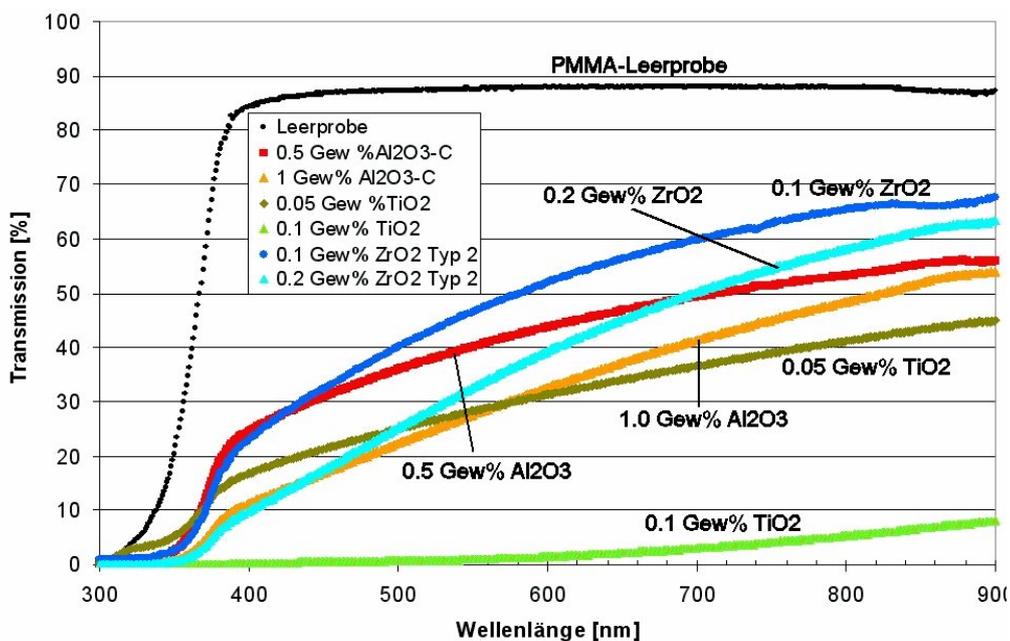


Abb. 5.1-6 Transmission verschiedener PMMA-nanoskaliger Keramik-Komposite im VIS-Bereich, normiert auf eine Dicke von 1 mm.

Der Vergleich der beiden Wellenlängenbereiche, VIS und NIR, zeigt deutlich den Einfluss der Partikelgröße auf die Transmission. Unter Berücksichtigung des $\lambda/10$ -Kriteriums tragen bei Wellenlängen von 1520 nm Partikel, welche, unabhängig ob Primärpartikel oder Agglomerate, eine Partikelgröße von maximal 150 nm aufweisen, nicht signifikant zu Streuverlusten bei. Im Fall einer typischen DVD-Laserwellenlänge mit 650 nm müssen die Partikel kleiner 65 nm sein. Der Vergleich dieser kritischen Partikelgrößen mit gemessenen Werten (Tab. 3.9-1 und Abb. 3.9-1) zeigt, dass für den NIR-Bereich große Fraktionen der Partikelgrößenverteilung unter 150 nm liegen und daher keinen Streueffekt zeigen, nur die gröberen Partikel führen zur Streuung. Wird die Grenze bei 65 nm gesetzt, so sind nur noch geringste Anteile der Partikelgrößenverteilung unterhalb dieses Wertes, so dass starke Streuung auftritt. Allerdings sind die Schlüsse, welche aus den Partikelgrößenmessungen gezogen werden können, nur bedingt auf die Partikelgrößenverteilung im unpolaren Kunststoff zu übertragen, da die Messungen in polaren wässrigen oder alkoholischen Systemen durchgeführt werden und die Dispergiervverfahren nicht identisch sind.

Ergänzend zu den kommerziell erhältlichen Nanopulvern wurden sowohl unbeschichtete SiO_2 als auch PMMA-beschichtete nanoskalige Keramiken (SiO_2 , ZrO_2) untersucht, welche über den Karlsruher Mikrowellenplasmasyntheseprozess [Voll2004] hergestellt wurden. Zu Vergleichszwecken sind noch Ergebnisse von kommerziellem ZrO_2 aufgeführt (Tab. 5.1-2).

Tab. 5.1-2 Übersicht über polymerbeschichtete Nanopartikel.

Komposit	Hersteller	Einwaage [Gew%]	Brechungsindex $n@633 \text{ nm}$
SiO₂ gecoatet mit PMMA	FZKa/IMFIII	1.0	1.4899
SiO₂ gecoatet mit PMMA	FZKa/IMFIII	2.0	1.4899
ZrO₂ gecoatet mit PMMA	FZKa/IMFIII	1.0	1.4902
ZrO₂ gecoatet mit PMMA	FZKa/IMFIII	2.0	nicht möglich
SiO₂ NANO	FZKa/IMFIII	1.0	1.4899
SiO₂ NANO	FZKa/IMFIII	2.5	1.4893
SiO₂ NANO	FZKa/IMFIII	5.0	1.4883
ZrO₂	Degussa	1.0 (0.2)	nicht möglich (1.4913)
Plexit M2	Röhm/Degussa	0.0	1.4897

Der Brechungsindex des beschichteten SiO_2 zeigt gegenüber dem ausgehärteten reinen Plexit M2 als Referenzprobe im Rahmen des Fehlers (± 0.0005) kaum eine Veränderung, während der Brechungsindex der unbeschichteten Kieselsäure mit zunehmender Einwaage deutlich reduziert wird. Das beschichtete ZrO_2 weist einen etwas erhöhten Brechungsindex auf. Die Brechungsindexbestimmung des kommerziell erhältlichen Zirkonoxids scheitert jedoch an der hohen Streuung und der resultierenden Opakheit des Formkörpers. Eine Reduktion des Keramikanteils auf 0.2 Gew% verringert die optische Dämpfung und erhöht den Brechungsindex deutlich auf 1.4913. Durch das Beschichten der Nanopartikel scheint also der

Effekt der Brechungsindexerhöhung bzw. Verringerung gedämpft zu werden, dies ist durch die Reduzierung des effektiven bzw. Absolutanteils der Keramik im Komposit durch die PMMA-Beschichtung zu erklären.

Die unbeschichteten SiO₂ Pulver (SiO₂ NANO 5%) zeigen beispielsweise bei 1520 nm vergleichbare Transmissionswerte wie die Aerosile (Abb. 5.1-7). Die Polymerbeschichtung des SiO₂ führt interessanterweise zu einer Verschlechterung der Transmissionseigenschaften. Ein Vergleich der 1 Gew%igen Komposite zeigt, dass das beschichtete SiO₂ einen leicht verschlechterten Wert, das 2 Gew%ige Komposit eine Absenkung um fast 10% im Vergleich zum 5 Gew%igen unbeschichteten Komposit aufweist. Dies könnte auf eine verstärkte Agglomeratbildung während der Beschichtung zurückzuführen sein.

Das beschichtete Zirkonoxid zeigt relativ gute Transmissionseigenschaften, welche erheblich besser sind als die des kommerziellen Degussa-Produktes gleicher nomineller Konzentration (1 Gew%). Allerdings ist hier ebenfalls der Absolutanteil der Keramik im beschichteten ZrO₂ nicht bekannt, so dass die Werte nur schlecht zu vergleichen sind. Empirisch betrachtet weisen 0.5 Gew% ZrO₂ Degussa und 1 Gew% ZrO₂ Nano vergleichbare Transmissionswerte auf, ähnlich lässt sich für das 2 Gew%ige ZrO₂ Nano und das 1 Gew%ige Degussapulver, zumindest bei Wellenlängen um 1100 nm, argumentieren. Eine weitere Erhöhung auf höhere Zirkonoxidanteile, ob beschichtet oder unbeschichtet, scheint wegen der dann sehr geringen Transmission nicht sinnvoll. Eine Verringerung der Einwaage des beschichteten ZrO₂ würde zwar die Transmission verbessern, aber die ohnehin für optische Anwendungen zu geringe Brechungsindexdifferenz würde dann ebenfalls weiter reduziert.

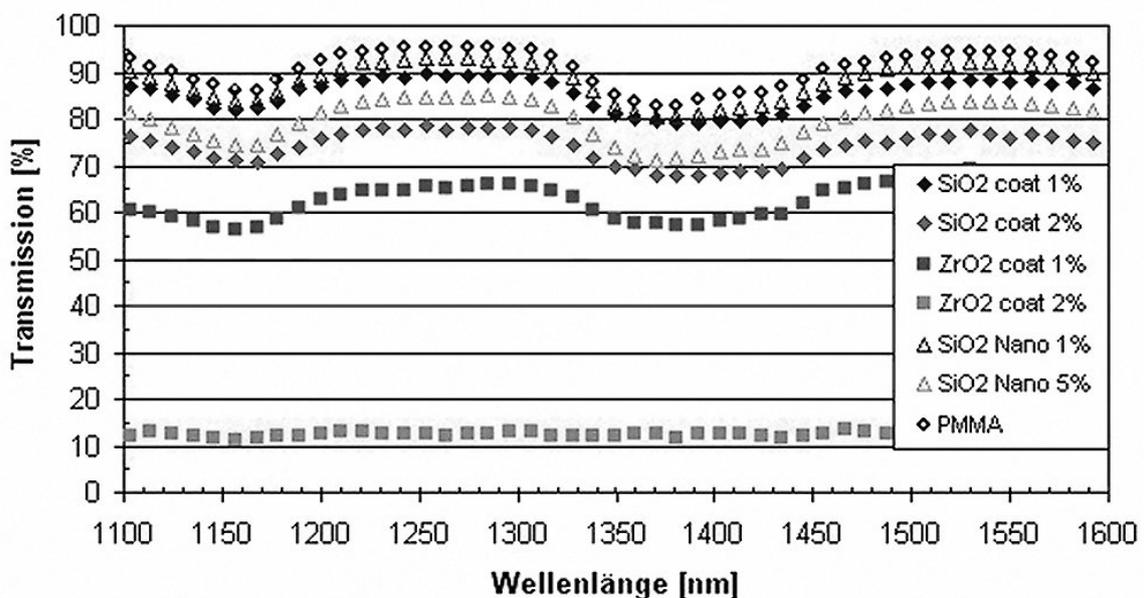


Abb. 5.1-7 Transmissionsmessungen von verschiedenen beschichteten Nanopulvern in PMMA (alle Angaben in Gewichtsprozent).

Eine chemische Anbindung der Nanopartikel an das Matrixpolymer sollte zu einer höheren Füllgrade und damit einen größeren Brechungsindex und zum anderen geringere Dämpfungswerte ermöglichen. Eine weitere chemische Modifikation, die Einführung von elektronenreichen Gruppen wie Phenylgruppen, führt zu einer weiteren Erhöhung des Brechungsindex. Dies wurde durch die Kondensation von modifizierten Ormosilen gezeigt [Atki2000], alternativ können direkt organische Chromophore zur Brechungsindexmodifikation verwendet werden (Kap. 5.2).

5.2 Kunststoff-Chromophor-Komposite

Elektronenreiche organische Verbindungen lassen sich in Reaktionsharzen im Unterschied zu den nanoskaligen Keramiken lösen, so dass eine optische Dämpfung aufgrund von Streuung vermieden werden kann. Allerdings kann aufgrund des molekularen Aufbaus eine verstärkte optische Absorption im Wellenlängenbereich von 300-400 nm auftreten, so dass diese Materialien oft leicht gelb gefärbt sind. Dies ist allerdings für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wellenlängenbereich von 600-1600 nm ohne Relevanz. Die hohe Anzahl an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und die resultierenden delokalisierten π -Elektronen ermöglichen eine hohe Polarisierbarkeit des Materials. Gemäß der Beziehung der relativen Dielektrizitätskonstanten mit dem Brechungsindex bei optischen Frequenzen sollte ein hoher Brechungsindex in diesen Materialien vorliegen (Gl. 5.2-1). Entsprechend wird die Zugabe dieser Verbindungen zu Polymeren deren Brechungsindex beeinflussen. Dies wurde für kleine aromatische Verbindungen wie Brombenzol, gelöst in PMMA, bei der Herstellung von polymeren optischen Fasern bereits gezeigt [Zhan2000]. So konnte der Brechungsindex von PMMA leicht auf 1.507 angehoben werden.

Brechungsindex:
$$\epsilon_r = n^2 \quad (5.2-1)$$

Eine Reihe von verschiedenen elektronenreichen aromatischen Verbindungen mit mindestens drei Ringsystemen wurden im Hinblick auf ihre Eignung als Dotierstoffe in Polymeren zur Anhebung des Brechungsindex (1520 nm) untersucht (Abb. 5.2-1). Im Unterschied zu den nanoskaligen Keramiken ist der Effekt bei gleicher Additivzugabe nur um einen Faktor zwei höher, jedoch sind weitaus größere Additivanteile bis über 20 Gew% ohne signifikanten Dämpfungsverlust möglich. Die mit Abstand größten Löslichkeiten in der Reaktionsharzmischung Plexit M2 zeigen Fluoren und Phenanthren. Beide Verbindungen weisen auch die höchsten Brechungsindexanhebungen auf. Im Fall von Phenanthren sind Additivkonzentrationen bis 30 Gew% realisierbar. Die anderen untersuchten Verbindungen weisen eine stark reduzierte Löslichkeit auf, allerdings sind die erreichbaren Brechungsindexänderungen in der gleichen Größenordnung wie bei den gut löslichen Chromophoren. Es erscheint daher nicht sinnvoll, eine elektronische Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Dotierstoffe in PMMA auf-

zustellen, da die Löslichkeit eine dominierende Rolle spielt. Die hier gefundene Brechungsindexanhebung ist bei gleicher Konzentration signifikant höher als die in der Literatur beschriebene (20Gew% Chromophoranteil: 1.525 im Vergleich zu 1.507 in [Zhan2000]). Die nahezu lineare Abhängigkeit des Brechungsindex der Komposite mit der Farbstoffkonzentration wurde in der Literatur ebenfalls gefunden [Amor2003].

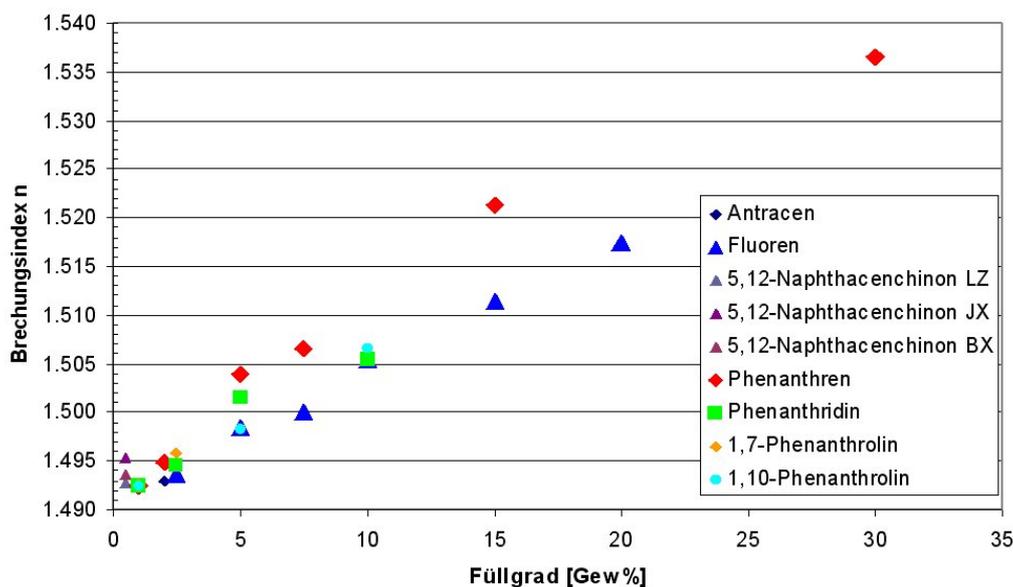


Abb. 5.2-1 Brechungsindices (1520 nm) von Plexit M2-Chromophor-Kompositen.

Auffallend ist die besonders hohe Anhebung bei allen Konzentrationen durch Phenanthren mit seinem gewinkelten aromatischen System. Fluoren, welches im mittleren Ring ein Kohlenstoffatom weniger trägt und damit ein nicht komplett konjugiertes aromatisches System aufweist, zeigt bei allen Konzentrationen eine niedrigere Modifikation des Brechungsindex. Allerdings erhöht eine gewinkelte Molekülgeometrie die Löslichkeit signifikant, alle nicht gewinkelten Moleküle zeigen Löslichkeiten unter 3 Gew%. In Tab. 5.2-1 sind die errechneten molekularen Dipolmomente (unter Verwendung des MOPAC Molecular Modelling Simulationstool, Software Alchemy 2000, Tripos Inc.) sowie die relevanten geometrischen Daten (ohne van-der-Waals Radien) aufgeführt.

Tab. 5.2-1 Gerechnete Dipolmomente und Geometriedaten der verwendeten Farbstoffe.

	Dipolmoment [D]	Moleküllänge [nm]	Molekülbreite [nm]
Anthracen	0.0	0.93	0.51
Phenanthren	0.0	0.92	0.53
Fluoren	0.4	0.90	0.53
Phenanthridin	2.0	0.92	0.56
1,7-Phenanthrolin	1.8	0.92	0.56
1,10-Phenanthrolin	3.0	0.92	0.59
5,12-Naphthacenchinon	0.7	1.20	0.54

Die hoch symmetrischen Moleküle Anthracen und Phenanthren weisen kein Dipolmoment auf, die anderen Moleküle besitzen je nach Substitution und Art sowie Zahl der Heteroatome ein von Null verschiedenes Dipolmoment. Bei Berücksichtigung der van-der-Waals Radien bei der Berechnung der Geometriedaten der Chromophormoleküle bewegt man sich bereits in der nm-Skala, so dass hier von isolierten Nanopartikeln im weiteren Sinne gesprochen werden kann.

Werden plattenförmige Bauteile aus PMMA-Phenanthren-Komposite mittels Photomolding hergestellt, so bleibt im Sichtbaren die Transparenz auch bei hohen Dotierstoff-Konzentrationen erhalten. Im nahen Infrarotbereich bis 1600 nm zeigen Komposite mit 10 Gew% nur geringe Absorptionen, bei den relevanten Wellenlängen 1310 nm und 1550 nm liegen Transmissionswerte besser als 85% vor (Abb. 5.2-2).

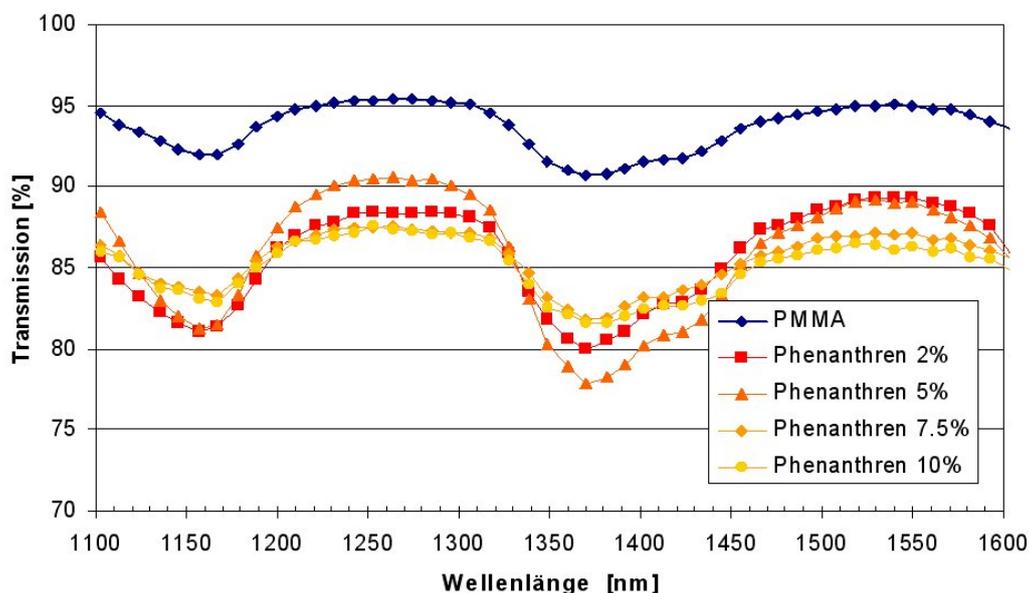


Abb. 5.2-2 Transmission verschiedener PMMA-Phenanthren-Komposite im NIR-Bereich.

Das nicht einheitliche Transmissionsverhalten der unterschiedlichen phenanthrenhaltigen Proben in Abb. 5.2-2 ist auf eine nicht einheitliche Probenqualität zurückzuführen. Die Zugabe von Fluoren zu PMMA führt ebenfalls zu keiner nennenswerten Veränderung der Transmissionseigenschaften im NIR, selbst bei einem Anteil von 10 Gew% Fluoren bleibt der sehr gute Transmissionswert von reinem PMMA bei 1310 nm und 1550 nm (95%) nahezu vollständig erhalten (Abb. 5.2-3). Die anderen untersuchten Chromophore, 1,7-Phenanthrolin, 1,10-Phenanthrolin, und Phenanthridin absorbieren etwas stärker, so dass bei den wichtigen Wellenlängen von 1310 nm und 1550 nm nur noch Transmissionswerte zwischen 87% und 93% vorliegen.

Drei wichtige Eigenschaften machen Phenanthren und Fluoren, gelöst in PMMA, zu den vielversprechendsten Chromophoren zur Brechungsindexmodifikation von Kunststoffen:

1. sehr gute Löslichkeit im plexitbasierten Reaktionsharz
2. signifikante Brechungsindexerhöhung
3. vernachlässigbarer Einfluss auf die Transmissionseigenschaften im NIR und im Vis-Bereich (hier nicht gezeigt).

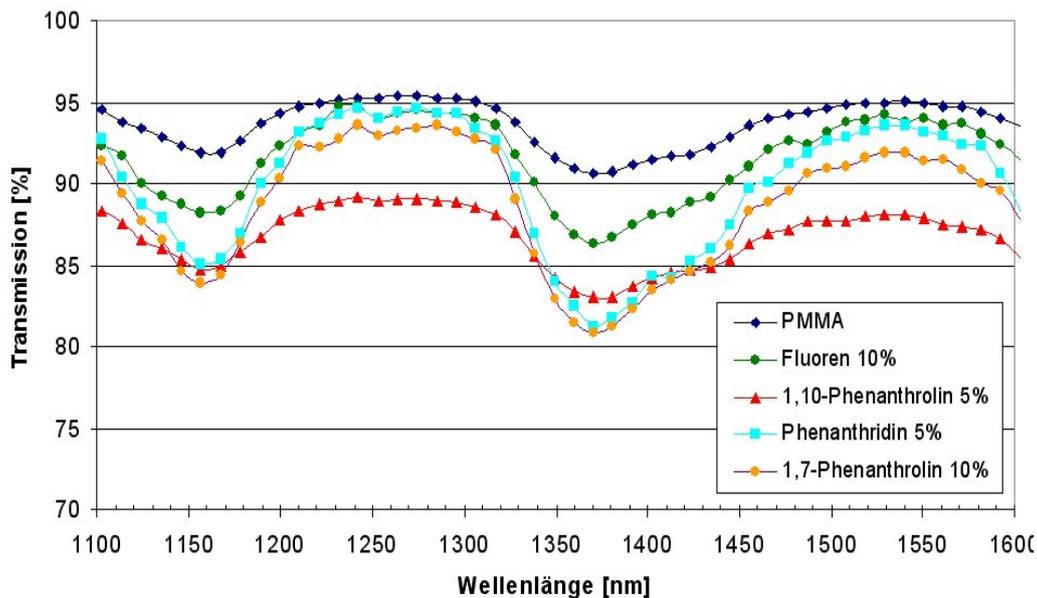


Abb. 5.2-3 Transmission verschiedener PMMA-Organika-Komposite im NIR-Bereich, normiert auf eine Dicke von 1 mm, Konzentrationsangaben in Gew%.

Der Brechungsindex von Polyester liegt erheblich höher als der von PMMA, beispielsweise weist das ausgehärtete UPM1 bei 633 nm ein n von 1.566, bei 1520 nm ein n von 1.558 auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass i. Allg. in Polyestern elektronenreiche aromatische Einheiten vorhanden sind. Die Zugabe von Phenanthren in UPM1 führt zu einer signifikanten Brechungsindexerhöhung, bei 633 nm wird ein Wert von über 1.59 erreicht (Abb. 5.2-4). Erwartungsgemäß liegen die Brechungsindices der Komposite, gemessen bei 1520 nm, niedriger. Die Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration lässt sich in guter Näherung durch einen linearen Ansatz beschreiben, die Bestimmtheitsmaße R^2 der Ausgleichsgeraden sind mit 0.9828 (633 nm) und 0.9888 (1520 nm) sehr gut. Leider lassen sich nur maximal 20 Gew% Phenanthren reproduzierbar in UPM1 lösen, bei höheren Chromophorgehalten kann es zu spontaner Kristallisation im ausgehärteten Polyester kommen. Dementsprechend sind die Dämpfungswerte bei 1520 nm bis 15 Gew% sehr niedrig, bei höheren Füllgraden steigt die Dämpfung signifikant an (Tab. 5.2-2). Eine weitere Verdünnung der Reaktionsharzmatrix, d.h. Lösen des Chromophors in UPM2 oder UPM3, sollte höhere Konzentrationen ermöglichen, so dass Brechungsindices im Bereich von 1.6 oder höher realistisch sein sollten.

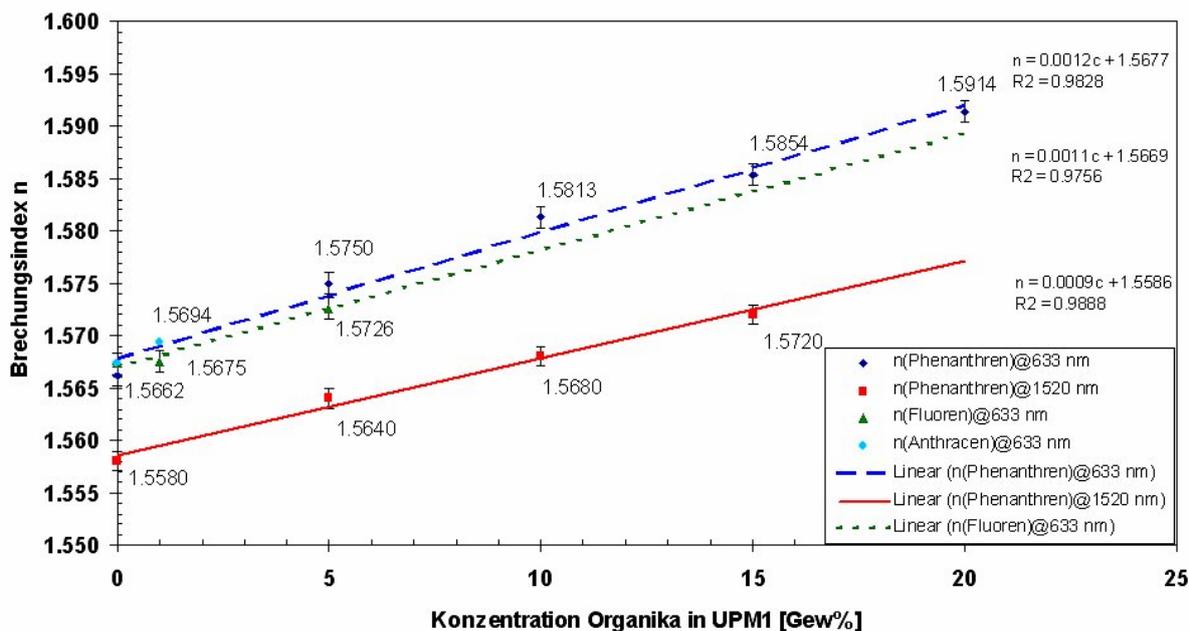


Abb. 5.2-4 Konzentrationsabhängigkeit der Brechungsindizes von UPM1-Organika-Kompositen.

Fluoren, gelöst in UPM1 führt ebenfalls zu einer starken Brechungsindexerhöhung, auch hier ist eine nahezu lineare Abhängigkeit des Brechungsindexes von der Chromophorkonzentration zu beobachten, das Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Ausgleichsgerade ist mit 0.9756 recht gut. Anthracen lässt sich leider, ähnlich wie in Plexit M2, nur in geringen Konzentrationen lösen, so dass keine großen Brechungsindexänderungen ermittelt werden können. Der gemessene Wert bei 1 Gew% Anthracen in UPM1 von 1.5694 entspricht nahezu dem Phenanthrenwert [Böhm2004]. Die Addition von Fluoren zu UPM1 führt zu einer weitaus stärkeren Dämpfung als bei Phenanthren, beispielsweise bei 5 Gew% Anteil nahezu um einen Faktor 4 (Tab. 5.2-3). Die anderen untersuchten Chromophore zeigen bei gleichen Konzentrationen ähnliche Dämpfungswerte.

Tab. 5.2-2 Optische Dämpfung von UPM1/Phenanthren-Kompositen bei 1520 nm.

Anteil Phenanthren in UPM1 [Gew%]	Mittlere optische Dämpfung [dB/mm]
0	0.23
5	0.24
10	0.29
15	0.52
20	3.57
25	9.07

Tab. 5.2-3 Optische Dämpfung von UPM1/Chromophor-Kompositen bei 1520 nm.

Chromophor	Konzentration [Gew%]	Mittlere optische Dämpfung [dB/mm]
Fluoren	0.25	0.27
	1.00	0.50
	5.00	0.87
Anthracen	1.00	0.40
5,12-Naphthacchinon	0.10	0.39
1,10-Phenanthrolin	1.00	0.20
	5.00	0.31
	10.0	0.40
Phenanthridin	1.00	0.25
	5.00	0.34

Die guten optischen Eigenschaften, welche Phenanthren, Fluoren und Phenanthridin in PMMA zeigen, sind auch in Kompositen mit Polyester gut erkennbar. Diese Materialien sind potenzielle Chromophore für Anwendung als Dotierstoffe in polymeren Wellenleitern.

6 Lithographie an präkeramischen Polymeren und Kompositen

Eine lithographische Strukturierung von Polymerfilmen ist nur dann möglich, wenn folgende Materialvoraussetzungen erfüllt sind:

- gute Löslichkeit des Polymers in einem organischen Lösungsmittel
- Ausbildung stabiler Polymerfilme nach dem Spincoating oder Casting
- Ausgeprägte Empfindlichkeit gegen elektromagnetische Strahlung, hier UV- und Röntgenstrahlung
- Quervernetzung (Negativresist) bzw. Polymerkettenzerstörung (Positivresist) bei Bestrahlung
- Selektives Lösen der unbelichteten Bereiche durch das Entwicklerlösungsmittel.

Im Folgenden werden die wichtigsten Prozessschritte beschrieben.

6.1 Verwendete präkeramische Polymere

NCP200/SLM465012VP: Das präkeramische Polymer NCP200 (Nichimen Europe Inc.) enthält ca. 18 Struktureinheiten je Molekül (Abb. 6.1-1, links). Das Polymer liegt als in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Pulver vor. Durch Energiezufuhr wird der Vernetzungsgrad des Polymers erhöht und das Material verfestigt sich. Das quervernetzte Polymer ist chemisch inert und bis ca. 400°C transparent [Nich1995]. Ein vergleichbares Material ist das von der Wacker-Chemie vertriebene Polymer SLM465012VP. An diesem Polymer wurden die ersten Experimente zur Röntgentiefenlithographie durchgeführt, die Ergebnisse zum chemischen und physikalischen Verhalten konnten direkt auf NCP200 übertragen werden [Hane1998c]. Von beiden präkeramischen Polymeren standen nur geringen Mengen zur Verfügung, kommerziell sind sie nicht mehr erhältlich. Die physikalischen Daten von NCP200 sind in Tab. 6.1-1 aufgeführt.

Tab. 6.1-1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von NCP200 [Nich1995].

Eigenschaft	Wert	
Summenformel	Si ₂ C ₃ N ₂ H ₁₀	
Molekulargewicht	1100 – 1300 g/mol	
Schmelzpunkt	120°C	
Löslichkeit	unvernetzt	In aprotischen Lösungsmitteln
	vernetzt	unlöslich in organischen Lösungsmitteln
Chemische Zusammensetzung der Keramik (Argonatmosphäre, 1000°C) [Ried1995]	Si	58
	C	14
	N	26
	O	1
Keramische Ausbeute	68 Gew%	
Pyrolysetemperatur	1100 - 1600°C	

Ceraset: Das anorganische Polymer Ceraset[®] wurde Anfang der neunziger Jahre entwickelt [Schw1991, Schw1992, Lanx1996]. Es wird derzeit von der KION Corporation vertrieben. R steht für ein Wasserstoffatom bzw. eine Vinylgruppe (Abb. 6.1-1, rechts). Die wichtigsten Eigenschaften des Polymers sind in Tab. 6.1-2 zusammengefasst.

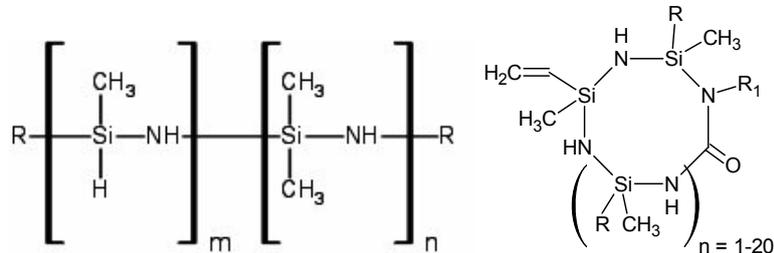


Abb. 6.1-1 Strukturvorschlag für NCP200 (links) und für Ceraset (R= H, oder Vinyl).

Tab. 3.3.1-2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Ceraset [Lanx1996].

Eigenschaft		Wert
Dichte	unvernetzt	0.96 g/cm ³
	quervernetzt	1.12 g/cm ³
Schrumpf bei der Vernetzung		1 - 3%
Aussehen		leicht gelblich gefärbte, transparente Flüssigkeit
Löslichkeit	unvernetzt	In aprotischen Lösungsmitteln
	vernetzt	unlöslich in organischen Lösungsmitteln
Schmelzpunkt	unvernetzt	< -78°C
	quervernetzt	Zersetzung bei Schmelzversuch
Siedepunkt	unvernetzt	> 150°C
Brechungsindex	unvernetzt	1.4896

ABSE: Das präkeramische Polymer ABSE (ammonolysiertes Bis(dichlorsilyl)ethan, IMA, Universität Bayreuth) besteht aus fünfgliedrigen Ringen, welche über Silazan- und Ethyleinheiten miteinander verknüpft sind (Abb. 6.1-2, Tab. 6.1-3). Im Temperaturbereich bis 300°C vernetzt der ABSE Precursor ohne messbaren Masseverlust unter geringer Ammoniakentwicklung zu einem Duroplasten [Motz2000]. Ab 300°C bis 500°C tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein, bei höheren Temperaturen wird die amorphe SiCN-Keramik gebildet.

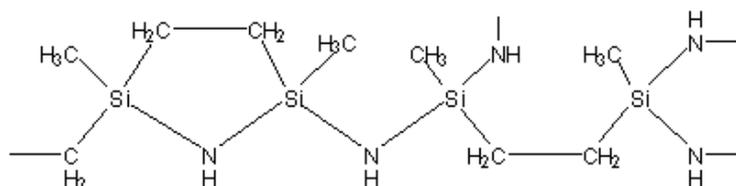


Abb. 6.1-2 Strukturvorschlag für ABSE.

Tab. 6.1-3 Physikalisch-chemische Eigenschaften von ABSE [Motz2000, Motz2002].

Eigenschaft		Wert	
Summenformel		SiNC ₂ H ₆	
Molekulargewicht		950 ± 5 g/mol	
Schmelzpunkt	unvernetzt	ca. 90°C	
	quervernetzt	duroplastisch	
Löslichkeit	unvernetzt	in aprotischen Lösungsmitteln	
	quervernetzt	unlöslich in organischen Lösungsmitteln	
Masseverlust bei der Quervernetzung		bis 300°C nicht vorhanden	
Chemische Zusammensetzung der Keramik (Argonatmosphäre, 1000°C)		Si	51.8
		C	27.7
		N	18.3
		O	1.21
Masseverlust bei der Pyrolyse		32%	

6.2 Lösungs- und Vernetzungsverhalten

Für die in fester Form vorliegenden präkeramischen Polymere SLM465012VP, NCP-200 und ABSE wurde eine Auswahl organischer Lösungsmittel (Cyclohexan, Dioxan, Toluol, Chloroform, 2-Propanol, Aceton, Hexan, Oktan) auf ihre Eignung hin überprüft. Als besonders günstig für SLM465012VP und NCP200 haben sich Toluol und Cyclohexan, für ABSE Oktan herausgestellt. Es konnten Lösungen mit bis zu 80 Gew% Polymer hergestellt werden. Um Luftsauerstoff und -feuchtigkeit auszuschließen, wurden die Lösungen in einer Stickstoff-Vakuum-Apparatur unter Schutzgas direkt vor der Schichtherstellung bzw. Charakterisierung präpariert. Die gleichen Lösungsmittel wurden auch als potenzielle Entwickler untersucht [Hane1998c]. Ceraset ist sehr gut in aprotischen Lösungsmittel löslich.

Ceraset lässt sich aufgrund seines flüssigen Aggregatzustandes nicht direkt zur Filmherstellung verwenden, da sich nach dem Spincoating bei Polymerfilmen größerer Dicke aufgrund der Oberflächenspannung Tropfen bilden. Nur dünne Filme kleiner 10 µm verbleiben mehr oder minder homogen auf der Oberfläche, allerdings sind diese flüssigen Filme nur in der UV-Lithographie verwendbar, da das Substrat in der horizontalen Lage verbleibt, in der Röntgentiefenlithographie steht der Wafer senkrecht. Ein möglicher Ansatz zur Herstellung stabiler Polymerfilme aus Ceraset ist die gezielte Viskositätserhöhung durch Vernetzung. Jedoch verändert sich das Lösungsverhalten mit zunehmendem Vernetzungsgrad signifikant, so dass der sich an die Belichtung anschließende Entwicklungsschritt erschwert wird. Die Viskosität des reinen Ceraset-Polymers liegt temperatur- und chargenabhängig zwischen 0.01 und 0.1 Pa s, das Fluid zeigt weitestgehend newtonsches Verhalten. Untersuchungen mittels Dynamischer Differential Kalorimetrie (DSC) an reinem Ceraset zeigen keine chemische Reaktion bis ca. 250°C, der Zusatz von 0.5 Gew% DCP führt zu einer beginnenden Vernetzungsreaktion ab ca. 120°C, ab 140°C ist das Polymer vollständig ausgehärtet. Eine thermische Vorvernetzung des Cerasets ermöglicht aber aufgrund der schlechten Reaktionskontrolle keine gezielte Viskositätseinstellung [Hane2002a].

Ceraset besitzt aufgrund der im Molekül vorhandenen Vinyl-Gruppen eine erhöhte Empfindlichkeit gegen UV- bzw. sichtbares Licht, diese Empfindlichkeit sollte durch die Zugabe von Photostartern weiter erhöht werden können. Photochemisch induzierte Vernetzungsreaktionen weisen im Unterschied zu thermisch induzierten Reaktionen zwei grundlegende Vorteile auf:

- Keine thermische Belastung der Edukte und daher Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen
- Gezielte Steuerung der chemischen Reaktion, das Abschalten der Lichtquelle verlangsamt die Vernetzungsreaktion signifikant.

Die voranschreitende Vernetzung lässt sich indirekt über die Bestimmung der Fluidviskosität beobachten, bei der gewünschten Endviskosität kann durch Ausschalten der Belichtungsquelle die Reaktion eingefroren werden. Reines Ceraset bzw. Mischungen von Ceraset mit unterschiedlichen Photostartergehalten (CGI1700) wurden in einem Reaktionsgefäß mit einer UV-Tauchlampe bestrahlt, während der Belichtung wurden regelmäßig kleine Probenvolumina entnommen und die Viskosität mittels eines Kegel-Platte-Rheometers ermittelt. Reines Ceraset ändert seine Viskosität nach 900 min Bestrahlungsdauer nur geringfügig (Scheraten $\dot{\gamma} = 10$ und 100 s^{-1} : 0.05 auf 0.12 Pa s). Die Zugabe von 0.1 Gew% des Photostarters CGI1700 beschleunigte die Reaktion ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$: 0.05 auf 1.95 Pa s; $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$: 0.05 auf 1.76 Pa s innerhalb von 360 min), eine höhere Photoinitiatorkonzentration von 0.5 Gew% hatte eine weitere Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung zur Folge ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$: 0.05 auf 4.3 Pa s; $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$: 0.05 auf 2.88 Pa s innerhalb von 135 min). Die Verwendung eines Initiators beschleunigt die Vernetzungsreaktion um einen Faktor 14 bzw. 41 bezogen auf reines Ceraset (Abb. 6.2-1).

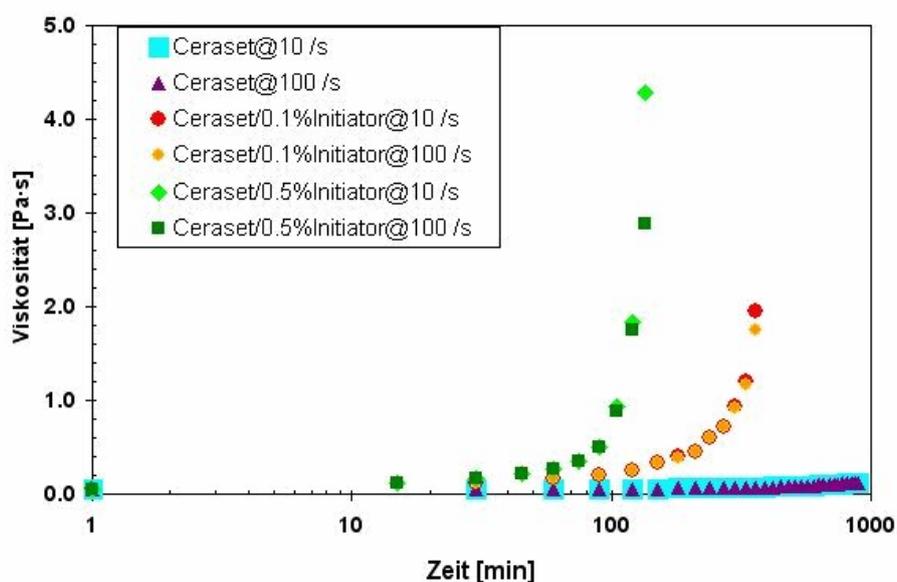


Abb. 6.2-1 Viskositätszunahme von Ceraset als Funktion von Zeit, Photostarteranteil und Scherrate.

ABSE besitzt im Molekül keine lichtempfindlichen Gruppen, so dass eine merkliche Änderung der Viskosität als Funktion der Belichtungszeit nicht zu erwarten ist. Aufgrund des festen Aggregatzustandes von ABSE musste eine 50 Gew%ige ABSE-Lösung in n-Okтан mit UV-Licht bestrahlt werden, die Viskositätszunahme war vernachlässigbar ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$: 0.01 auf 0.05 Pa s nach 360 min), obwohl der Photostarteranteil mit 1 Gew% bezogen auf den ABSE Anteil höher lag als bei Ceraset (Abb. 6.2-2). Allerdings ist ein Vergleich der beiden Messungen aufgrund des hohen Lösungsmittelanteils der ABSE-Lösung nur bedingt möglich. Ein erneutes Messen der Viskosität nach 5760 min (Probe war in der Zwischenzeit im Dunkeln gelagert) zeigt nur noch einen sehr schwachen Anstieg der Viskosität. Aussagekräftiger sind Bestimmungen des mittleren Molekulargewichtes M_w der unterschiedlich belichteten Proben mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC). Die Untersuchungen ergaben eine Zunahme der länger-kettigen Moleküle mit zunehmender Belichtungszeit bei gleichzeitiger Abnahme der niedermolekularen Anteile, darüber hinaus ist eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung zu erkennen (Abb. 6.2-3).

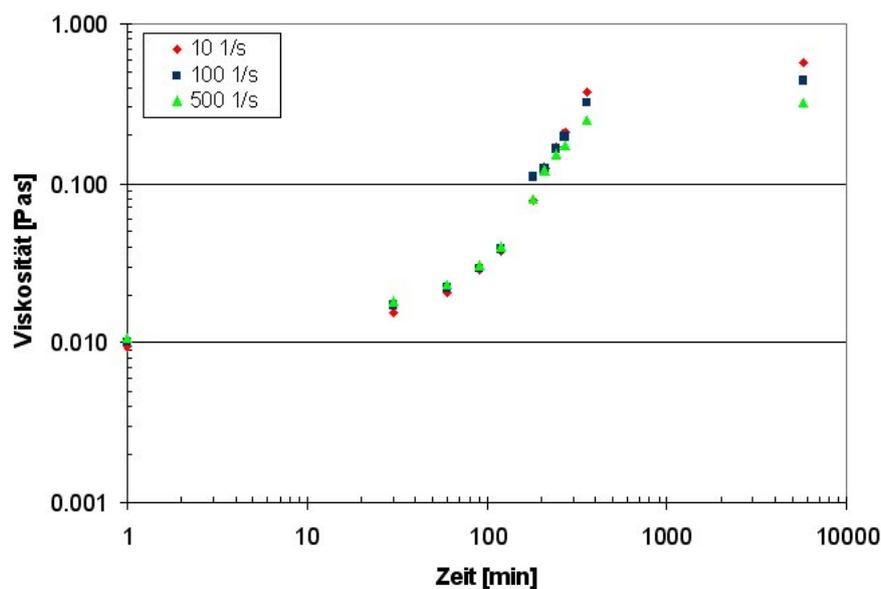


Abb. 6.2-2 Viskositätszunahme von ABSE als Funktion von Zeit und Scherrate (Messtemperatur 25°C).

Es ist also möglich, durch UV-Belichtung die Länge der Polymerketten gezielt einzustellen, auch wenn die Empfindlichkeit des ABSE-Polymers sehr gering ist. Des Weiteren lassen sich qualitative Aussagen über die Strukturierbarkeit von Ceraset bzw. ABSE mittels UV-Lithographie treffen: Ceraset sollte sich gut mit Licht strukturieren lassen, ABSE entsprechend nicht oder nur sehr schlecht.

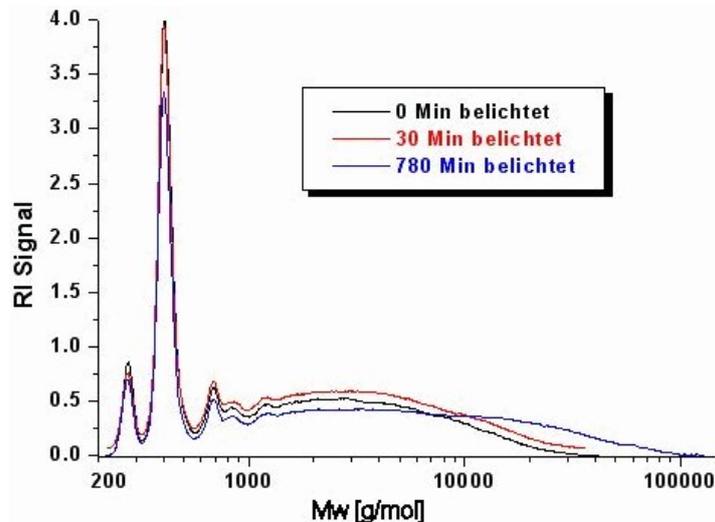


Abb. 6.2-3 Änderung des mittleren ABSE-Molekulargewichts und der -verteilung mit der UV-Belichtungszeit [Motz2002a].

6.3 Präkeramische Polymer-Keramik-Komposite

Verdünnte Lösungen der festen präkeramischen Polymere sowie Ceraset wurden auf die Eignung zur Filmherstellung mittels Spincoating untersucht. SLM465012VP, NCP-200 und ABSE bildeten feste Filme, deren Dicke nach der Trocknung vermessen werden konnten. Die Dicke der Ceraset-Filme konnte erst nach der lithographischen Strukturierung ermittelt werden. Um einen möglichst hohen Vernetzungsgrad und eine hohe keramische Ausbeute zu erzielen wurde den Ceraset-Lösungen 0.5 Gew% DCP, bezogen auf das Polymer, zugesetzt. Es konnten so Schichtdicken zwischen 10 und 55 μm hergestellt werden. Zur Herstellung von Kompositen wurden den Lösungen der präkeramischen Polymere Siliziumnitrid-Pulver (Fa. Ube, mittlere Partikelgröße 0.5 μm) zugesetzt. Die Trocknungszeit der pulvergefüllten Proben war durch den geringeren Polymeranteil im Vergleich zu den reinen Polymerlösungen stark reduziert. Während die Zugabe von keramischen Füllern zu Ceraset oder ABSE die UV-Lithographie aufgrund der hohen optischen Dämpfung im UV und Sichtbaren ausschließt, sollte die Röntgentiefenlithographie nicht signifikant beeinträchtigt werden, da die Silizium- und Stickstoffatome einen kleinen Wirkungsquerschnitt für Röntgenstrahlung haben. Lösungen von Ceraset in n-Hexan wurden jeweils mit einem Füllergehalt von 10, 20 bzw. 30 Gew% versetzt, mit einem DissolVERRührer homogen vermischt und anschließend rheologisch untersucht. Bei niedrigen Füllergehalten dominiert das newtonsche Verhalten der Komposite, um sich mit zunehmendem Anteil an Si_3N_4 -Pulver in ein strukturviskoses Fließen umzuwandeln (Abb. 6.3-1).

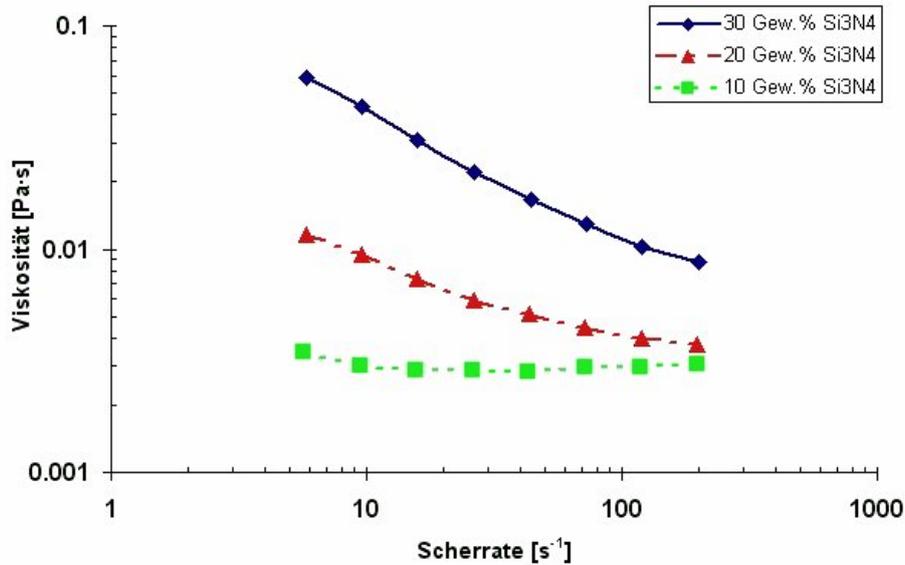


Abb. 6.3-1 Viskosität als Funktion von Scherrate und Keramikfüllgrad ($T=25^{\circ}C$).

Dieses Fließverhalten der Komposite entspricht dem bei den keramikgefüllten Reaktionsharzen gefundenen Ergebnissen (siehe Kap. 3.6, S. 60). Die Komposite wurden anschließend durch Spincoating, Casting und Tape-Casting-Verfahren auf das Substrat aufgebracht. In einem modifizierten Tape-Casting-Verfahren konnten bei Einsatz von Folien mit einer Dicke von 125 μm nach dem Trocknen Schichten mit einer durchschnittlichen Dicke von 50 μm erzeugt werden [Schu2003].

6.4 UV-Lithographie an präkeramischen Polymeren

Im Vorfeld der Entwicklungen zur UV-Lithographie musste die Photoempfindlichkeit der präkeramischen Polymere untersucht werden (siehe Kap. 6.2). Dünne Filme von präkeramischem Polymer auf Silizium- oder Keramiksubstraten wurden mit der UV-Bestrahlungsanlage Uvaprint 150 CM (Bogenleistung von 150 W/cm Strahlerlänge) der Firma Dr. Hönle AG belichtet, welche auch im Photomolding-Verfahren zum Einsatz kommt. Die tatsächliche Bestrahlungsleistung ergibt sich als Produkt der Lichtleistung und der Bestrahlungsdauer in Sekunden. Die gemessene Leistung entlang der Röhrenachse ist höher als in den Randbereichen ober- und unterhalb der Achse, so dass durch die Lampenoptik eine nur unzureichende Parallelität des abgestrahlten Lichtes erreicht wird. Zur Strukturierung wurden verschiedene Lithographiemasken mit unterschiedlichen Mustern verwendet. Die chrombedampfte Quarzmaske (MV428FL2) weist drei unterschiedliche Strukturdetails mit je drei Bereichen und jeweils drei im Winkel von 60° versetzten Strukturen auf (Abb. 6.4-1, links). Die Breite dieser Strukturen beträgt zwischen 50 und 100 μm . Von einer zweiten Maske wurden die quadratischen Justierkreuz-Strukturen verwendet (Abb. 6.4-1, rechts). Diese Kreuzstruktur wird durch sechzehn kleine, in jedem Sektor vorhandene, gleichschenklige Dreiecke ausgezeich-

net. Die Katheten des gleichschenkligen Dreiecks weisen eine Länge von 200 μm , die Hypotenuse von 50 μm auf.

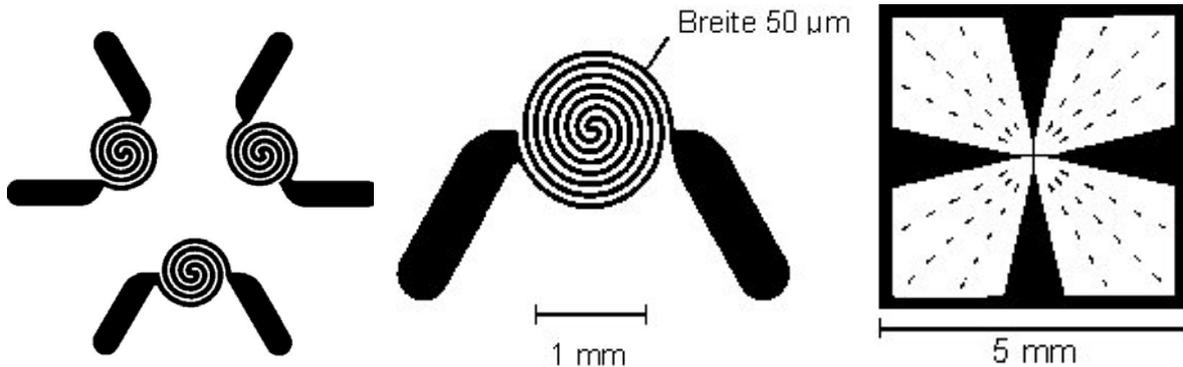


Abb. 6.4-1 Verwendete Masken für die UV-Lithographie.

Alle untersuchten präkeramischen Polymere weisen eine vernachlässigbare Absorption im Bereich von 400-900 nm auf (Abb. 6.4-2). Die im Ceraset vorhandene Vinylgruppe absorbiert unterhalb von 360 nm, ABSE und NCP-200 sind dagegen transparent hinunter bis zu Wellenlängen von 300 nm. Im Fall von NCP-200 wurde eine PMMA-Küvette verwendet, so dass die Werte unterhalb von 300 nm nicht die Absorption des präkeramischen Polymers widerspiegeln. Der Vergleich mit den Spektren der verwendeten UV-Strahler zeigt nur eine geringe Überlappung der Emissions- mit den Absorptionsbanden der Polymere, daher müssen Photoinitiatoren die UV-Absorption der Polymere erhöhen und eine radikalische Vernetzungsreaktion starten. Dabei können beim Ceraset die Hydrosilylierungsreaktion sowie weitere Vernetzungsreaktionen über die Vinylgruppe eingeleitet und beschleunigt werden. Bei den anderen untersuchten Precursormaterialien sind nur Reaktionen zu erwarten, die über Wasserstoffabstraktion zur Vernetzung führen, daher sind die Belichtungszeiten signifikant verlängert.

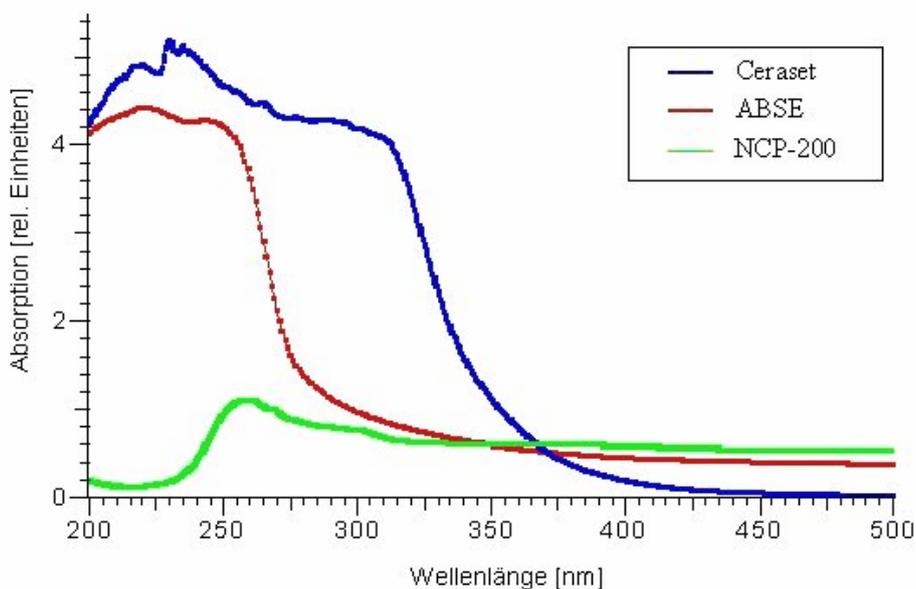


Abb. 6.4-2 Absorptionsverhalten der präkeramischen Polymere.

Alle untersuchten Polymere bestätigten das Negativresistverhalten in der UV-Lithographie, jedoch unterscheiden sich die notwendigen Belichtungszeiten wesentlich. Zur Strukturierung von SLM465012VP und NCP200 waren sehr lange Bestrahlungen notwendig (Schichtdicke 3 bis 15 μm , Bestrahlungsdauer bis zu 90 min). Das Ceraset-Polymer wurde sowohl im contact als auch im proximity mode unter Verwendung der Chrom/Quarzglas-Maske strukturiert. Maximale Belichtungszeiten von 15 min führten zur Vernetzung, so dass die Strukturen freigestellt werden konnten (Abb. 6.4-3). Unter Berücksichtigung des niedrigen Auflösungsvermögens des Systems liegt die Übereinstimmung zwischen den Masken- und entsprechenden Resistdaten der Strukturdetails im Bereich weniger Mikrometer. Die Abweichung der Strukturen im Resist im Vergleich zur Maske entsteht durch Proximity-Effekte sowie durch die schlechte Parallelität der verwendeten UV-Strahlung.

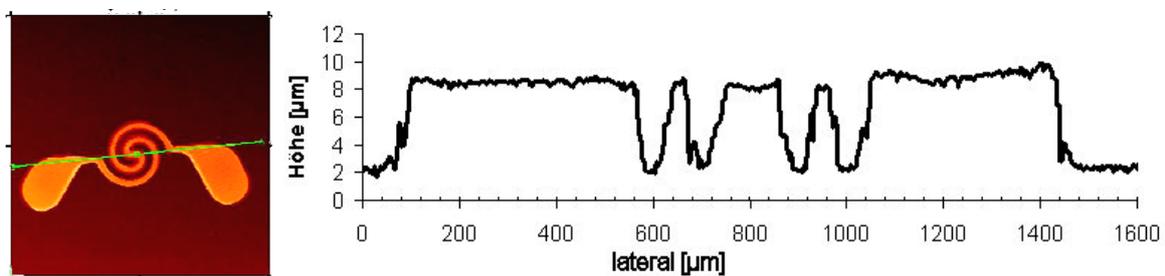


Abb. 6.4-3 Profil über die via UV-Lithographie hergestellter Heizwendelstruktur aus Ceraset.

6.5 Röntgentiefenlithographie an präkeramischen Polymeren

Im Untersuchungszeitraum standen mehrere Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung. Erste Versuche zur prinzipiellen Machbarkeit wurden an der **Elektronen Stretcher-Anlage** (ELSA) in Bonn durchgeführt, spätere Versuche an der **Angströmquelle Karlsruhe** (ANKA) und am **Center for Advanced Microstructures and Devices** (CAMD) der Louisiana State University in Baton Rouge (USA). Die verschiedenen Strahlungsquellen unterscheiden sich in der Energie des Elektronenstrahles sowie in den Anlagenabmessungen. Die verwendeten Röntgenscanner ermöglichen die Bestrahlung von Probenflächen bis maximal 10 cm^2 . Zur Ermittlung der Bestrahlungsparameter (Bestrahlungsleistung, Beamline-Parameter, Filter, Resistmaterial) wurden die Software-Tools Litop und Dosesim eingesetzt [Schu2003]. Das Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Forschungszentrums Karlsruhe stellte eine Röntgenmaske zur Verfügung. Diese mit Kaptonfolie verstärkte Maske aus 2.3 μm dicker goldbedampfter Titanfolie trägt vierzehn der in Abb. 6.5-1 dargestellten Strukturfelder (geometrische Daten in Tab. 6.5-1). Der Abstand zwischen Maske und Resist wurde jeweils auf 500 μm eingestellt.

Die Mikrostrukturierung von Resistmaterialien in einem Röntgenscanner ist nur unter gewissen Randbedingungen möglich. Da der Röntgenscanner vor der Bestrahlung auf ca. 10^{-3} bis 10^{-2} mbar evakuiert und während der Bestrahlung bis 100 mbar mit Helium aufgefüllt wird,

darf aus dem Resist kein Lösungsmittel entweichen. Der senkrechte Einbau des resisttragenden Substrates verbietet die Verwendung noch fließfähiger Polymerfilme. Für die Röntgentiefenlithographie eignen sich daher nur die festen Precursoren SLM465012VP, NCP-200 und ABSE als Negativresiste. SLM465012VP musste nach den ersten Belichtungsversuchen mangels Verfügbarkeit mit NCP200 substituiert werden, die erzielten Ergebnisse konnten aber direkt auf NCP200 und später auf ABSE übertragen werden. Die Strukturierung von Schichten bis etwa 20 µm Dicke aus dem SLM465012VP bzw. NCP200 Polymeren gelang an ELSA und ANKA mit Tiefendosen von 2 bis 10 kJ/cm³. Abb. 6.5-2 zeigt ein Dosisscreening an dünnen Filmen des präkeramischen Polymers SLM465012VP (Fa. Wacker), Tab. 6.5-2 die dazugehörigen Bestrahlungsparameter. Bei einer sehr geringen Dosis von 1 kJ/cm³ werden die belichteten Strukturen noch teilweise angelöst, bei 2 kJ/cm³ sind die Strukturen nahezu vollständig erhalten.

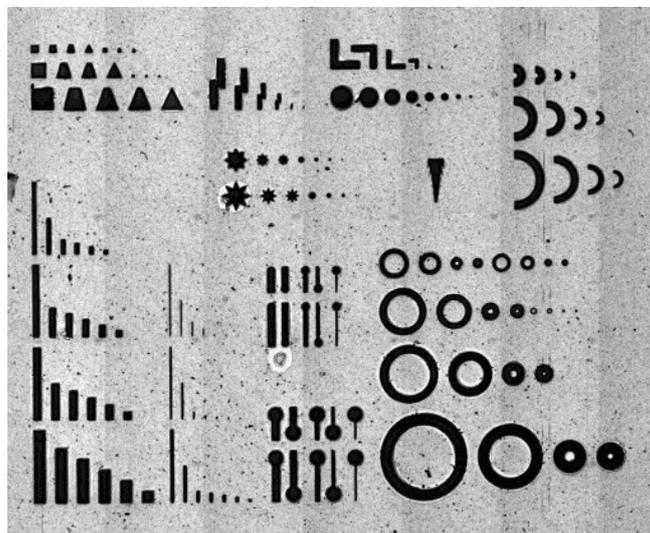


Abb. 6.5-1 Übersicht der verwendeten Maske für die Röntgentiefenlithographie.

Tab. 6.5-1 Strukturgeometrien und deren Variationen auf der verwendeten Maske [Zang1998].

Strukturgeometrie	Laterale Abmessung	Abmessungen [µm]
Loch	Durchmesser	5, 10, 30, 50, 80, 150, 200, 250, 300
Balken	Länge	5 – 1000
	Breite	5 – 150
Kreisring	Ringbreite	10, 30, 50, 80, 100, 150
Balken (rechtwinklig)	Länge	400, 320, 200, 120, 40, 20 (Verhältnis Länge : Breite = 4 : 1)
Stern	Innendurchmesser	10, 20, 30, 50, 80, 100, 200
	Länge der Zacken	halber bzw. ganzer Radius
Dreieck	Seitenlänge	30 – 300
Loch-Graben	Durchmesser	100 und 200
	Länge	250 und 500
	Breite	10, 30, 50, 80, 100

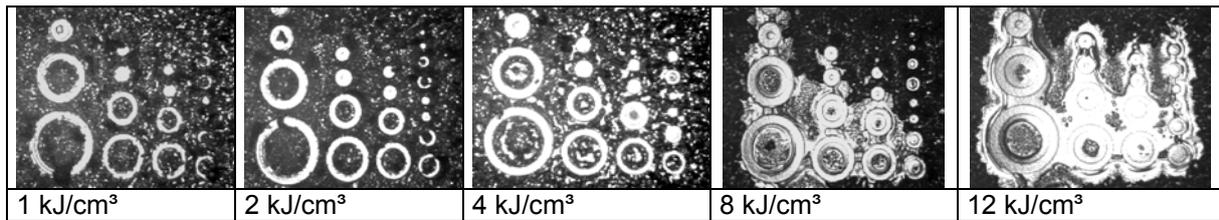


Abb. 6.5-2 Röntgentiefenlithographie - Kreisringstrukturen aus SLM465012VP nach der Belichtung mit unterschiedlichen Tiefendosen und Entwicklung (hier in Chloroform).

Tab. 6.5-2 Bestrahlungsparameter an SLM465012VP (ELSA, Bonn)

Tiefendosis [kJ/cm ³]	Oberflächendosis [kJ/cm ³]	Bestrahlungsaufwand [mAmin]
1.0	1.0	280
2.0	2.1	565
4.0	4.2	1125
8.0	8.3	2250
12.0	12.5	3375

Mit zunehmender Dosis (ab 4 kJ/cm³) verbleibt Polymermaterial in den Strukturzwischenräumen, ab 8 kJ/cm³ werden die Zwischenräume nicht mehr nach dem Entwickeln freigestellt. Die optimale Tiefendosis liegt für das Wacker-Polymer SLM465012VP nach den vorliegenden Ergebnissen zwischen 2 und 4 kJ/cm³. Nach den orientierenden Bestrahlungsexperimenten zur Röntgentiefenlithographie an diesen präkeramischen Polymeren wurde ABSE verwendet, um das Negativresistverhalten systematisch zu beschreiben. ABSE konnte bis zu einer Schichtdicke von ca. 100 µm mit Synchrotronstrahlung an ANKA und CAMD strukturiert werden. Kleinste Strukturen der Maske größer 5 µm Breite waren nach der Entwicklung darstellbar. Mehrere Proben wurden hierzu mit einer Tiefendosis von 0.5 bis 2 kJ/cm³ bestrahlt.

Zur Ermittlung einer Kontrastkurve für das ABSE-Polymer wurden Proben unterschiedlicher Schichtdicken hergestellt. Unter Verwendung einer Regressionsgeraden in dem Dosisbereich, in welchem noch keine vollständige Vernetzung erreicht wird, konnte ein Wert von 0.8 für den Kontrast γ des ABSE-Polymers ermittelt werden (Abb. 6.5-3) [Schu2003]. Dieser Wert ist als Maß für die Empfindlichkeit des ABSE-Precursors als Röntgenresist geringer als der für die sonst üblichen Negativresiste. Andererseits enthielt das untersuchte Material noch keine photoaktive Komponente, welche für die höhere Empfindlichkeit kommerzieller Resistsysteme wie SU8 für Röntgenstrahlung ausschlaggebend ist.

Kompositschichten, bestehend aus ABSE mit einem Keramikanteil bis zu 50 Gew%, konnten ebenfalls mit Röntgenstrahlung mikrostrukturiert werden. Aufgrund des Pulvergehalts war davon auszugehen, dass die notwendigen Bestrahlungsleistungen höher sein müssen als für das reine Polymer, zusätzlich stehen weniger vernetzbare Gruppen zur Verfügung, was den Wirkungsquerschnitt des Komposits für die Röntgenstrahlung verringert. Als Grundlage für die angewandte Bestrahlungsdosis wurde für Kompositfilme nur ein leicht erhöhter Wert einer ungefüllten Probe angenommen (Berechnungsgrundlage in Litop und Dosesim: Tiefen-

dosis für reines ABSE-Polymer zwischen 3 und 6 kJ/cm³). Im Fall von Schichtdicken zwischen 50 und 75 µm musste mit einem Bestrahlungsaufwand von bis zu 1590 mAmin bestrahlt werden, bei einer Schichtdicke von ca. 1 mm war der Bestrahlungsaufwand für reines ABSE 1890 mAmin ([Schu2003].

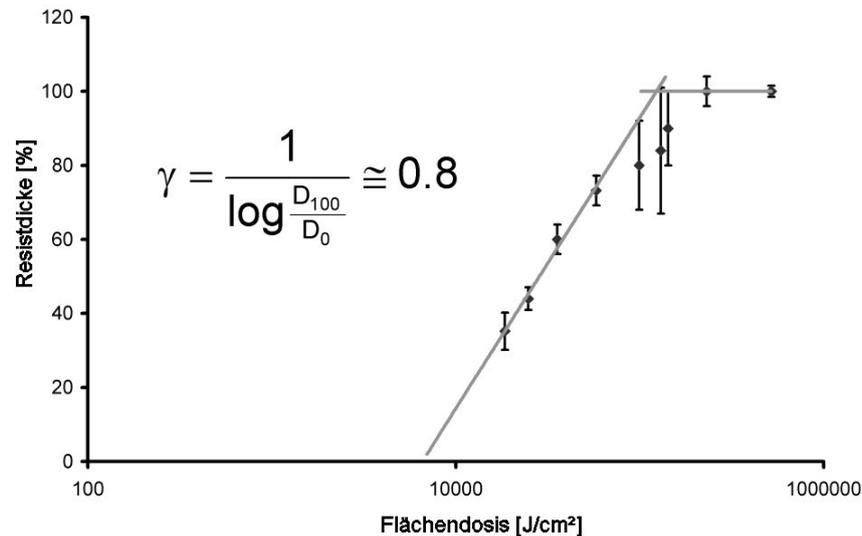


Abb. 6.5-3 Röntgentiefenlithographie - Kontrastbestimmung für ABSE [Schu2003].

6.6 Entwicklung

Zeitnah nach der Belichtung wurden die Proben entwickelt. In Abhängigkeit vom verwendeten Resist und den Entwicklerlösungsmitteln wurden die notwendigen Entwicklungszeiten bestimmt. Nach dem Entwickeln ist eine kurze Trocknungsphase notwendig, um Lösungsmittelreste vollständig zu entfernen.

SLM465012VP (Fa. Wacker) und NCP200 (Fa. Nichimen)

Eine ungünstige Kombination von präkeramischem Polymer und Entwicklerlösungsmittel führte zu einer zu raschen oder zu langsamen bzw. einer unselektiven Entwicklung. Aggressive Lösungsmittel wie Aceton oder Chloroform lösten neben den unbelichteten Bereichen auch die belichteten Strukturen innerhalb kurzer Zeit auf. Die Verwendung schlecht lösender Entwickler verhinderte eine Freistellung der belichteten Bereiche, es verblieb unbelichtetes Polymer an den Kanten der Struktur (Abb. 6.6-1). Bei zu kurzer Belichtungszeit wurde der bestrahlte Resist in Substratnähe aufgelöst, daher führten längere Belichtungszeiten eher zu besseren Ergebnissen. Dioxan und Aceton sind für die präkeramischen Polymere SLM465012VP bzw. NCP-200 nicht als Entwickler geeignet (Abb. 6.6-1), da Dioxan auch nach sehr langer Entwicklungszeit die Struktur nicht vollständig freistellte. In Aceton wurden die filigranen Strukturen bereits angelöst, bevor größere vollständig entwickelt waren, gleiches gilt für Chloroform. SLM465012VP und NCP200 ließen sich gut in Cyclohexan und Isopropanol entwickeln (Schichtdicke 30 µm, Entwicklungszeit 2 - 3 min) [Hane1998c].

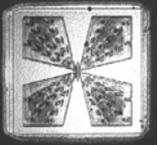
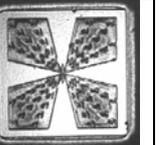
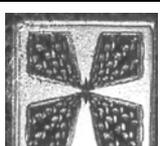
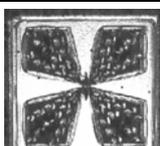
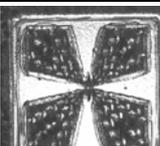
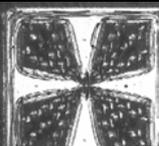
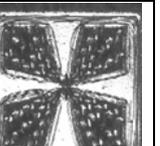
Entwickler	Zeitlicher Entwicklungsverlauf				
Dioxan					
Entwicklungszeit [min]	5	15	25	45	65
Aceton					
Entwicklungszeit [min]	2.5	5	7.5	10	12.5

Abb. 6.6-1 Zeitlicher Entwicklungsverlauf von SLM465012VP bzw. NCP200 in Dioxan und Aceton.

Ceraset (Fa. Kion)

Das Ceraset-Polymer ist ebenfalls relativ unempfindlich gegen Überentwicklung in den untersuchten Lösungsmitteln Aceton, n-Hexan, n-Oktan, Toluol und Xylol. Da unbelichtetes Material flüssig war, verlief der Lösungsvorgang schnell (1.5 min). Die besten Ergebnisse konnten nach Belichtungen im contact mode erhalten werden, da die Strukturen bis zum Substratgrund mit hoher Kantenschärfe entwickelt wurden. Die bei der Belichtung einsetzende Polymerisation führte zum Schrumpfen des Materials, der darunter liegende Resist war zunächst weiterhin flüssig und konnte der entstehenden Polymerhaut nachgeben, so dass die auf den mikroskopischen Aufnahmen zu erkennende, wellige Struktur auf der Oberfläche entstand (Abb. 6.6-2).



Abb. 6.6-2 UV-lithographisch im contact mode erzeugte Strukturen in reinem Ceraset unter Verwendung der in Abb. 6.4-1 gezeigten Maske. Belichtungsleistung 60%, Belichtungszeit 5 min, Entwickler: Aceton, Entwicklungszeit 1.5 min.

ABSE (IMA Bayreuth)

Die als Entwickler in der Röntgentiefenlithographie eingesetzten Lösungsmittel Aceton, n-Hexan und n-Oktan waren gut als Entwickler für ABSE geeignet. Während die Alkane die belichteten Strukturen langsam freistellten, führte Aceton hingegen innerhalb weniger Sekunden zu einer vollständigen Auflösung des unbestrahlten Polymers (Abb. 6.6-3). Die Entwicklung konnte durch einfaches Abspülen der Substrate mit Aceton realisiert werden. Längere Entwicklungszeiten führten bei Aceton sichtbar zum Aufquellen des strukturierten Polymers, so dass Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen teilweise verformt wurden [Schu2003]. Im

Vergleich zu den ersten Strukturierungsexperimenten an NCP200 konnte das maximal erreichbare Aspektverhältnis gesteigert werden (Abb. 6.6-4).

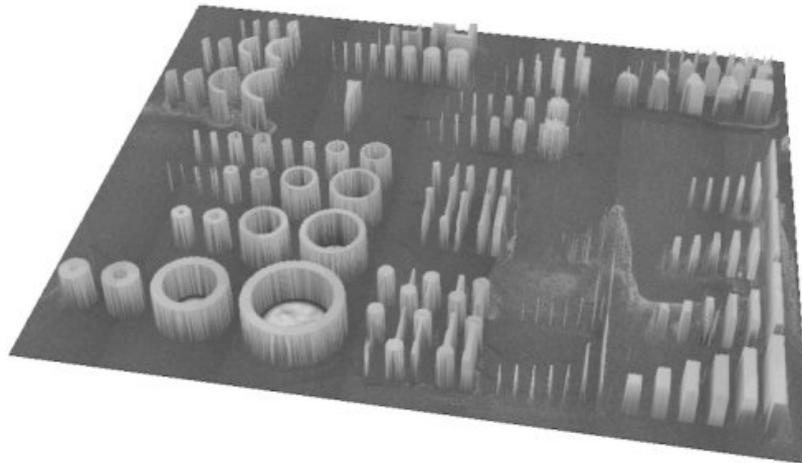


Abb. 6.6-3 Mittels Röntgenlithographie generiertes Muster in ABSE [Hane2002a].

Profilometrische Untersuchungen (FRT-Microglider-System, Lichtmikroskopie) ergaben einen steilen Kantenverlauf (Abweichung von der Senkrechten max. 1°) zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen. Es konnten Aspektverhältnisse bis zu 20 bei Schichtdicken von $200\ \mu\text{m}$ realisiert werden. Auch die röntgentiefenlithographisch strukturierten ABSE-Keramik-Komposite konnten durch Abspülen mit Aceton entwickelt werden. In Abb. 6.6-5 sind, vor allem an Rändern der Mikrostrukturen, Pulveragglomerate zu sehen, welche die Kantenschärfe im Vergleich zu reinem Polymer verschlechtern [Schu2004].

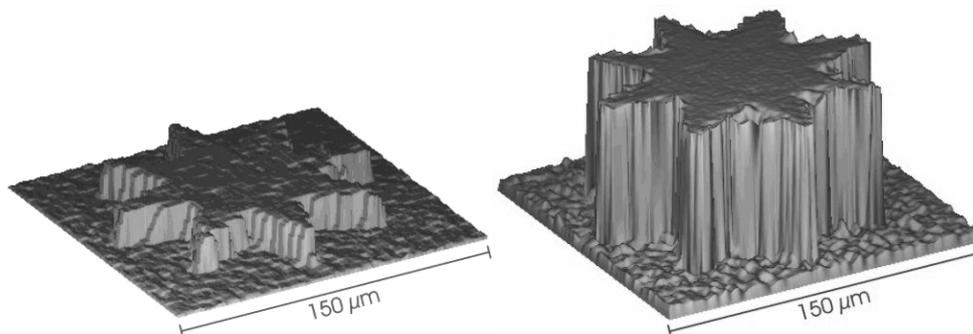


Abb. 6.6-4 Vergleich der Polymere NCP200 (links, $12\ \mu\text{m}$ Strukturhöhe) und ABSE (rechts, $50\ \mu\text{m}$ Strukturhöhe) [Hane2002a].

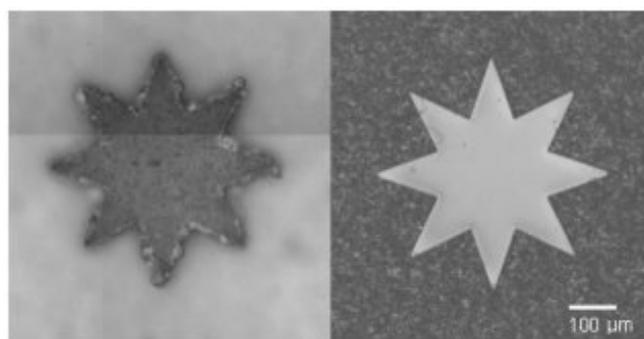


Abb. 6.6-5 Vergleich zweier Detailstrukturen, links Siliziumnitrid-gefülltes ABSE (Strukturhöhe ca. $100\ \mu\text{m}$), rechts ungefülltes ABSE-Polymer, Strukturhöhe ca. $50\ \mu\text{m}$.

6.7 Pyrolyse zur SiCN-Keramik

Die Keramisierung der mikrostrukturierten Filme wurde an Luft, vorzugsweise jedoch unter Stickstoff durchgeführt. Um die keramische Ausbeute bei der Pyrolyse zu erhöhen, wurde den präkeramischen Polymeren Peroxid zugegeben. Niedrige Aufheizraten sowie lange Haltezeiten bei Temperaturen, an denen starke Gasentwicklung stattfindet, ermöglichten die Herstellung von rissfreien mikrostrukturierten Proben.

SLM465012VP (Fa. Wacker) und NCP200 (Fa. Nichimen)

Die ersten lithographisch strukturierten Proben aus SLM465012VP oder NCP200 wurden nach dem Entwickeln folgendem, nicht optimiertem Pyrolyseprogramm, unterzogen.

- Aufheizen in Stickstoffatmosphäre bis 1000°C, Heizrate 5°C/min
- Halten bei 1000°C für 30 min
- Abkühlen auf 25°C, Heizrate 5°C/min.

Die entstandene Keramik ist pulverförmig und leicht zu verwischen. Die Kantenschärfe der Strukturen nimmt nach der Pyrolyse im Vergleich zu vorher zu, die Schichtdicke von ca. 18 µm auf 15 µm ab. Die Oberflächenrauheit nimmt stark zu. (Abb. 6.7-1) [Hane1999a].

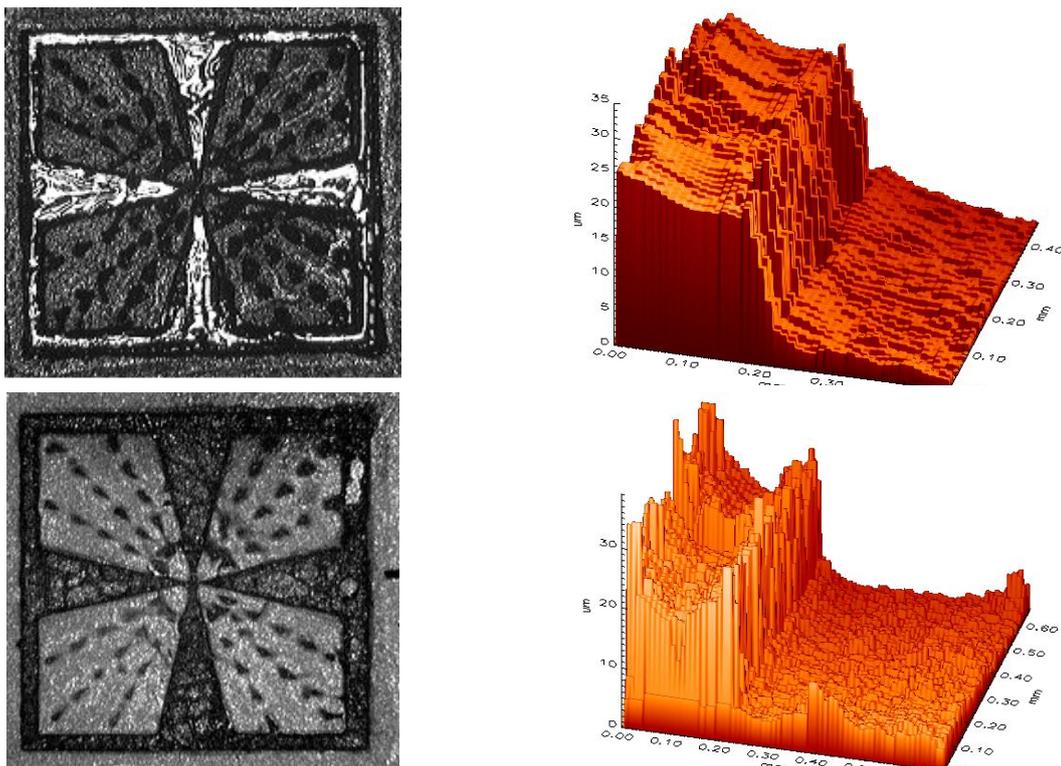


Abb. 6.7-1 Übersicht und 3D-Profil einer Strukturkante vor (oben) und nach der Pyrolyse (unten).

Ceraset (Fa. Kion)

Die nicht akzeptablen Pyrolyseergebnisse des NCP200 sind u.a. auf das unspezifische Pyrolyseprogramm zurückzuführen, daher wurde das thermische Verhalten von Ceraset und ABSE während der Vernetzung und der sich anschließenden Pyrolyse näher untersucht.

TGA-FTIR Kopplungsexperimente an reinem Ceraset unter Argonatmosphäre (Heizrate 5°C/min) bestätigen einen dreistufigen Prozess. Im unteren Temperaturbereich zwischen 160 und 200°C kommt es zu einem Verlust von siliziumhaltigen Oligomeren entsprechend einem Masseverlust von ca. 6%. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung über 280°C lässt sich eine exotherme Ammoniakabspaltung nachweisen (Masseverlust von ca. 10%). Ab einer Temperatur von 580°C zeigt das TGA-FTIR-Kopplungsexperiment die Abspaltung von Methan entsprechend einem weiteren Masseverlust von ca. 11%. Die Zugabe von 0.5 Gew% DCP verhindert Masseverluste bis zu einer Temperatur von etwa 390°C. DSC-Untersuchungen zeigen die Zersetzung des thermischen Starters ab ca. 140°C (Abb. 6.7-2). Zwischen 390 und 540°C findet ein Masseverlust von ca. 11% durch Abspaltung von Ammoniak statt. Bei 1000°C ist die Keramisierung unter Methanabstraktion abgeschlossen [Schu2003].

ABSE (IMA Bayreuth)

Die DSC-Messung von reinem ABSE zeigt einen endothermen Peak bei ca. 61°C (Abb. 6.7-2). Das ABSE-Polymer besteht zu einem großen Teil aus Oligomeren mit nur wenigen Struktureinheiten, daher kann das Signal auch als Schmelzvorgang interpretiert werden. Dieser verschwindet bei DCP-Zugabe; es ist dann nur noch die exotherme Zersetzung des Peroxids mit einem Maximum bei 170°C zu erkennen. Bei Pyrolyse des reinen ABSE-Precursors unter Stickstoffatmosphäre ist im Temperaturbereich bis 280°C keine Massenabnahme feststellbar. Die weitere Temperaturerhöhung bis auf 800°C führt zur Zersetzung und zur Umwandlung des Polymers in eine amorphe Keramik [Schu2003].

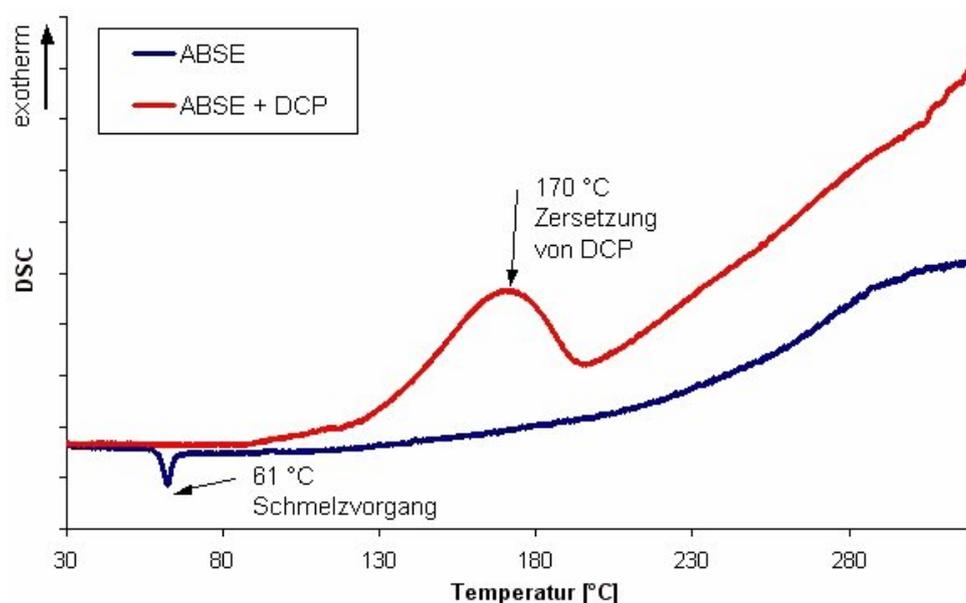


Abb. 6.7-2 DSC-Kurven von reinem und mit Peroxid dotiertem ABSE.

Die Pyrolyse substrathaftender röntgentiefenlithographisch strukturierter Proben erfolgte aus technischen Gründen an Luft mit Temperaturen bis 1000°C. Durch die Anhaftung am Kera-

miksubstrat konnten die einzelnen Strukturen dem Schrumpf während der Keramisierung nicht nachgeben und delaminierten teilweise (Kreisstrukturen in Abb. 6.7-3, rechts).

Die Form der ursprünglichen Mikrostrukturen war z.T. meist an der Substratoberfläche noch erkennbar (Kreisring). Kleine Strukturen mit einem Durchmesser unter 50 µm konnten größtenteils ohne Zerstörung pyrolysiert werden, allerdings hafteten an solchen Mustern Materialreste (Sternstrukturen in Abb. 6.7-3, links). Die Kantenschärfe der Strukturen blieb nach der Pyrolyse erhalten. Optimal wäre daher die Verwendung von arteigenen Substraten, so dass kein Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten vorliegt. Dieser Ansatz wurde im Rahmen einer Diplomarbeit erfolgreich untersucht [Held2004].

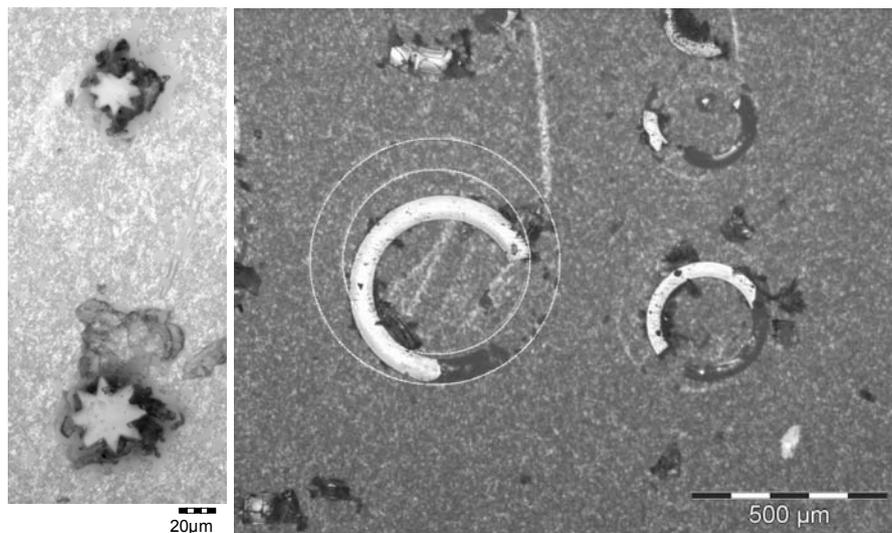


Abb. 6.7-3 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Stern- und Ringstrukturen nach der Pyrolyse (ABSE, 1000°C an Luft, Strukturhöhe bis zu 50 µm).

6.8 Fließeigenschaften von SU8-Aluminiumoxid-Kompositen

Die positiven Ergebnisse zur lithographischen Strukturierung von gefüllten präkeramischen Polymeren legten den Schluss nahe, dass die Verwendung eines röntgenempfindlichen Negativresists wie SU8, gefüllt mit Keramikpulver, ebenfalls einen direkten Zugang zu keramischen Mikrostrukturen ermöglichen sollte. Im Unterschied zu den beschriebenen präkeramischen Polymeren konnte beim SU8 auf eine große vorhandene Datenbasis im Hinblick auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Resists zurückgegriffen werden. Untersuchungen zur Löslichkeit, zur Filmherstellung und zur lithographischen Strukturierbarkeit des reinen Negativresists waren daher nicht notwendig. Die Kombination der für das Prozessieren von SU8 notwendigen Verfahrensschritte mit den Keramisierungsschritten ergibt eine relativ aufwändige Verfahrenssequenz:

- Filmherstellung
- Belichtung und lithographische Strukturierung
- Post exposure bake (PEB)
- Entwickeln

- Entbindern
- Sintern.

Die prinzipielle Machbarkeit der o.g. Verfahrensschritte wird im Folgenden dargelegt, speziell die prä- und postlithographischen Prozesse wie Kompositherstellung, Entbindern und Sintern sind allerdings noch nicht optimiert [Wich2002].

Um eine möglichst hohe Beladung an Aluminiumoxid in SU8 zu erreichen, wurde eine kommerziell erhältliche, niedrig viskose Lösung von SU8 (Fa. Micro Resist Technology) in δ -Butyrolacton verwendet (Gehalt: 59 Gew% SU8). Mit Hilfe eines DissolVERRührers wurde Al_2O_3 (CT3000SG) in SU8 dispergiert und die Fließeigenschaften als Funktion des Füllgrades ermittelt. Geringe Keramikanteile bis ca. 22 Vol% führen zu einer leichten Anhebung der Viskosität, das newtonsche Fließverhalten des reinen SU8 wird nicht verändert. Eine weitere Erhöhung des Füllgrades auf über 30 Vol% führt zu einer signifikanten Viskositätssteigerung bereits bei 35 Vol% und ein beginnendes strukturviskoses Fließen, welches bei einer weiteren Pulverzugabe stärker hervortritt und ausgeprägter wird. Pulvergehalte über 40 Vol% lassen sich nur schwer realisieren und erhöhen signifikant die Viskosität des Komposits, die Steigerung von 40.3 Vol% auf 42 Vol% verdreifacht die Viskosität im Scherratenbereich zwischen 1 und 10 1/s (Abb.6.8-1).

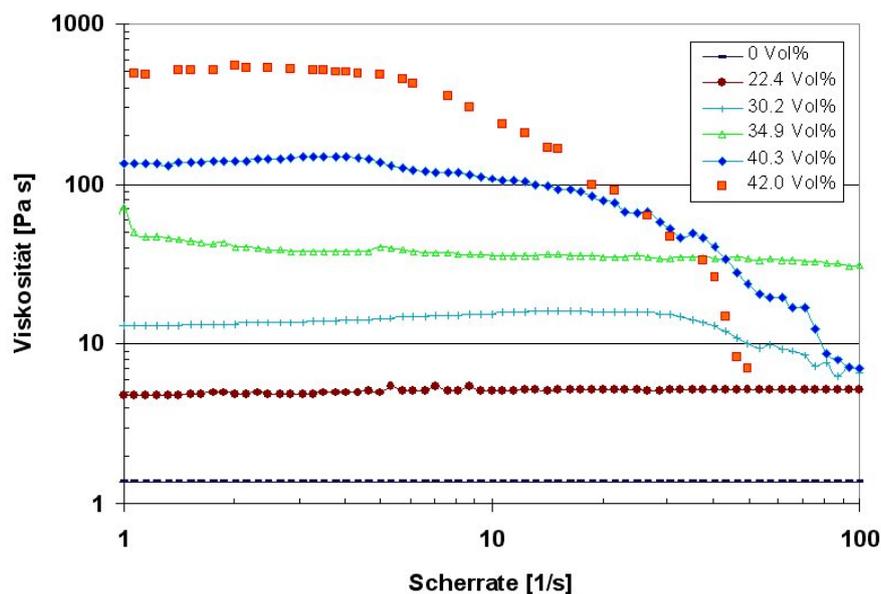


Abb. 6.8-1 Viskosität von SU8-CT3000SG Kompositen bei unterschiedlichen Keramikanteilen.

Das scheinbare Einbrechen der Viskositätswerte bei höheren Scherraten ist auf experimentelle Probleme (Spaltentleerung bei der Viskositätsmessung) zurückzuführen. Die Änderung der relativen Viskosität bei verschiedenen Scherraten mit dem Keramikfüllgrad zeigt deutlicher das newtonsche Verhalten bei niedrigen Füllgraden und die bei hohen Füllgraden auftretende Strukturviskosität (Abb. 6.8-2). Es werden relative Viskositäten bei einem Füllgrad von 42 Vol% bis 400 erreicht, daher ist auch die Spaltentleerung bei hohen Scherraten zu

erklären. Dieses experimentelle Problem ist auch bei anderen hochgefüllten Kompositen zu beobachten. Die SU8-Al₂O₃-Komposite sind in ihrem rheologischen Verhalten vergleichbar mit den anderen, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kompositen.

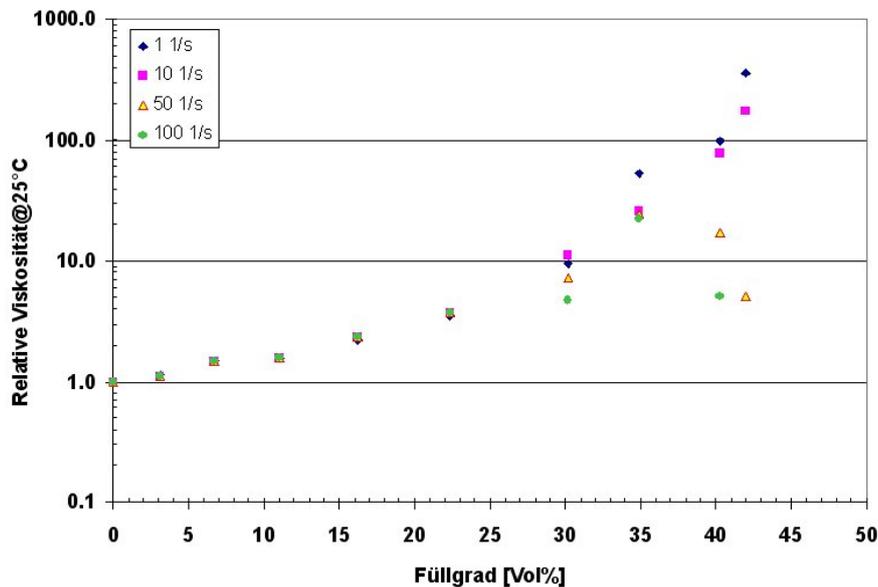


Abb. 6.8-2 Änderung der relativen Viskosität mit dem Pulverfüllgrad.

Dünne Filme niedrig gefüllter Komposite lassen sich über das Spincoating-Verfahren auf Aluminiumoxidwafern herstellen, die angestrebten hochgefüllten Mischungen ergaben entweder keine homogenen Filme oder flossen unter den technisch möglichen Schleuderbedingungen nicht. Es musste daher auf das modifizierte Gieß- bzw. Rakelverfahren ausgewichen werden [Schu2003, Muel2004]. Aufgrund des guten Lösevermögens des δ -Butyrolacton wurde eine Teflonfolie anstelle einer Ethylen-Vinylacetat-Folie als schichtdickenbestimmender Spacer verwendet. Die Schichtdicke kann über verschieden dicke Teflonfolien (190 μm und 500 μm) über den Soft-bake eingestellt werden. Es konnten auf diese Weise Kompositfilme von gemittelt 165 μm und 316 μm generiert werden. Die Kompositfilme wurden unter Verwendung des Aluminiumoxids RCHP w/o Mg (Fa. Baikowski-Malakoff, mittlere Partikelgröße 0.335 μm) hergestellt. Aufgrund der in Kap. 3.6 gezeigten Fließkurven der unterschiedlichen Aluminiumoxide ist kein signifikanter Unterschied im Einfluss der beiden unterschiedlichen Füllstoffe auf das Fließverhalten der Komposite zu erwarten.

6.9 Röntgentiefenlithographie an SU8-Aluminiumoxid-Kompositen

Die Bestrahlungsdosis wurde unter Verwendung des Softwaretools Litop ermittelt. Um ein optimales Dosisfenster zu erreichen, wurde ohne Maskenverwendung ein Tiefendosissscreening von 10 bis 1000 J/cm^2 an einem hochgefüllten Komposit durchgeführt. Dosen unter 100 J/cm^2 ergaben keine Resisthärtung, ab 100 J/cm^2 konnte mit zunehmender Dosis eine Verfestigung von der Oberseite zum Substrat hin festgestellt werden (Abb. 6.9-1). Eine komplet-

te Aushärtung wurde mit einer Tiefendosis von 400 J/cm^3 erzielt. Tiefendosen größer 500 J/cm^3 führen zur Schädigung der Oberfläche. Das optimale Tiefendosisfenster liegt demzufolge im Bereich von $400\text{-}500 \text{ J/cm}^3$. Zur Strukturierung wurden zwei unterschiedliche Berylliummasken verwendet (Abb. 6.9-2). Die auf der linken Seite in Abb. 6.9-2 gezeigte Maske weist eine Membrandicke von $600 \mu\text{m}$ und eine Goldabsorberschicht von $50 \mu\text{m}$, die Maske auf der rechten Seite eine Dicke von $300 \mu\text{m}$ und eine Absorberdicke von nur $15 \mu\text{m}$ auf und kann zur Strukturierung von Kompositschichten kleiner $200 \mu\text{m}$ verwendet werden.

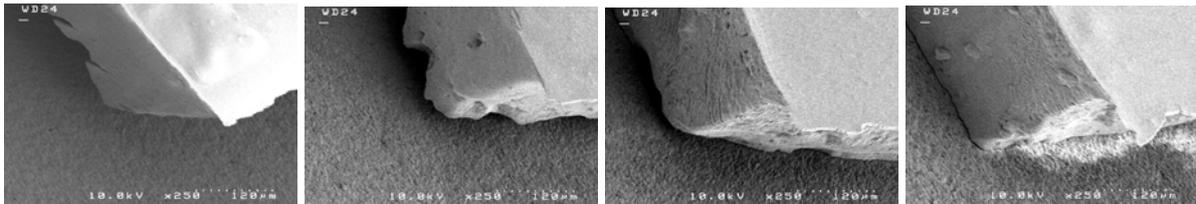


Abb. 6.9-1 Dosisscreening (Tiefendosis von links nach rechts: $100, 200, 300, 400 \text{ J/cm}^3$).

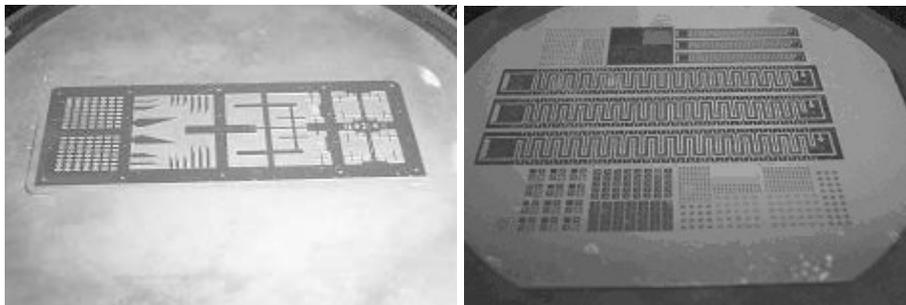


Abb. 6.9-2 Verwendete Berylliummasken für die Röntgentiefenlithographie.

Unter Verwendung der ermittelten Bestrahlungsparameter lassen sich Mikrostrukturen durch Röntgentiefenlithographie in guter Qualität herstellen. Nach der Belichtung und dem post exposure bake konnten die Strukturen unter Verwendung des Entwicklerlösemittels und unter Einwirkung von Ultraschall freigestellt werden. Die Entwicklungszeit hängt stark von der Schichtdicke ab, die $165 \mu\text{m}$ dicken Filme lassen sich im Mittel nach 247 min , die $316 \mu\text{m}$ dicken Filme nach 266 min freistellen. Abb. 6.9-3 zeigt drei entwickelte Mikrostrukturen aus $\text{SU8-Al}_2\text{O}_3$ -Komposit: Links eine relativ massive Struktur unter Verwendung der $600 \mu\text{m}$ Berylliummaske mit dem $50 \mu\text{m}$ Goldabsorber.

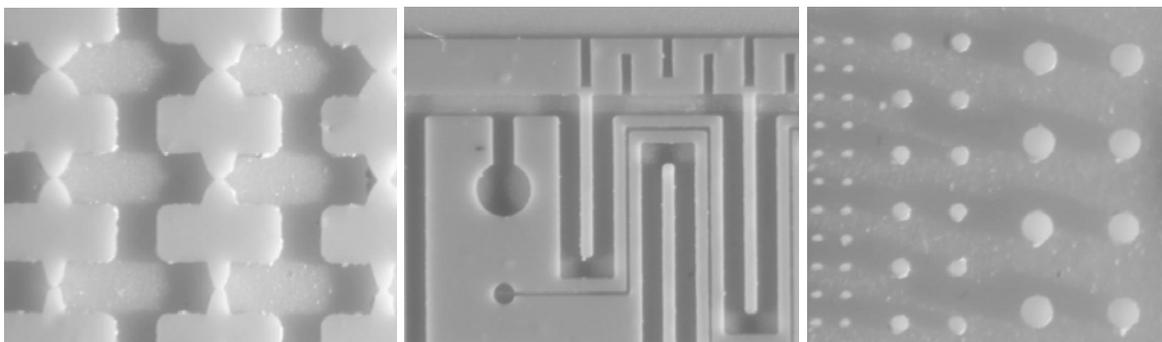


Abb. 6.9-3 Belichtete und entwickelte Mikrostrukturen aus $\text{SU8-Al}_2\text{O}_3$ -Komposit.

Unter Verwendung der dünnen Berylliummaske (Abb. 6.9-2, rechts) lassen sich Kanäle einer Mäanderstruktur mit einer Strukturbreite von 20 μm und einer Tiefe von ca. 200 μm , d.h. Aspektverhältnis von zehn, herstellen. Die in der Abbildung 6.9-3 rechts gezeigten frei stehenden Säulenarrays besitzen Durchmesser von 20, 40, und 100 μm bei einer Höhe von ca. 200 μm (Abb. 6.9-4) [Muel1993, Muel2004].

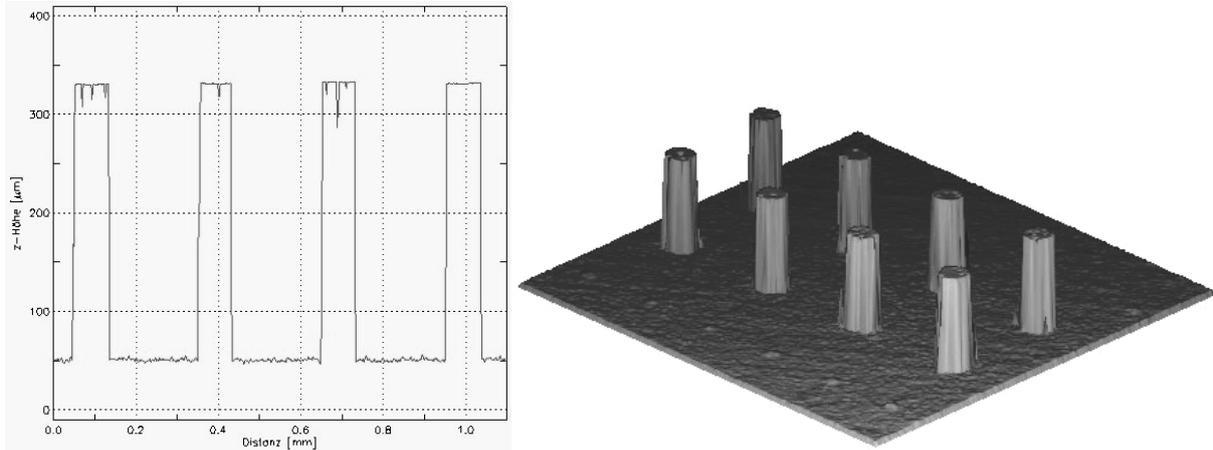


Abb. 6.9-4 Oberflächendarstellung von entwickelten Mikrostrukturen (Breite 90 μm , Höhe 280 μm).

6.10 Entbindern und Sintern

Für den Entbinderungsprozess ist die Kenntnis des thermischen Verhaltens von SU8 bei höheren Temperaturen, d.h. die Zersetzung des Resists an Luft, von grundlegender Bedeutung. Daher wurde mittels Thermogravimetrie die Zersetzungskurve (Heizrate 5°C/min) ermittelt: Bis ca. 140°C ist keine Masseabnahme zu beobachten, im Temperaturbereich von 120 - 320°C verliert SU8 ca. 10% an Masse, dies kann im Polymer verbliebenes Lösungsmittel sein. Oberhalb von 320°C verliert der Resist bis 400°C weitere 30%, ab 640°C sind nur noch 1% Restmasse nachweisbar (Abb. 6.10-1).

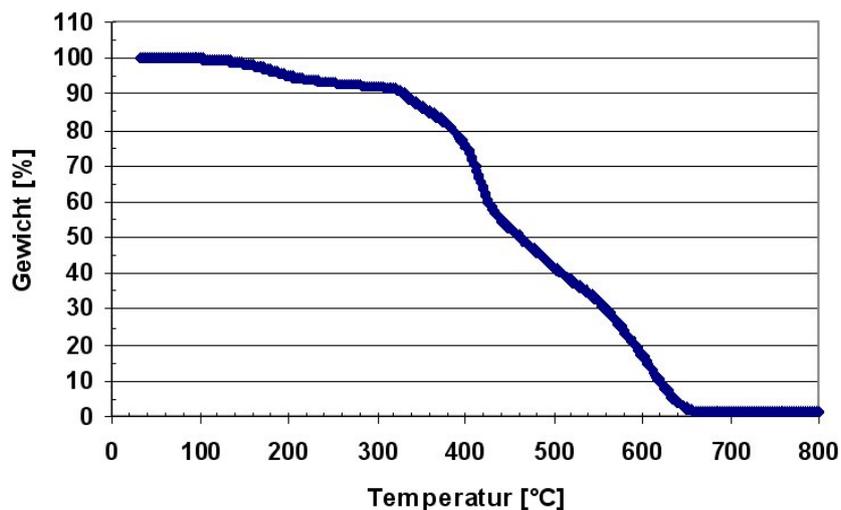


Abb. 6.10-1 Thermogravimetrische Analyse von SU8.

Die Differentialthermoanalyse (Heizrate 5°C/min) zeigt ebenfalls bis 320°C einen leichten endothermen Kurvenlauf, ab 300°C bis 600°C werden drei in der Endothermie zunehmende Reaktionen beobachtet. Der Kurvenverlauf korreliert mit den in der TGA gefundenen Zonen unterschiedlich starker Masseabnahmen. Die Zersetzung ist bei ca. 600°C abgeschlossen (Abb. 6.10-2).

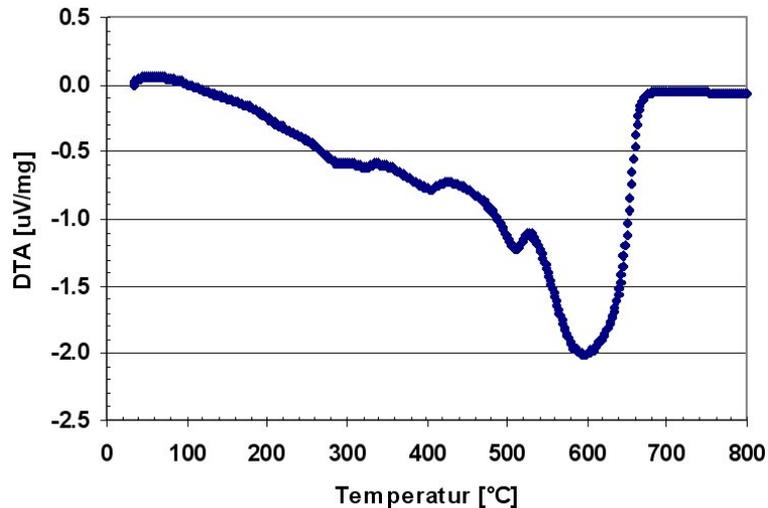


Abb. 6.10-2 Differentialthermoanalyse von SU8.

Um die mechanische Belastung der Mikrostrukturen während des Entbinderns möglichst klein zu halten, wurde die Temperatur sehr langsam von Raumtemperatur innerhalb von 6 Stunden auf 600°C erhöht. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SU8 und dem Aluminiumoxidwafer (SU8: 5.0×10^{-5} 1/K, Al_2O_3 : 6.0×10^{-6} 1/K) führen zur Delamination des Komposits vom Substrat und bei massiveren Strukturen zu Spannungsrisen (Abb. 6.10-3, links). Diese experimentellen Befunde decken sich mit den Ergebnissen der Pyrolyse der präkeramischen Polymere auf Aluminiumoxidwafern. Nur kleine und abgerundete Strukturen waren nach dem Entbindern rissfrei (Abb. 6.10-3, rechts).

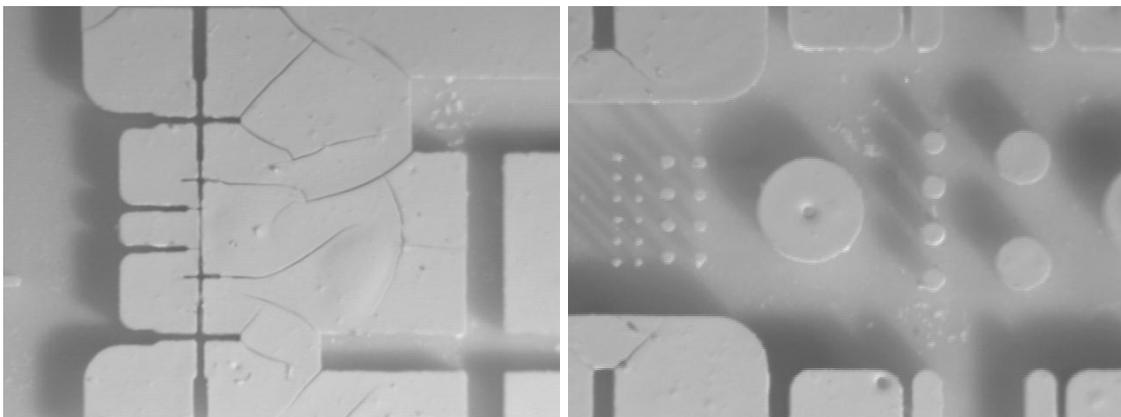


Abb. 6.10-3 Entbinderte Strukturen mit und ohne Risse.

Keramische Mikrostrukturen können nach dem Entbindern durch den sich anschließenden Sinterschritt erhalten werden. Folgendes Sinterprogramm wurde verwendet:

- Aufheizen auf 1550°C, Heizrate 10 K/min
- Haltezeit bei 1550°C für 1 h
- Abkühlen auf Raumtemperatur, Heizrate 10 K/min.

Die Abbildungen 6.10-4 und 6.10-5 zeigen jeweils auf der linken Seite Mikrostrukturen nach dem Entwickeln und rechts die entsprechenden Strukturen nach dem Sintern. Selbst frei stehende Säulen mit Durchmessern kleiner 20 µm sind auf dem Substrat verblieben und zeigen eine gute visuelle Qualität nach dem Sintern. Keramische Mikrostrukturen mit einem Aspektverhältnis bis 16 und Strukturdetails um 10 µm lassen sich derzeit lithographisch herstellen, größere Aspektverhältnisse und kleinere Strukturdetails sollten möglich sein.

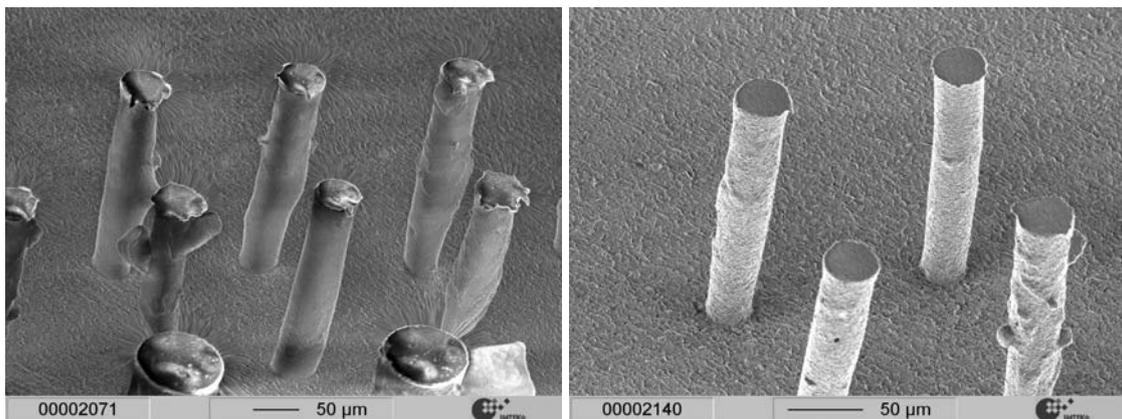


Abb. 6.10-4 Freistehende Säulen (Höhe 360 µm, Breite 40 µm) vor und nach dem Sintern.

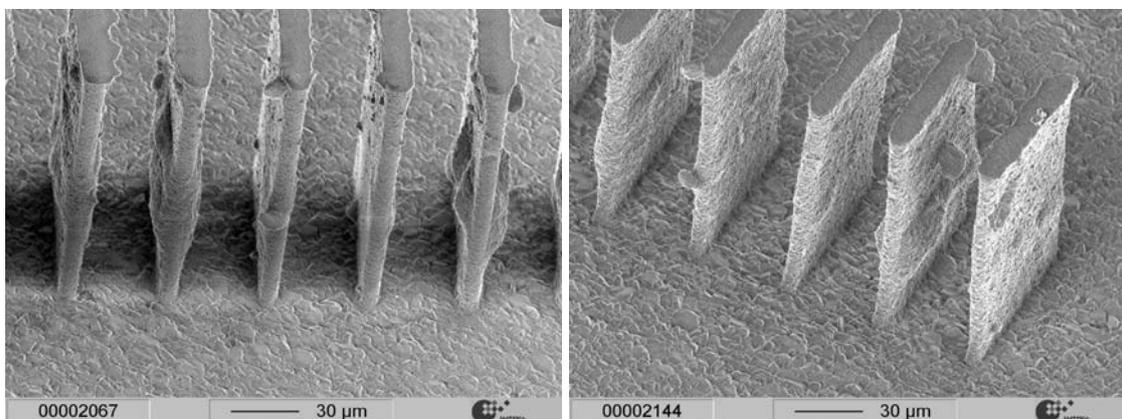


Abb. 6.10-5 Freistehende Säulen (Höhe 160 µm, Tiefe 100 µm, Breite 10 µm) vor und nach dem Sinterprozess.

Der Vergleich der Strukturgeometrien zeigt, dass die keramischen Mikrostrukturen keinen Volumenschumpf aufweisen. Dies ist auf die Verwendung des Aluminiumoxids von Baikowski-Malakoff zurückzuführen, da dieses Aluminiumoxid kein Sinterhilfsmittel enthält. Des Weiteren ist die Haltezeit bei der Maximaltemperatur des Sinterns zu kurz gewählt. Die Verwendung des TM DAR Aluminiumoxides mit seinen sehr günstigen Sintereigenschaften sollte die Herstellung von dichten keramischen Strukturen ermöglichen.

7 Zusammenfassung

Grundlegende Entwicklungsarbeiten wurden zu folgenden Themenstellungen durchgeführt:

Beschreibung des Fließverhaltens von polymerbasierten Mikro- und Nanokompositen

Um ein umfangreiches Materialscreening durchführen zu können, musste zu Beginn der Arbeiten evaluiert werden, ob bei Raumtemperatur niedrig viskose Reaktionsharze als Modellsubstanzen für hochviskose Polymerschmelzen verwendet werden können. Eine umfangreiche rheologische Untersuchung zeigte, dass polymere Reaktionsharze in Ergänzung zu wachsbasierten Bindern (für den Heißgießprozess) und Thermoplastschmelzen (für das Spritzgießen) sehr gut als Binder für Komposite (Feedstocksysteme) eingesetzt werden können, da sie in Analogie zu den o.g. Materialien sich durch ein newtonsches oder schwach strukturviskoses Fließen auszeichnen, dies allerdings bereits bei Raumtemperatur und sehr niedrigen Viskositäten. Es wurden einfache Labormischer verwendet, um Kleinstmengen (5-50 g) an neuartigen Polymer-Keramik-Kompositen in einem Screening-Verfahren zu untersuchen. Der zeitliche Gesamtaufwand für die Kompositherstellung aus den Einzelkomponenten Reaktionsharz als Binder, Pulver und Additive (Photostarter, thermischer Starter, Trennmittel, Dispergator) und rheologische Charakterisierung liegt unter zwei Stunden. Es konnten daher grundlegende füllgradabhängige Untersuchungen der Compositeigenschaften durchgeführt werden und Einflüsse von Partikelgröße, Partikeloberfläche und Kompositzusammensetzung klar dargelegt werden. Die wichtigsten Resultate im Einzelnen sind:

- Signifikanter Einfluss des Füllgrades auf die Compositeigenschaften (Fließverhalten, thermomechanische Eigenschaften) feststellbar
- Sehr gute Übertragbarkeit der bei wässrigen Suspensionen und bei thermoplastbasierten Feedstocksystemen etablierten empirischen Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität vom Füllgrad auf reaktionsharzbasierte Komposite
- Signifikante Verbesserung der Fließeigenschaften (Viskositätsabsenkung, Erzielung höherer Füllgrade, Absenkung der Fließaktivierungsenergie, Verbesserung der Komposithomogenität) von Kompositen durch Hydrophobisierung der Keramikpartikeloberfläche und damit eine Erhöhung der Materialkompatibilität von Füllstoff und polymerer Matrix
- Erstmalige grundlegende Untersuchungen zum Einfluss der Partikeloberflächenpolarität auf die Fließaktivierungsenergie
- Ermittlung von geeigneten Dispergatoren durch ein umfangreiches Screening-Verfahren
- Erstmalige Beschreibung einer Korrelation von spezifischer Keramikpartikeloberfläche mit dem maximalen Pulverfüllgrad
- Formulierung von Kompositen mit Füllgraden über 50 Vol% realisierbar.

Reaktionsharze sind als Modellsubstanzen für thermoplastische Werkstoffe sehr gut geeignet und ermöglichen ein schnelles und umfassendes Materialscreening zur Eigenschaftsoptimierung.

Entwicklung eines prototypischen Abformverfahrens für Bauteile aus Polymeren, Kompositen und Keramik mit mikrostrukturierten Oberflächen

Neben den physikalischen Eigenschaften der Komposite spielt die Abformbarkeit der Kompositformmassen und die resultierende Herstellung von mikrostrukturierten Prototypen eine zentrale Rolle für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik. Die Entwicklung eines prototypischen Abformverfahrens, welches schnell und reproduzierbar mikrostrukturierte Formteile ermöglicht, war zu Beginn der Untersuchungen prioritär. Unter der gegebenen Rahmenbedingung, dass das Verfahren aus Kostengründen in Bezug auf die Formeinsatzgeometrie kompatibel zu den etablierten Replikationstechniken Heißprägen und Spritzgießen sein sollte, wurde das lichtinduzierte Reaktionsgießen entwickelt. Unterschiedliche Reaktionsharzsyste-me ließen sich nach Optimierung der Additivgehalte einfach und schnell abformen. Bei geeigneter Wahl der Prozessparameter beträgt die Aushärtezeit 1-2 min/mm Bauteildicke unabhängig von den auf dem Formeinsatz vorhandenen Strukturgeometrien wie beispielsweise dem Aspektverhältnis. Die wichtigsten Resultate für die Abformung von reinen Reaktionsharzen sind im Einzelnen:

- Abformung von Metallformeinsätzen mit Aspektverhältnissen bis 20 bei vergrabenen Strukturen (Höhe 2000 µm, Breite 100 µm)
- Abformung von Metallformeinsätzen mit Aspektverhältnissen bis 14 bei frei stehenden Strukturen (Höhe 86 µm, Breite 6 µm)
- Abformung von Keramikformeinsätzen mit Aspektverhältnissen bis 20 bei frei stehenden Strukturen (Höhe 61 µm, Breite 3 µm)
- Abformung von nanostrukturierten Oberflächen (Mottenaugenstruktur, Strukturbreite < 200 nm, Aspektverhältnis 1) realisiert
- Erstmalige Abformung von dünnen Folienformeinsätzen (Dicke < 400 µm)
- Erstmalige Abformung von Kunststoffformeinsätzen aus PSU, PEEK und PI
- Maßhaltigkeit besser 1%
- Rapid-Prototyping von mikrostrukturierten Bauteilen aus PMMA oder Polyester realisiert (Prozesszeit vom Formeinsatzeinbau über Abformung von 5 Teilen einschließlich lichtmikroskopischer Charakterisierung 2 - 3 Stunden)
- Kleinstserienfertigung von bis zu 100 Teilen realisiert.

Komposite, d.h. Reaktionsharze gefüllt mit Keramik- oder Metallpulver, lassen sich ebenfalls mittels Reaktionsgießen abformen, allerdings ist ein thermischer Starter, i. Allg. ein organi-

ches Peroxid, für die Aushärtung notwendig. Bei geeigneter Wahl der Prozessparameter betragen die Aushärtezeiten ca. 20 min. Die wichtigsten Resultate für die Abformung von Kompositformmassen sind:

- Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen mit hochgefüllten Kompositformmassen (bis 54 Vol%) möglich (strukturelle Details < 50 µm, Aspektverhältnis 2)
- Maßhaltigkeit besser 1%.

Die Angaben zu abgeformten geometrischen Details ergeben sich durch die verwendeten mikrostrukturierten Formeinsätze und bedeuten nicht zwangsläufig, dass kleinere Strukturen oder größere Aspektverhältnisse nicht realisierbar wären. Sie beschreiben daher nur den derzeitigen technischen Stand der Arbeiten. Eine weitere Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens ist bei der Verwendung entsprechend strukturierter Formeinsätze möglich und realistisch.

Keramische oder metallische mikrostrukturierte Bauteile sind nach dem Entbindern und Sintern der mittels Reaktionsgießen abgeformten Grünlinge zugänglich. Die Untersuchungen zur Herstellung von metallischen Bauteilen gemäß der genannten Prozesskette sind noch nicht abgeschlossen und werden daher hier nicht aufgeführt. Die wichtigsten Resultate zur Herstellung von keramischen Bauteilen sind:

- Keramische Bauteile mit einer Dichte von besser 99% der Theorie realisiert
- Maßhaltigkeit der Mikrostrukturen besser 2%
- Rapid-Prototyping von mikrostrukturierten Bauteilen aus Aluminiumoxid innerhalb von 24 h möglich.

Das neu entwickelte lichtinduzierte Reaktionsgießen ist ein sehr gut geeignetes Verfahren zur Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen aus Kunststoff, Kompositen und Keramik.

Neuentwicklung von Polymeren mit modifizierten optischen Eigenschaften zur Herstellung von polymeren Wellenleitern

Die Modifizierung des Polymerbrechungsindex konnte durch zwei unterschiedliche Ansätze realisiert werden. Grundsätzlich ist die Änderung des Brechungsindex eines Polymers durch Zugabe eines anorganischen Füllstoffs möglich, dessen Partikelgröße kleiner als ein Zehntel der untersuchten Lichtwellenlänge ist. Nanoskalige Keramikpulver mit Primärpartikeln kleiner 40 nm sind daher prinzipiell für den sichtbaren Bereich des Spektrums geeignet, allerdings neigen diese Pulver aufgrund ihrer großen Oberfläche zur Agglomeratbildung. Mit Hilfe einer geeigneten Desagglomerationstechnik ist es möglich, die Agglomerate aufzubrechen und akzeptable Transmissionseigenschaften zu erzielen. Die wichtigsten Resultate zur Herstellung von mit Nanopartikeln modifizierten Polymeren sind:

- Entwicklung einer geeigneten Prozesstechnik zur Herstellung von desagglomerierten Nanokeramik-Kunststoff-Kompositen erfolgreich abgeschlossen
- Absenkung des Brechungsindex von PMMA durch Zugabe von Aerosilen erreicht
- Erhöhung des Brechungsindex von PMMA durch Zugabe von Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Titanoxid erzielt
- Herstellung von im NIR und VIS-Bereich transparenten Probekörpern aus Nanokeramik-Kunststoff-Kompositen realisiert
- Prototypische Herstellung von lichtwellenleitenden Strukturen erfolgreich umgesetzt.

Der zweite Ansatz zur Modifikation des Brechungsindex von Polymeren ist das physikalische Lösen von elektronenreichen organischen Verbindungen in den Kunststoffen. Aufgrund des Nichtvorhandenseins von Agglomeraten spielen Streueffekte keine Rolle, die molekularen Dimensionen der Farbstoffmoleküle bewegen sich im Bereich von 0.5-1.5 nm, so dass beste Transmissionswerte erzielt werden können. Durch geeignete Wahl der Farbstoffmoleküle lassen sich Füllgrade, besser Konzentrationen, bis zu 30 Gew% im Polymer erzielen. Die wichtigsten Resultate zur Herstellung von mit Chromophoren dotierten Polymeren sind:

- Signifikante Erhöhung des Brechungsindex durch Zugabe organischer Farbstoffe gelungen
- Herstellung von im NIR und VIS-Bereich hochtransparenten Probekörpern erreicht
- Prototypische Herstellung von lichtwellenleitenden Strukturen erfolgreich realisiert.

Beide Varianten der Brechungsindexmodifikation ermöglichen die Herstellung von polymeren Wellenleitern zur Herstellung von passiven und – bei geeigneter Wahl eines Chromophors mit nichtlinear optischen Eigenschaften – aktiven optischen Bauelementen.

Neuentwicklung von alternativen Herstellungsverfahren für keramische Bauteile durch lithographische Verfahren

Keramische Mikrostrukturen und mikrostrukturierte Oberflächen ließen sich erstmals direkt über lithographische Verfahren aus geeigneten Polymer-Keramik-Kompositen – mit Siliziumnitrid gefüllte präkeramische Polymere und Aluminiumoxid-gefülltes SU8 – herstellen. Die Transferierung der für reine Polymere bekannten Prozessparameter der Röntgentiefenlithographie konnte auf mit Keramikpartikeln gefüllte Polysilazane und SU8 erfolgreich durchgeführt werden. Die wichtigsten Resultate zur lithographischen Mikrostrukturierung sind:

- Erstmaliger experimenteller Nachweis der Eignung von präkeramischen Polymeren als neuartige Negativresiste für die UV- und Röntgentiefenlithographie gelungen
- Lithographische Mikrostrukturierung von keramikgefüllten Polysilazanen und SU8 erstmals realisiert

- Etablierung der Prozesskette Kompositherstellung (präkeramisches Polymer, Siliziumnitrid), lithographische Strukturierung, Pyrolyse zur amorphen SiCN-Keramik erstmalig umgesetzt
- Etablierung der neuen Prozesskette Kompositherstellung (SU8, Aluminiumoxid), lithographische Strukturierung, Entbindern und Sintern zur Aluminiumoxidkeramik
- Generierung von keramischen Mikrostrukturen mit Aspektverhältnissen bis 16.

Die hier gezeigten Ergebnisse zur lithographischen Erzeugung von keramischen Mikrostrukturen demonstrieren eindeutig, dass das LIGA-Verfahren zur direkten Herstellung von Mikrokomponenten aus Kunststoff, Metall und, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, auch Keramik verwendet werden kann.

Die hier dargelegten Ergebnisse zu den unterschiedlichsten Polymer-Keramik-Kompositen zeigen, dass diese neue Materialklasse ein sehr hohes Anwendungspotenzial in der Nicht-Silizium-Mikrotechnik besitzt. Das Maßschneiden von physikalischen Eigenschaften ist beispielsweise im Fall der Polymer-Nanopartikel-Komposite in gewissen Grenzen gelungen, die rheologischen Eigenschaften können durch gezielte Auswahl der Komponenten eingestellt werden, usw. Die Erarbeitung neuer Materialien und Prozesstechnologien schaffen einen Zugang zu neuen potenziellen Anwendungen in der Mikrooptik (polymere Wellenleiter) und Mikrofluidik (Mikroreaktoren mit integrierten keramischen Leiterbahnen), hergestellt durch Röntgentiefenlithographie, u.v.m.

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind sowohl durch eigene Forschungsarbeiten als auch durch die betreute Durchführung von Diplomarbeiten und Dissertationen entstanden. Die Arbeiten werden mit der Zielsetzung fortgesetzt, mikrostrukturierte Bauteile aus den hier beschriebenen Kompositen unter Nutzung der hier neu entwickelten Prozesstechnologien herzustellen.

8 Literaturverzeichnis

- 3Dsy2003 www.3dsystems.de, November, **2003**.
- ABCR2000 ABCR-Gelest Katalog Organosilane, Gelest Inc., S. 88-89, **1998**.
- Aero2003 Aerosil-Pyrogene Kieselsäuren, Produktbeschreibung der Degussa AG, **2003**.
- Agot2001 I. Agote, A. Odriozola, M. Gutierrez, A. Santamaria, J. Quintanilla, P. Coupelle, J. Soares, "Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection molding", J. Europ. Ceram. Soc, **21**, 2843-2853 (2001).
- Aked2000 J. Akedo, "Study on rapid micro-structuring using Jet molding - Present status and structuring properties towards HARMST", Microsystem Technologies, **6**, 205-209 (2000).
- Alm2004 B. Alm, "Keramische Massen für den Niederdruckspritzguss zur Herstellung von Komponenten für die Mikroverfahrenstechnik", Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe – Wiss. Berichte, FZKA 7061, **2004**.
- Al-I1992 H.S. Al-Lami, N.C. Billingham, P.D. Calvert, "Controlled Structure Methacrylic Copolymers as Dispersants for Ceramics Processing", Chem. Mater., **4**, 1200-1207 (1992).
- Amor2003 F. D'Amore, M. Lanata, S.M. Pietralunga, M.C. Gallazi, G. Zerbi, "Enhancement of PMMA nonlinear optical properties by means of a quinoid molecule", Optical Materials, **24**, 661-665 (2003).
- Arkl1977 B. Arkles, "Tailoring surfaces with silanes", Chemtech, **7**, 766-778 (1977).
- Arun2002 G. Arun, V.K. Sharma, A. Kapoor, K.N. Tripathi, "Partially and fully cured thin film photoresist waveguides for integrated optics", Optics & Laser Technology, **34**, 395-398 (2002).
- Ash2002 B.J. Ash, L.S. Schadler, R.W. Siegel, "Glasstransition behaviour of alumina-polymethyl-methacrylate nanocomposites", Materials Letters, **55**, 83-87 (2002).
- Aske1996 D. R. Askeland, "Materialwissenschaften: Grundlagen, Übungen, Lösungen, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, **1996**, 493-494, ISBN 3-86025-357-3.
- Assa2002 I. Assaid, I. Hardy, D. Bosc, "Controlled refractive index of photosensitive polymer: towards photo-induced waveguide for near infrared wavelengths", Optics Communications, **214**, 171-175 (2002).
- Atki1990 G.W. Atkins, "Physikalische Chemie", **1990**, VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim, 673-675, ISBN 3-527-25913-9.
- Atki2000 G.R. Atkins, R.M. Krolikowska, A. Samoc, "Optical Properties of an ormosil system comprising methyl- and phenyl-substituted silica", J. of Non-Crystalline Solids, **265**, 210-220 (2000).
- Atta2002 M. Attarian, E. Taheri-Nassaj, P. Davami, "Effect of ethylene-vinyl acetate copolymer on the rheological behaviour of alumino-silicate/polyethylene wax suspensions", Ceramics International, **28(5)**, 507-514 (2002).
- Avec2003 www.avec.de, August, **2003**.
- Bach1998 W. Bacher, K. Bade, B. Matthis, M. Saumer, R. Schwarz, "Fabrication of LIGA mold inserts", Microsystem Technologies, **4**, 117-119 (1998).
- Baue2002 W. Bauer, R. Knitter, V. Piotter, R. Ruprecht, "Pulverspritzgießen keramischer Mikrobauteile - Entwicklung von Prototypen- und Massenfertigungsverfahren", Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe, **34(2-3)**, 229 (2002).
- Baue1986 H. Bauer, "Flüssigkeiten mit Newtonschem Fließverhalten", in W.M. Kulicke, "Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen", Hüthig & Wepf, Basel, S. 101, **1986**.
- Baue1998a W. Bauer, R. Knitter, "Formgebung keramischer Mikrokomponenten", Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe, **30(3-4)**, 243 (1998).

- Baue1998b W. Bauer, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, J.H. Haußelt, "Slip casting of ceramic components", *Microsystem Technologies*, **4**, 125-127 (1998).
- Baye1997 "Industrielle Anwendungen für SiBN[®]- Keramik aus Präkeramischen Polymeren"; Forschungsberichte der DKG; Bayer AG, CFI GmbH&Co.KG; S. 117-131; **1997**.
- Baye1995 "Hochleistungskeramiken aus polymeren Precursoren"; Produktbeschreibung; Bayer AG; 06.**1995**.
- Beck1998 H. Becker, W. Dietz, "Microfluidic Devices for μ -TAS applications fabricated by hot embossing", *SPIE Proc.*, **3515**, 177-182 (1998).
- Beck1986 E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer; P. Hagmann, A. Manner, "Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofforming, and plastic moulding (LIGA process)"; *Microelectronic Engineering*, **4**, 35-56 (1986).
- Belu1999 L. Beluze, A. Bertsch, P. Renaud "Microstereolithography: A new process to build complex 3D objects", *Proc. SPIE*, **3640**, 808-817 (1999).
- Bert1997 A. Bertsch, S. Zissi, J.Y. Jezequel, S. Corbel, J.C. Andre, "Microstereolithography using a liquid crystal display as dynamic mask generator", *Microsystem Technologies*, **3**, 42-47 (1997).
- Bill1995 J. Bill, F. Aldinger, "Precursor-Derived Covalent Ceramics"; *Adv. Mater.*, **9**, 7 (1995).
- Bley1991 P. Bley, "Stand und Entwicklungsziele des LIGA-Verfahrens zur Herstellung von Mikrostrukturen"; *KfK-Nachrichten*, **2-3**, 1991.
- Böhm2004 J. Böhm, J. Haußelt, P. Henzi, K. Litfin, T. Hanemann, "Tuning the Refractive Index of Polymers for Polymer Waveguides Using Nanoscaled Ceramics or Organic Dyes", *Adv. Eng. Mater.*, **6(1-2)**, 52-57 (2004).
- Brec2001 Y. Brechet, J.-Y. Y. Cavaille, E. Chabert, L. Chazeau, R. Dendievel, L. Flandin, C. Gauthier, "Polymer Based Nanocomposites: effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions", *Adv. Eng. Mater.*, **3(8)**, 571-577 (2001).
- Brüc2001 R. Brück, N. Rizvi, A. Schmidt, "Applied Microtechnology", Hanser Verlag, München, **2001**.
- Byk2003 www.byk-chemie.de, August **2003**.
- Camp1996 S. A. Campbell, "The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication"; Oxford University Press, Oxford, UK **1996**.
- CGI2000 Datenblatt CGI1700, Ciba Spezialitätenchemie-Additive, **2000**.
- Chan2003 M. B. Chan-Park, W.K. Neo, "Ultraviolet Embossing for patterning high aspect ratio polymeric microstructures", *Microsystem Technologies*, **9**, 501-506 (2003).
- Chan1992 C.H. Chang, A. Mar, A. Tiefenthaler, D. Wostratzky, "Photoinitiators: Mechanisms and Applications", in: *Handbook of Coatings Additives*, **1992**, Vol. 2, Ed. L.J. Calbo, Marcel Dekker Inc., New York, 10 und 15.
- Chan2000 C.M. Chan, G.Z. Cao, T.G. Stoebe, "Net shape ceramic microcomponents by modified sol-gel-casting", *Microsystem Technologies*, **6**, 200-204 (2000).
- Chau1998 B. Chaudhuri, H. Guckel, J. Klein, K. Fischer, "Photoresist application for the LIGA process", *Microsystem Technologies*, **4**, 159-162 (1998).
- Clar2003 <http://www.clariant.com/corporate/internet.nsf/directframe/ProductFinder>, August **2003**
- Couc2000 M.A. Couch, D.M. Binding, "High pressure capillary rheometry of polymeric fluids", *Polymer*, **41**, 6323-6334 (2000).
- Cowi1997 J.M.G. Cowie, "Chemie und Physik der synthetischen Polymere", Fr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig, **1997**.
- Crem2001 C. Cremers, F. Bouamrane, L. Singleton, R. Schenk, "SU8 as Resist Material for Deep X-ray Lithography", *Microsystem Technologies*, **7**, 11-16 (2001).

- Dann1999 P. Dannberg, L. Erdmann, R. Bierbaum, A. Krehl, A. Bräuer, E.B. Kley, "Micro-optical elements and their integration to glass and optoelectronic wafers", *Microsystem Technologies*, **6**, 41-47 (1999).
- Desp1999 M.S. Despa, K.W. Kelly, J.R. Collier, "Injection molding of polymeric LIGA HARMs", *Microsystem Technologies*, **6**, 60-66 (1999).
- DiBe2001 A.T. DiBenetto, "Tailoring of interfaces in glassfiber reinforced polymer composites: a review", *Mat. Sci. Eng. A*, **332**, 74-82 (2001).
- Dufa2002 O. Dufaud, P. Marchal, S. Corbel, "Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography", *J. Europ. Ceram. Soc.*, **22**, 2081-2092 (2002).
- Edir1992 M.J. Edirisinghe, H.M. Shaw, K.L. Tomkins, "Flow Behaviour of Ceramic Injection Moulding Suspensions", *Ceramics International*, **18**, 193-200 (1992).
- Ehre1999 G.W. Ehrenstein, "Polymerwerkstoffe", 2. Auflage, Hanser Verlag, München, **1999**.
- Ehrf1999 W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, C. Schulz, L. Weber, "Materials of LIGA technology", *Microsystem Technologies*, **5**, 105-112 (1999).
- Ehrf2002 W. Ehrfeld, "Handbuch Mikrotechnik", Hanser Verlag, München, **2002**.
- Eins1906 A. Einstein, "Eine neue Bestimmung der Moleküldimension", *Ann. Physik*, **19**, 289 (1906).
- Eins1911 A. Einstein, "Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimension", *Ann. Physik*, **34**, 591 (1911).
- Eins1926 A. Einstein, "Investigations on the theory of Brownian Movement", Dover 1956, Originalarbeit publiziert **1926**, Methuerm.
- Elia1996 H.G. Elias, "Polymere-Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen", Hüthig & Wepf Verlag, Zug, Heidelberg, **1996**.
- Elsn2003 C. Elsnar, J. Dienelt, D. Hirsch, "3D-microstructure replication processes using UV-curable acrylates", *Microelectronic engineering*, **65**, 163-170 (2003).
- Envi2003 www.envisiontec.de, November, **2003**.
- Farr1968 R.J. Farris, "Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data," *Transactions of the Society of Rheology*, **12(2)**, 281-301 (1968).
- Fisc2003 H. Fischer, "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications", *Materials Science and Engineering C*, **23**, 763-772 (2003).
- Foua1995 J.-P. Fouassier, "Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and applications, Hanser-Verlag, München, **1995**.
- Gard2000 A. Gardziella, "Duroplastische Harze, Formmassen und Werkstoffe", Expert-Verlag, Renningen, **2000**.
- Gauc2000 L. J. Gauckler, Vorlesungsskript "Ingenieurkeramik 2, Herstellung von Keramik Band 2, **WS 2000/2001**, ETH Zürich, http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/courses/Ceramic_Engineering_2.
- Gera2001 J.-F. Gerad (Ed.), "Fillers and Filled Polymers", *Macromolecular Symposia*, Wiley-VCH, Weinheim, FRG, **2001**.
- Gerl2002 A. Gerlach, G. Knebel, A. Guber, M. Hecke, D. Herrmann, A. Muslija, T. Schaller, "Microfabrication of single-use plastic microfluidic devices for high-throughput screening and DNA analysis.", *Microsystem Technologies*, **7**, 265-268 (2002).
- Germ1990 R. G. German, "Powder Injection Molding", *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, New Jersey, USA, **1990**, S. 147-179.
- Glei2000 H. Gleiter, "Nanostructured Materials", *Basic Concepts and Microstructure*, *Acta mater.*, **48**, 1-29 (2000).
- Goet2001 J. Goettert, "Micromachining using deep and ultra-deep X-ray Lithography"; *Proc. CAMD Summer School*, **2001**.

- Good1995 M. Goodwin, D. Bloor, S. Mann, "Nonlinear Materials", in: Special Polymers for Electronics and Optoelectronics", Eds. J.A. Chilton, M.T. Goosey, **1995**, Chapman Hall, London, 131-185.
- Gord1990 P.F. Gordon, "Nontextile Application of Dyes", in: "The chemistry and application of dyes", D.R. Waring, G. Hallas (Hrsg.), **1990**, Topics in Applied Chemistry, Plenum Press, New York, 402-406.
- Grae1981 M. Graetzel, "Artificial photosynthesis: water cleavage into hydrogen and oxygen by visible light", *Acc. Chem. Res.*, **14**, 376 (1981)
- Haas1991 W. Haase, T. Hanemann, "Nonlinear Optical Properties of Poled Polymer Films", *Proc. Electronic Displays '91*, 04.-06.06.**1991**, Karlsruhe, FRG., Hagenburg: Network
- Hagm1987 P. Hagmann, W. Ehrfeld, H. Vollmer, "Fabrication of microstructures with extreme structural heights by reaction injection molding", First Meeting of the European Polymer Federation, European Symp.on Polymeric Materials, Lyon, F, September 14-18, **1987** Paper EPD05
- Hagm1989 P. Hagmann, W. Ehrfeld, "Fabrication of microstructures of extreme structural heights by reaction injection molding", 4th Annual Internat.Polymer Processing Society Meeting, Orlando, Fla., May 8-11, **1988**, and International Polymer Processing, **4**, 188-195 (1989).
- Hane1994a T. Hanemann, W. Haase, "Polyfunctional Cinnamic Acid Derivatives As Versatile Photocrosslinkable Material In Thin Polymer Films For Nonlinear Optics", *Polymer Preprints*, **35**, 254-255 (1994).
- Hane1994b T. Hanemann, C. Noël, "New Photocrosslinkable Polymers for Nonlinear Optics", "Photonik-Symposium" der Volkswagenstiftung, 12.-14.10.**1994**, Meersburg, FRG.
- Hane1997a T. Hanemann, R. Ruprecht, J. H. Haußelt, "Micromolding and Photopolymerization", *Adv. Mater.*, **11**, 927 (1997).
- Hane1997b T. Hanemann, R. Ruprecht, J. H. Haußelt, "Photomolding: A New Molding Technique", *Polymeric Materials Science & Engineering*, **77**, 418 (1997).
- Hane1998a T. Hanemann, J. Haußelt, G. Reimann, R. Ruprecht, "UV-indizierte Abformung von Mikrostrukturen aus Composit-Materialien", Tagungsband 3. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, Karlsruhe, 2.-3. April **1998**, Forschungszentrum Karlsruhe, *Wiss. Berichte, FZKA 6080*, S. 217-218.
- Hane1998b T. Hanemann, R. Ruprecht, J. H. Haußelt, "Light Induced Reaction Injection Molding", *DECHEMA Monographien*, **Vol. 134**, Wiley-VCH, Weinheim, 189 (1998).
- Hane1998c T. Hanemann, J. H. Hauselt, "UV- & Deep X-ray Lithography on Pre-ceramic Polymers" *Polymer Preprints*, **39(2)**, 659 (1998).
- Hane1999a T. Hanemann, M. Schulz, J.H. Hauselt, "Pre-ceramic Polymers as Negative Resist Materials (A New Route to Ceramic Micro Components)"; Bayreuth Polymer & Materials Symposium (BPS '99); Bayreuth, 11.-13.04.**1999**.
- Hane1999b T. Hanemann, H. Ulrich, R. Ruprecht, J. H. Haußelt, "Micromolding of Polymer Waveguides", *Proc. SPIE*, **3799**, *Organic Photorefractives, Photoreceptors, Waveguides, and Fibers*, Eds.: S. Ducharme, D. H. Dunlop, R. A. Norwood, **1999**, pp 225-229
- Hane2000 T. Hanemann, M. Hecke, V. Plotter, "Current Status of Micromolding Technology", *Polymer News*, **25(7)**, 224-229 (2000).
- Hane2002a T. Hanemann, M. Ade, M. Börner, G. Motz, M. Schulz, "Microstructuring of Pre-ceramic Polymers", *Adv. Eng. Mater.*, **4(11)**, 869 (2002).
- Hane2002b T. Hanemann, W. Pfleging, J. Haußelt, K.-H. Zum Gahr, "Laser micromachining and light induced reaction injection molding as suitable process sequence for the rapid fabrication of microcomponents", *Microsystem Technologies*, **7**, 209 (2002).
- Hane2003 T. Hanemann, D. Mädge, J. Rühle, IMTEK, **2003**, nicht publizierte Ergebnisse.

- Hane2004 T. Hanemann, J. Boehm, P. Henzi, K. Honnef, K. Litfin, E. Ritzhaupt-Kleissl, J. Hausselt, "From Micro To Nano: Properties and Potential Applications of Micro- and Nano-Filled Polymer Ceramic Composites in Microsystem Technology", IEE Proceedings Nanobiotechnology Special Issue, **151** (e) 167-172 (2004).
- Heck1996 M. Heckeke, W. Bacher, "Modular molding equipment for quasi monolithic integration of micromechanical and microelectronic components", Proc. of the 3rd France-Japan Congress & first Europe Asia Congress on Mechatronics, Besançon (1996), S. 501ff
- Heck1998a M. Heckeke, W. Bacher, K.D. Müller, "Hot embossing – The molding technique for plastic microstructures", *Microsystem Technologies*, **4(3)**, 122-124 (1998).
- Heck1998b M. Heckeke, W. Bacher, "Herstellung von Kunststoffmikrostrukturen für die Mikrooptik und Mikrosensorik durch Heißprägen", Tagungsband 3. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, Karlsruhe, 2.-3.April 1998, Forschungszentrum Karlsruhe, Wiss. Berichte, FZKA 6080, S. 89-94.
- Heck2001a M. Heckeke, A. Durand, "Microstructured through-holes in plastic films by hot embossing": Proc. of 2nd Euspen International Conference – Turin, **2001**, S. 196-198.
- Heck2001b M. Heckeke, A. Gerlach, A. Guber, T. Schaller, "Large area polymer replication for microfluidic devices", Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS 2001, Proc. of SPIE Vol **4408** (2001), S. 469 – 477.
- Heck2004 M. Heckeke, W.K. Schomburg, "Review on micro molding of thermoplastic polymers", *J. Micromech. Microeng.*, **14**, R1-R14 (2004).
- Held2004 R. Heldele, "Röntgenlithographie, Vernetzungs- und Pyrolyseverhalten des präkeramischen Polymers ABSE", Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2004**.
- Henz2004 P. Henzi, D. Rabus, U. Wallrabe, J. Mohr, "Fabrication of photonic integrated circuits by DUV-induced modification of polymers", Photonics Europe - Showcasing the Age of Light, Strasbourg, Frankreich, 26.-30.04.2004.
- Hinc1998 C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, "Stereolithography of ceramics", *J. Can. Ceram. Soc.*, **65**, 254-262 (1998).
- Hönl1995 Technisches Datenblatt "Uvaprint CM", Dr. Höhle AG, München, **1995**.
- Holl1985 A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 91.-100. Auflage, W. de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**, 752.
- Hrub2001 J. Hruby, "LIGA Technologies and Applications", *MRS Bulletin*, April **2001**, 337-340.
- Iba2002 H. Iba, T. Chang, Y. Kagawa, "Optically transparent continuous glass fibre-reinforced epoxy matrix composite: fabrication, optical and mechanical properties", *Composites Science and Technology*, **62**, 2043-2052 (2002).
- IBM1989 US Patent No. 4882245 (**1989**).
- IMM2004 Produktbeschreibung: "Optische Computerbackplane mit integriert-optischem Sternkoppler", IMM-Mainz, <http://www.imm-mainz.de>, Oktober 2004.
- Kaga1998 Y. Kagawa, H. Iba, M. Tanaka, H. Sato, T. Chang, "Fabrication and optical/thermal properties of glass particle-epoxy optically transparent composites", *Acta Mater.*, **46**, 265 (1998).
- Kang2001 S. Kang, S.I. Hong, C.R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process", *Polymer*, **42**, 879-887 (2001).
- Kaga1998 Y. Kagawa, H. Iba, M. Tanaka, H. Sato, T. Chang, "Fabrication and optical/thermal properties of glass particle-epoxy optically transparent composites", *Acta Mater.*, **46**, 265 (1998).
- Kart1995 W. Karthe, R. Göring, A. Bräuer, E.B. Kley, C. Wächter, P. Dannberg, T. Poßner, "Micro- and integrated optical devices in glasses and polymers for hybride integration into Microsystems", *Microsystem Technologies*, **1**, 59-67 (1995).

- Kaut2000 M. Kautt, W.K. Schomburg, M. Hecke, W. Hoffmann, J. Reichert, D. Moss, T. Schaller, W. Pfleging, T. Hanemann, E. Gottwald, "Entwicklung und Fertigung mikrofluidischer Komponenten für analytische Anwendungen in den Life Sciences", Tagungsband 4. Statuskolloquium des Programmes Mikrosystemtechnik, Karlsruhe, 30.-31.03.2000, Forschungszentrum Karlsruhe, Wiss. Berichte, FZKA 6423, S. 65-70.
- Kawa2001 S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, "Finer features for functional microdevices", *Nature*, **412**, 697-698 (2001).
- Keil2001 N. Keil, H.H. Yao, C. Zawadzki, K. Lösch, S. Satzke, W. Wischmann, J.V. Wirth, J. Schneider, J. Bauer, M. Bauer, "Hybrid polymer/silica thermo-optic vertical coupler switches", *Appl. Phys. B*, **73**, 469-473 (2001).
- Kim2002 K.T. Kim, J.W. Song, "Investigations of thermo-optically tunable fiber-to-planar waveguide coupler", *Optics Communications*, **205**, 113-121 (2002).
- Kirc1998 H. Kirchauer, "Photolithography Simulation", Dissertation TU Wien, **1998**.
- Kita1981 T. Kitano, T. Kataoka, T. Shiota, "An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers", *Rheol. Acta*, **20**, 207-209 (1981).
- Klen2002 H. Klenk, P. H. Götz, "Organic Peroxy Compounds", in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-Interscience, Wiley-VCH, **2002**.
- Knit1996 R. Knitter, E. Günther, C. Odemer, U. Maciejewski, "Ceramic microstructures and potential applications", *Microsystem Technologies*, **2**, 135-138 (1996).
- Knit2003 R. Knitter, W. Bauer, D. Göhring, "Microfabrication of ceramics by rapid prototyping process chains", *Proc. Instn. Mech. Engrs. C, J. Mechanical Engineering Science*, **217**, 41-51 (2003).
- Koba2001 H. Kobayashi, T. Takahashi, Y. Hiki, "Viscosity measurement of organic classes below and above glass transition temperature", *J. of Non-Crystalline Solids*, **290**, 32-40 (2001).
- Koba2003 Y. Kobayashi, K. Shirai, "Mass Production of Small Parts Made from Photosensitive Resin", Euspen International Topical Conference, Aachen, Germany, May 19-20, **2003**.
- Koch1996 P. Kochs in "Silicon in Polymer Synthesis", H.R. Kricheldorf (Ed.), Springer-Verlag, **1996**, Kap. 4.
- Koo2003 J.-S. Koo, P.G.R. Smith, R.B. Williams, C. Riziotis, M.C. Grossel, "UV written waveguides using crosslinkable PMMA-based copolymers", *Optical Materials*, **23**, 583-592 (2003).
- Krie1959 I.M. Krieger, T.J. Dougherty, "A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres", *Trans. Of the Soc. Rheology*, III, 137-152 (1959).
- Krok2000 E. Kroke, Li, Konetschny, Lecomte, Fasel, R. Riedel, "Silazane derived ceramics and related materials", *Materials Science & Engineering*; R26 Nos. 4-6, 3. April **2000**.
- Kuli1986 W.-M. Kulicke, "Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen", Hüthig & Wepf Verlag, Basel, **1986**.
- Kupk2000 R.K. Kupka, F. Bouamrane, C. Cremers, S. Megtert, "Microfabrication: LIGA-X and applications", *Appl. Surf. Sci.*, **164**, 97-110 (2000).
- Labi1995 N. LaBianca, J. Gelorme, "High Aspect Ratio Resist for Thick Film Applications", *Proc SPIE*, Vol 2438, **1995**.
- Lanx1996 "CERASET™ Inorganic Polymers", Technical Bulletin; Lanxide Performance Materials, Inc.; **1996**.
- Lawe1996 R.A. Lawes, A.S. Holmes, F.N. Goodall, "The formation of moulds for 3D microstructures using excimer laser ablation", *Microsystem Technologies*, **3**, 17-19 (1996).
- Lebl2002 J. L. Leblanc, "Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds", *Prog. Polym.Sci*, **27**, 627-687 (2002).
- Lee2001 J.-B. Lee, "Optical Lithography", *Proc. CAMD Summer School*, **2001**.

- Lee2001a L.J. Lee, M.J. Modou, K.W. Koelling, S. Daunert, S. Lai, C.G. Koh, Y.-J. Juang, Y. Lu, L. Yu, "Design and Fabrication of CD-Like Microfluidic Platforms for Diagnostics: Polymer-Based Microfabrication", *Biomedical Microdevices*, **3:4**, 339-351 (2001).
- Lee2002 S.-R. Lee, H.-M. Park, H. Lim, T. Kang, X. Li, W.J. Cho, C.-S. Ha, "Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites", *Polymer*, **43**, 2495-2500 (2002).
- Lee2002b M. Lee, H.E. Katz, C. Erben, D.M. Gill, P. Gopalan, J.D. Heber, D.J. McGee, "Broadband Modulation of Light by Using an Electro-Optic Polymer", *Science*, **298**, 1401-1403 (2003).
- Leyl2002 N.S. Leyland, J.R.G. Evans, D.J. Harrison, "Lithographic printing of ceramics", *J. Europ. Ceramic Soc.*, **22**, 1-13 (2002).
- Li2001 Y.-L. Li, E. Kroke, "Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)-silazanes to silicon-based ceramics", *Appl. Organom. Chem.*, **15**, **2001**.
- Li1992 S.F.Y. Li, "Capillary electrophoresis – principles, practice and applications", *J. of Chromatography Library*, **52**, 4 (1992).
- Liu2003 T. Liu, C. Burger, B. Chu, "Nanofabrication in polymer matrices", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 5-26 (2003).
- Löbe1999 P. Löbel, "Lichtinduziertes Reaktionsgießen für die Abformung von Mikrokomponenten", Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe und Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule, Nürnberg, **1999**.
- Lore1998 H. Lorenz, M. Despont, P. Vettiger, P. Renaud, "Fabrication of photoplastic high-aspect ratio microparts and micromolds using SU-8 UV resist", *Microsystem Technologies*, **4**, 143-146 (1998).
- Maca2002 K. Maca, M. Trunec, J. Cihlar, "Injection Molding and sintering of ceria ceramics", *Ceramics International*, **28**, 337-344 (2002).
- Maco1993 C.W. Macosko, "Rheology: Principles, Measurements, and Applications", VCH-Verlag, New York, **1993**.
- Mado2001 M.J. Modou, L.J. Lee, S. Daunert, S. Lai, C.-H. Shih, "Design and Fabrication of CD-Like Microfluidic Platforms for Diagnostics: Microfluidic Functions", *Biomedical Microdevices*, **3:4**, 245-254 (2001).
- Manz1998 A: Manz, H. Becker, "Microsystem Technology in Chemistry and Life Sciences", *Topics in Current Chemistry*, **194**, Springer Verlag, Berlin, 1998.
- Meng2002 G. Menges, "Werkstoffkunde Kunststoffe", Carl Hanser Verlag, München, **2002**, S. 93.
- Menz2001 W. Menz, J. Mohr, O. Paul, "Microsystem Technology", Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- Mohr2000 J. Mohr, S. Achenbach, M. Börner, F.J. Pantenburg, V. Saile, "Röntgentiefenlithographie an ANKA"; *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe*, 32(2000), S. 333-340
- Micr2003 <http://www.microtec-d.com>, November **2003**.
- Motz2000 G. Motz, S. Traßl, J. Hacker, W. Weibelzahl, "Synthese und Charakterisierung von Si-C-N-Modellpolymeren zur Herstellung neuer Precursorkeramiken", *IMA Bayreuth*, **2000**.
- Motz2002 G. Motz, "Synthese und Charakterisierung von Si-C-N-Modellpolymeren zur Herstellung neuer Precursorkeramiken", *IMA Bayreuth*, **2002**.
- Muel1993 C. Müller, J. Mohr, "Microspectrometer fabricated by the Liga process", *Interdisciplinary Science Reviews*, **18**, 273-79 (1993).
- Muel2003 C. Müller, T. Hanemann, G. Wiche, C. Kumar, J. Goettert, "Fabrication of Ceramic Microcomponents Using Deep X-ray Lithography", 5th Intern. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology, 15.-17.06, **2003**, Monterey, CA, USA.

- Muel2004 C. Müller, T. Hanemann, G. Wiche, C. Kumar, J. Goettert, "Fabrication of Ceramic Microcomponents Using Deep X-ray Lithography", *Microsystem Technologies*, Vol. 11, Issue 4-5(2005) pp. 271-277
- Muen1986a H. Münstedt, "Polymerschmelzen" in W.-M. Kulicke (Hrsg.): "Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen", Hüthig & Wepf Verlag, Basel, **1986.**, S239-279.
- Muts1983 B.C. Mutsuddy, "Injection Molding research paves way to ceramic engine parts", *J. Ind. Res. Dev.*, **25**, 76-80 (1983).
- Naga1999 T. Naganuma, H. Iba, Y Kagawa, "Optothermal properties of glass particle-dispersed epoxy matrix composite", *J. Mat. Sci. Lett.*, **18**, 1587 (1999).
- Naga2002 T. Naganuma, Y. Kagawa, "Effect of particle size on the optically transparent nano meter-order glass particle-dispersed epoxy matrix composites", *Comp. Sci. Techn.*, **62**, 1187-1189 (2002).
- Nich1995 Produktinformation NCP-200; Nichimen Europe Inc; **1995**.
- Nigg1999 M. Niggemann, W. Ehrfeld, L. Weber, R. Günther, O. Sollböhmer, "Minuaturized plastic micro plates for applications in HTS", *Microsystem Technologies*, **6**, 48-53 (1999).
- Njug2003 J. Njuguna, K. Pielichowski, "Polymer Nanocomposites for Aerospace Applications", *Adv. Eng. Mater.*, **5(11)**, 769-778 (2003).
- Noni2002 A. De Noni jr., D. E. Garcia, D. Hotza, "A modified model for the viscosity of ceramic suspensions", *Ceramics International*, **28**, 731-735 (2002).
- Norm2003 D.A. Norman, R.E. Robertson, "Rigid-particle toughening of glassy polymers", *Polymer*, **44**, 2351-2362 (2003).
- Park2003 J.H. Park, S.C. Jana, "The relationship between nano- und micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites", *Polymer*, **44**, 2091-2100 (2003).
- Paul2003 M.-A. Paul, M. Alexandre, P. Degge, C. Henrist, A. Rulmont, P. Dubois, "New nanocomposite materials based on plastized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study", *Polymer*, **44**, 443-450 (2003).
- Peif1997 R. W. Peiffer, "Applications of Photopolymer Technology", in: *Photopolymerization – Fundamentals and Applications*, ACS Symposium Series, **1997**, Vol. 673, American Chemical Society, Washington DC, pp. 1-14
- Pfle1999 W. Pfleging, T. Hanemann, "Entwicklung und Test von laserstrukturierten Formeinsätzen für das Spritzgießen von Mikroteilen", *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe*, **31(1)**, 21 (1999).
- Pfle2001 W. Pfleging, T. Hanemann, W. Bernauer, M. Torge, "Laser micromachining of mold inserts for replication techniques – State of the art and applications, Photonics West Conference, Proc. SPIE, **4274**, Laser Microengineering in MEMS, San Jose, Jan. 22-24, 2001, pp. 331-345
- Pfle2002a W. Pfleging, T. Hanemann, W. Bernauer, M. Torge, "Laser micromachining of polymeric mold inserts for rapid prototyping of PMMA-devices via Photomolding", *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing VII*, Editors: M.C. Gower, K. Sugioka, J. J. Dubowski, 21-23 01 2002, San Jose, USA, Proc. of SPIE Vol. **4637**, Photon Processing in Microelectronics and Photonics (2002) 318-329.
- Pfle2002b W. Pfleging, T. Schaller, "Mikromaterialbearbeitung durch spanabhebende und laser-gestützte Verfahren", *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe*, **34(2-3)**, S. 210-220 (2002).
- Pfle2003a W. Pfleging, T. Hanemann, M. Torge, W. Bernauer, "Rapid fabrication and replication of metal, ceramic, and plastic mould inserts for application in microsystem technologies", *Proc. Instn. Mech. Engrs. C, J. Mechanical Engineering Science*, **217**, pp. 53-63 (2003).
- Pham2001 D.T. Pham, S.S. Dimov (Eds.), "Rapid Manufacturing", Springer Verlag, London, **2001**.

- Pham2003 D.T. Pham (Ed.), Beiträge in Special Issue on Rapid Manufacturing, Proc. Instn. Mech. Engrs. C, J. Mechanical Engineering Science, **217**, 2003.
- Piot2001a V. Piotter, "Micro injection molding. Current status and perspectives", Proc. of Injection Molding 2001 Conference; Copenhagen: Hexagon, **2001**; S. 182-189.
- Piot2001b V. Piotter, T. Hanemann, K. Müller, R. Ruprecht, J. Haußelt, "Variants of micro injection molding.": Micro System Technologies 2001, Düsseldorf; **2001**, S. 527-529.
- Piot2001c V. Piotter, W. Bauer, T. Benzler, A. Emde, "Injection molding of components for micro-systems, Microsystem Technologies, **7**, 99-102 (2001).
- Piot2002 V. Piotter, T. Hanemann, R. Ruprecht, J. Haußelt, "Microinjection Moulding of Medical Device Components", Business Briefing: Medical Device Manufacturing & Technology, **2002**, 63.
- Piot2003 V. Piotter, T. Hanemann, M. Hecke, "Mikroabformung in Kunststoff – von der Machbarkeitsstudie zu Vorserienfertigung", Galvanotechnik, **7**, 1738-1745 (2003).
- Plex2001 Produktbeschreibung Plexit 55, Röhm GmbH, **2001**.
- Quem1977 D. Quemada, "Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle - I. Viscosity-concentration relationship", Rheol. Acta, **16**, 82-94 (1977).
- Rai1997 P. Rai-Choudhury (Ed.), "Handbook of Microlithography, Micromachining and Micro-fabrication"; SPIE Press; **1997**.
- Ray2003 S.S. Ray, M. Okamoto, "Polymer-layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", Prog. Polym. Sci., **28**, 1539-1641 (2003).
- Redd2000 J.J. Reddy, N. Ravi, M. Vijayakumar, "A simple model for viscosity of powder injection molding mixes with binder content above powder critical binder volume concentration", J. Europ. Ceram. Soc., **20**, 2183-2190 (2000).
- Renn2002 A.E.W. Rennie, D.M. Jackson, C.E. Bocking (Eds.), "Rapid Prototyping, Tooling, and Manufacturing", Professional Engineering Publishing, London, **2002**.
- Ried1995 R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, V. Szabo, "Polymer-Derived Si-Based Bulk Ceramics, Part I", J. Europ. Ceram. Soc., **15**, 703 (1995).
- Ritz1996 H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, W. Bauer, E. Günther, J. Laubersheimer, J. Haußelt, "Development of ceramic microstructures", Microsystem Technologies, **2**, 130-134 (1996).
- Rupr1998 R. Ruprecht, T. Hanemann, V. Piotter, J. H. Haußelt, "Polymer Materials for Microsystem Technology", Microsystem Technologies, **5**, 44-48 (1998).
- Rött2002 O. Rötting, W. Röpke, H. Becker, C. Gärtner, "Polymer microfabrication technologies", Microsystem Technologies, **8**, 32-36 (2002).
- Sanc2000 E.M.S. Sanchez, C.A.C. Zavaglia, M.I. Felisberti, "Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties, Polymer, **41**, 765-769 (2000).
- Sawa1999 K. Sawada, S. Okada, T. Kawai, T. Hirai, Y. Takeuchi, T. Sata, "Manufacture of diffraction grating on tiny parts by means of ultraprecision milling", Microsystem Technologies, **5**, 157-160 (1999).
- Scha2003 L.S. Schadler, "Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites", in: "Nanocomposite Science and Technology", P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 77-153.
- Scho2002 W.K. Schomburg, "Preisgünstige Mikrofluidik aus Plastik", Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe, **34**, 69-74 (2002).
- Schr1993 Schriftenreihe Pigmente - Grundlagen von Aerosil, Nr. 11, 5. Auflage **1993**.
- Schu2004 M. Schulz, M. Boerner, J. Goettert, T. Hanemann, J. Hausselt, G. Motz, "Cross linking behaviour of preceramic polymers effected by UV- and synchrotron radiation", Adv. Eng. Mater., **6(8)**, 676-680 (2004).

- Schu2003 M. Schulz, "Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der UV- und Röntgentiefenlithographie", Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik, **2003**.
- Schw1991 J. M. Schwark, "Silicon nitride ceramics from isocyanate- and isothiocyanate-modified polysilazanes", US Patent 5 001 090, **1991**.
- Schw1992 J.M. Schwark, M.J. Sullivan, "Isocyanate-modified polysilazanes: conversion to ceramic materials", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 271, **1992**.
- Shi2003 F.G. Shi, Y. Zhou, M. Edwards, "Optical nanocomposite is suited for photonics packaging", Laser Focus World, October **2003**, S. 93-96.
- Sieg2001 R.W. Siegel, S.K. Chang, B.J. Ash, J. Stone, P.M. Ajayab, R.W. Doremus, L.S. Schadler, "Mechanical Behaviour of Polymer and Ceramic Matrix Nanocomposites", Scripta Materialia, **44**, 2061-2064 (2001).
- Sign2003 A. W. Signor, M. R. VanLandingham, J. W. Chin, "Effects of ultraviolet radiation exposure on vinyl esters: characterization of chemical, physical and mechanical damage", Polymer Degradation and Stability, **79**, 359-368 (2003).
- Solp2001 Produktbeschreibung Solplus D510, Fa. Avecia, September **2001**.
- Solp2002a Datenblatt Solplus D520, Fa. Avecia, März **2002**.
- Solp2002b Datenblatt Solplus D510, Fa. Avecia, März **2002**.
- Sopp2002 O. Soppera, C. Croutxe-Barghorn, C. Carré, D. Blanc, "Designed of photoinduced relief optical devices with hybrid sol-gel materials", Appl. Surf. Sci., **186**, 91-94 (2002).
- Stre2001 U. Streppel, P. Dannberg, C. Waechter, A. Braeuer, "Realization of vertical integration scheme for polymer waveguides by a novel stacking technology", Proc. SPIE Design, Manufacturing, and Testing of Planar Optical Waveguide Devices, Vol. **4439**, 72-79 (2001).
- Thom1965 D.G. Thomas, "Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of newtonian suspensions of uniform spherical particles", J. Colloid Sci., **20**, 267 (1965).
- Töge1999 G. Tögel, "UV-Härtungssysteme: Funktionsweise und Einsatzbeispiele", Adhäsion kleben & dichten, **9/99**, Verlag-Vieweg.
- Torr2003 C.M. Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A.P. Kam, C. Clavijo Cedeno, T. Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, M.V. Maximov, B. Heidari, "Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach", Mat. Sci. Eng. C, **23**, 23-31 (2003).
- Trun2000 M. Trunec, P. Dobsak, J. Cihlar, "Effect of powder treatment on injection moulded zirconia ceramics", J. Europ. Ceram. Soc., **20**, 859-866 (2000).
- Tsen2002 W.J. Tseng, C.H. Wu, "Aggregation, rheology and electrophoretic packing structure of aqueous Al₂O₃ nanoparticle suspensions", Acta Mater., **50**, 3757-3766 (2002).
- Tsen2003 W.J. Tseng, C.H. Wu, "Sedimentation, rheology and particle-packing structure of aqueous Al₂O₃ suspensions", Ceramics International, **29**, 821-828 (2003).
- Tsch1999 G. Tschulena, "Mikrosystemtechnik", Hüthig Verlag, Heidelberg, **1999**.
- UPRo1998 Datenblatt ungesättigtes Polyester, Fa. Carl Roth, **1998**.
- Utra1988 L.A. Utracki, "The Rheology of Two-Phase Flows", in: Rheological Measurement, A.A. Collyer and D.W. Clegg (Eds), Elsevier Applied Science, London, UK, **1988**, S. 479-594.
- Vara2001 V.K. Varadan, X. Jiang, V.V. Varadan, "Microstereolithography and other Fabrication Techniques for 3D MEMS", John Wiley&Sons, Ltd, New York, **2001**.
- Voll2000 D. Vollath, D.V. Szabo, "Nanoparticles from compounds with layered structures", Acta Mater, **48**, 953-967 (2000).

- Voll2004 D. Vollath, D.V. Szabo, "Synthesis and properties of Nanocopposites", *Adv. Eng. Mater.*, **6(3)**, 117-127 (2004).
- Wall2001 U. Wallrabe, H. Dittrich, G. Friedsam, T. Hanemann, J. Mohr, K. Müller, V. Piotter, P. Ruther, Th. Schaller, W. Zißler, "RibCon: Micromolded easy-assembly multifiber connector for single- und multimode applications", *Proc. of Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS; SPIE Vol.* **4408**, 2001, S. 478-485.
- Wall2002 U. Wallrabe, H. Dittrich, G. Friedsam, T. Hanemann, J. Mohr, K. Müller, V. Piotter, P. Ruther, T. Schaller, W. Zißler, "Micromolded Easy-Assembly Multifiber Connector: RibCon[®]", *Microsystem Technologies*, **8**, 83-87 (2002).
- Wang2002 H. Wang, Y. Bai, S. Liu, J. Wu, C.P. Wong, "Combined effects of silica filler and its interface in epoxy resin", *Acta Mater.*, **50**, 4369-4377 (2002).
- Wegn2000 G. Wegner, "Functional Polymers", *Acta Mater*, **48**, 253-262 (2000).
- Weid2002 B. Weidenfeller, M. Höfer, F. Schilling, "Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers", *Composites: Part A*, **33**, 1041-1053 (2002).
- Wein1998 A. Weinert, "Kunststofflichtwellenleiter: Grundlagen, Komponenten, Installation", Hrsg.: Siemens-Aktiengesellschaft, München, Publicis-MCD-Verlag, Erlangen, **1998**.
- Wich2002 G. Wiche, "Principle Investigations of sub- μ Al₂O₃-particles filled SU8 X-ray resist for patterning microstructures", Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2002**.
- Wu2000 Q. Wu, Z. Xue, Z. Qi, F. Wang, "Synthesis and characterization of PAN/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline", *Polymer*, **41**, 2029-2032 (2000).
- Wini1994 H. Winick (Editor), "Synchrotron Radiation Sources", World Scientific Publishing Company Pte. Ltd., Singapur (**1994**).
- Yasu2000 K. Yasue, S. Katahira, M. Yoshikawa, K. Fujimoto, "In Situ Polymerization Route to Nylon 6-Clay Nanocomposites", in: "Polymer-Clay Nanocomposites", Eds. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, Wiley Series in Polymer Science, Wiley & Sons, Chichester, **2000**, S. 119.
- Yeso2004 S.K. Yesodha, C.K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, "Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems", *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 45-74 (2004).
- Yoon2003a P.J. Yoon, D.L. Hunter, D.R. Paul, "Polycarbonate nanocomposites. Part 2. Degradation and color formation", *Polymer*, **44**, 5341-5354 (2003).
- Yoon2003b P.J. Yoon, D.L. Hunter, D.R. Paul, "Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties", *Polymer*, **44**, 5323-5339 (2003).
- Yu2002 J. Yu, J. Chu, M. Zhang, "Syntheses of nanocrystalline BaTiO₃ and their optical properties", *Appl. Phys. A*, **74**, 645-647 (2002).
- Yu2003 H.H. Yu, S-J. Hwang, "E-O functional waveguide using the electric-field-poled polymer material for integrated-optic devices", *Optics Communication*, **219**, 183-192 (2003).
- Zang1998 J. Zanghellini, A.El-Kholi, J. Mohr; "Das Entwicklungsverhalten komplexer LIGA-Mikrostrukturen", Forschungszentrum Karlsruhe, Wiss. Berichte, FZKA 6114; **1998**.
- Zhan2000 F. Zhang, X. Wang, Q. Zhang, "Refractive index distribution of graded poly(methylmethacrylate) perform described by self-diffusion approaches of free-volume theory in a ternary system", *Polymer*, **41**, 9155-9161 (2000).
- Zhan2002 Y. Zhang, R.M.Lowe, E. Harvey, P. Hannaford, A. Endo, "High aspect-ratio micro-machining of polymers with an ultrafast laser", *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 345-351 (2002).
- Zhu2002 J. Zhu, P. Start, K. A. Mauritz, C.A. Wilkie, "Thermal stability and flame retardancy of poly(Methylmethacrylate)-clay nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **77**, 253-258 (2002).

- Zimb1996 W. Zimbeck, M. Pope, R.W. Rice, "Microstructures and strengths of metals and ceramics made by photopolymer-based rapid prototyping", In D.L. Bourell et al., editor, Proc. of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, Texas, Aug. 12-14, **1996**, pp. 411-418.
- Ziss1996 S. Zissi, A. Bertsch, J.Y. Jezequel, S. Corbel, D.J. Lougnot, J.C. Andre, "Stereolithography and microtechniques", *Microsystem Technologies*, **2**, 97-102 (1996).
- Zoll1991 H. Zollinger, "Color Chemistry-Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", **1991**, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, S. 16ff.

9 Anhang

9.1 Liste der verwendeten Akronyme und Abkürzungen

ABSE	ammonolysiertes Bis(dichlormethylsilyl)ethan
AFM	Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop
ANKA	Ångströmquelle Karlsruhe
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Materialien
CAD	Computer Added Design
CAMD	Centre for Advanced Microsystem Devices
CD	Compact Disc
CE	Capillary electrophoresis, Kapillarelektrophorese
CGI	Ciba Geigy Initiator
CIM	ceramic injection moulding
COC	Cycloolefinisches Copolymer
DCP	Dicumylperoxid
DMD	Digital Micromirror Device
DLP	Dilauroylperoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
DVD	Digital versatile disc, Digital video disc
E_a	Aktivierungsenergie
ELSA	Elektron-Stretcher Anlage
EVA	Ethylen-Vinylacetat
EO	Elektrooptisch
FTIR	Fouriertransformations-Infrarot-(Spektroskopie)
FDM	Fused deposition modeling
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HDDA	1,6-Hexanediol-diacrylat
HV	Vickers-Härte
IC	Integrated Circuits
IMM	Instituts für Mikrotechnik Mainz
IR	Infrarot
KrF	Krypton-Fluorid-Laser
LCP	Liquid Crystal Polymers (flüssigkristalline Polymere)
LIGA	L ithographie, G alvanoformung und A bformung
MEKP	Methylethylketonperoxid, 2-Butanon-peroxid
MMA	Methylmethacrylat
NA	Numerische Apertur
Nd-YAG	Neodym-Yttrium-Aluminium-Granat
NIR	Nahes Infrarot
NLO	Nichtlineare Optik
RIM	Reaction Injection Molding
OLED	Organische Leuchtdiode
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat

PE	Polyethylen
PEB	Post Exposure Bake
PEEK	Polyetherketon
PEM	Polymerelektrolytmembran
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PMMA	Poly(methyl)methacrylat
PMMI	Poly(N-methylmethacrylimid)
POF	Polymer Optical Fibers
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
PVC	Polyvinylchlorid
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RMPD	Rapid Mikro Product Development
RTL	Röntgentiefenlithographie
SIGA	Silizium-Mikrostrukturierung, Galvanoformung, Abformung
SL	Stereolithographie
SLS	Selektives Lasersintern
SU8	UV-Resist
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
Tg	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TO	Thermooptisch
U/min	Umdrehungen pro Minute
UP	Ungesättigtes Polyesterharz
UV	Ultraviolett
UV-A,B,C	Wellenlängenbereiche im UV
UV-VIS	Ultraviolett und sichtbarer Bereich des Spektrums
UV-RIM	UV-Reaction Injection Molding
VIS	Sichtbarer Bereich des Spektrums
Vol%	Volumenprozent

9.2 Liste der verwendeten lateinischen Buchstaben und Sonderzeichen

A	Absorption, Fläche, Optische Dämpfung, Verlust, Vorfaktor
A_{BET}	Spezifische Oberfläche von Pulvern
a	Wellenleiterdurchmesser
b, B	Elektrodenlänge, Schichtdicke, Vorfaktor
C	Konstante
c	Lichtgeschwindigkeit
D_0	Minimale Bestrahlungsdosis
D_{100}	Maximale Bestrahlungsdosis
d	Abstand, Durchmesser
E	Elastizität, Energie, elektrisch
Δf	Schärfentiefe
F	Kraft
h, H	Höhe, Plattenabstand
k	Konstanten
k_E, k_H	Einstein-Konstanten
l, L	Länge
m	Konstante
M	Drehmoment
M_w	Molekulargewicht
n	Brechungsindex, Brechzahl
N_1, N_2	Normalspannungsdifferenzen
r, R	Radius
r	Elektrooptischer Koeffizient
p, P	Druck
P	Intensität
R	Ideale Gaskonstante, Kapillardurchmesser, organischer Rest, Pearson'scher Korrelationskoeffizient, reflektierte Lichtintensität
R_1, R_2	Radien
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_a	Mittenrauwert
R_z	Maximaler Rauwert
s	Abstand
T	Temperatur, Transmission
$T_{x,y, yx}$	Schubspannungen
$T_{x,x,yy,zz}$	Normalspannungen
t	Zeit
u	Relativgeschwindigkeit
v_g, v_m	spezifisches Volumen
v_{frei}	Freies Volumen
V	Spannung, Volumen
x, y	Ortskoordinaten
x_{min}	Auflösungsvermögen des Systems
@	bei

9.3 Liste der verwendeten griechischen Buchstaben

α	Optischer Dämpfungskoeffizient, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Winkel
β	effektiver Packungsfaktor
δ	Winkel
Δ	Differenz
$\Delta\Phi$	Phasenverschiebung
η	Viskosität
η_{Ml}	Matrixviskosität
η_{rel}	Relative Viskosität
η_0	Grenzviskosität, Nullviskosität bei unendlich kleiner Scherrate
η_∞	Viskosität bei unendlich großer Scherrate
Φ	Feststoffvolumenanteil, Phase
$\Phi_{max, BET}$	Feststoffvolumenanteil eines Pulvers in einem Binder bei gegebener spezifischer Pulveroberfläche
Φ_{max}	maximal möglicher Feststoffvolumenanteil
ε_r	Relative Dielektrizitätskonstante
γ	Kontrast eines Resists, Scherspannung
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit, Scherrate
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
σ_{12}	Schubspannung
$\sigma_{11,22,33}$	Normalspannungen
τ	Schubspannung
ω	Kreisfrequenz

9.4 Verwendete Dispergatoren

Übersicht über verwendete Dispergatoren sowie die maximale mittlere prozentuale Absenkung der relativen Viskositäten bei den Scherraten 1, 10, 100 1/s und den Temperaturen 20, 40 und 60°C.

Dispergator	Hersteller	Dispergierwirkstoff	Viskositäts-Absenkung	Eignung
Addid606	NRC	k. A.	-	-
Brij30	Sigma-Aldrich	C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n~4	7	-
Brij35	Sigma-Aldrich	Polyoxyethylen(23)laurylether	8	-
Brij52	Sigma-Aldrich	C ₁₆ H ₃₃ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n~2	18	+
Brij56	Sigma-Aldrich	k. A.	16	+
Brij58	Sigma-Aldrich	k. A.	2	-
Brij72	Sigma-Aldrich	C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n~2	19	+
Brij76	Sigma-Aldrich	k. A.	6	-
Brij78	Sigma-Aldrich	k. A.	2	-
Brij92	Sigma-Aldrich	C ₁₈ H ₃₅ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n~2	13	O
Brij97	Sigma-Aldrich	C ₁₈ H ₃₅ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n~10	4	-
Brij98	Sigma-Aldrich	C ₁₈ H ₃₅ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n~20	5	-
Brij700	Sigma-Aldrich	C ₁₈ H ₃₅ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n~100	2	-
D510	Avecia	k. A.	25	++
D520	Avecia	Phosphatiertes Copolymer	-	O
DA15	Elementis Spec.	Propylyenglykolmethyl-etheracetat	7	-
KD1	Uniquema	k. A.	4	-
KD4	Uniquema	k. A.	8	-
Morflex ATBC	Morflex	Acetyl-tri-n-butyl-citrat	20	+
Morflex ATEC	Morflex	Acetyl-triethyl-citrat	4	-
Morflex TBC	Morflex	Tributyl-citrat	15	O
Morflex TEC	Morflex	Triethyl-citrat	42	++
TX5	Avecia	k. A.	-	-
W9010	Byk-Chemie	Copolymer	15	O
W909	Byk-Chemie	Borsäureester	19	+
W968	Byk-Chemie	Alkylammoniumsalz eines sauren Copolymers	14	O
W985	Byk-Chemie	Saurer Polyester	20	+
W995	Byk-Chemie	Copolymer	21	+
W996	Byk-Chemie	Copolymer	15	O
Laurinsäure	Merck	C ₁₁ H ₂₃ COOH	3	-

9.5 Pearson'scher Korrelationskoeffizient und Bestimmtheitsmaß

Der Pearson'sche Korrelationskoeffizienten R ist ein dimensionsloser Index mit dem Wertebereich $-1.0 \leq R \leq 1.0$ und ist ein Maß dafür, inwieweit zwischen zwei Datensätzen (Matrix1 und Matrix 2) eine lineare Abhängigkeit besteht. Der (lineare) Korrelationskoeffizient wird wie folgt berechnet:

$$R = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n\sum X^2 - (\sum X)^2][n\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

Bestimmtheitsmaß R²: Liefert das Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten, angepasst an die in Y_Werte und X_Werte abgelegten Datenpunkte.

9.6 Betrachtungen zur Fließaktivierungsenergie

Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Reaktionsharzen und Keramiken ändert sich der Volumenanteil der Keramikkomponente mit steigender Temperatur. Folgende Betrachtungen sollen die Auswirkungen auf die Füllgrad und die Fließaktivierungsenergie quantifizieren:

Lineare thermische Ausdehnung UP: $\alpha = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$ (experimentell ermittelt)

Lineare thermische Ausdehnung Al_2O_3 : $\alpha = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$

Unter der Annahme, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient β das Dreifache des linearen Ausdehnungskoeffizienten α beträgt, ergibt sich (Gl. 9.6-1). Der Pulverfüllgrad lässt sich dann direkt gemäß (Gl. 9.6-2) berechnen.

$$V_T = V_0(1 + \beta\Delta T) \approx V_0^3(1 + 3\alpha\Delta T) \quad (9.6-1)$$

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{V_{\text{Binder}}}{V_{\text{Füllstoff}}} \frac{(1 + \alpha_{\text{Binder}}\Delta T)^3}{(1 + \alpha_{\text{Pulver}}\Delta T)^3} \quad (9.6-2)$$

Für ein Komposit mit einem Aluminiumoxidgehalt von 50 Vol% und einem Gesamtvolumen von 100 ml ergeben sich folgende Volumenänderungen bei einer Temperaturerhöhung von 20°C auf 60°C.

UP: $\Delta V = 1.2 \text{ ml}$

Al_2O_3 : $\Delta V = 0.036 \text{ ml}$ (kann vernachlässigt werden).

Der Keramikanteil sinkt bei der genannten Temperaturerhöhung von 40 K von 50 Vol% auf 49.4 Vol%. Tabelle 9.6-1 listet für verschiedene Aluminiumoxidfüllgrade die entsprechenden realen Füllgrade bei einer Temperaturerhöhung von 40 K auf. Mit zunehmendem Keramikfüllgrad bis 60 Vol% steigt die Abweichung auf Werte bis 0.6 Vol%, um dann bei höheren Füllgraden wieder auf niedrige Werte abzusinken. In der Literatur wird vorgeschlagen, dem Einfluss der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf den Füllgrad bei kleinen Temperaturänderungen durch das Einführen eines konstanten Faktors Z Rechnung zu tragen (Gl. 9.6-3 und 9.6-4) [Germ1990]. Diese Näherung ist im Bereich des starken Viskositätsanstiegs zwischen 40 und 60 Vol% für die hier untersuchten Reaktionsharz-Keramik-Komposite mit einem konstanten Wert von 0.015 für Z gut zulässig (Tab. 9.6-1).

$$\Theta_{\text{korr}} = \Theta_{\text{exp}} - Z\Delta T \quad (9.6-3)$$

$$Z = -\frac{\Theta_{\text{korr}} - \Theta_{\text{exp}}}{\Delta T} \quad (9.6-4)$$

Tab. 9.6-1 Änderungen des Keramikfüllgrades bei einer Temperaturerhöhung von 40 K (*Berechnung erfolgte nach dem Zhang-Evans-Modell für $T=60^\circ\text{C}$).

Vol% Al_2O_3	ΔV_{total} (bezogen auf $V_{\text{total}} = 100 \text{ ml}$)	Vol% Al_2O_3 , korr.	$\Delta \text{Vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	Z	Änderung der rel. Viskosität für das Komposit UPM1/TM DAR*
0	2.4	0.0	0.0	0.0	0
10	2.16	9.8	-0.2	-0.005	-0.1
20	1.92	19.6	-0.4	-0.010	-0.1
30	1.68	29.5	-0.5	-0.013	-0.2
35	1.56	34.5	-0.5	-0.013	-0.4
40	1.44	39.4	-0.6	-0.015	-1.8
50	1.20	49.4	-0.6	-0.015	-
60	0.96	59.4	-0.6	-0.015	-
70	0.72	69.5	-0.5	-0.013	-
80	0.48	79.6	-0.4	-0.01	-
90	0.24	89.8	-0.2	-0.005	-
100	0	100	100	0	-

Dies bedeutet, dass um einen konstanten Wert die Füllgrade abgesenkt werden müssen, wobei bei kleinen Temperaturänderungen, hier 40 K, die Änderung des Füllgrades maximal 0.6 Vol% beträgt. Die resultierenden Änderungen in der relativen Viskosität sind bei kleinen Füllgrade vernachlässigbar, die Abweichungen von $\Delta\eta_{rel}$ liegen mit Werten um 0.1 im Größenbereich des Messfehlers der Viskositätsmessung. Erst bei einer Annäherung an den kritischen Pulverfüllgrad steigt die Abweichung an [Germ1990].

Auf die Bestimmung der Fließaktivierungsenergie hat die Korrektur keinen merklichen Einfluss. Für niedrige Füllgrade ändern sich die Viskositätswerte um einen vernachlässigbaren kleinen Wert, erst bei Füllgraden größer 30 Vol% ergeben sich kleine Abweichungen für die Fließaktivierungsenergie (Tab. 9.6-2). Die in der Literatur übliche Vernachlässigung des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist in Übereinstimmung mit den hier dargelegten Überlegungen zulässig. Daher sind alle Werte für die Fließaktivierungsenergie, beschrieben in Kapitel 3.13, unkorrigiert.

Tab. 9.6-2 Bestimmung der Fließ-Aktivierungsenergie bei 333 K unter Berücksichtigung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von UP und Al_2O_3 .

Komposit	ΔE_a [kJ/mol]	R^2	ΔE_a [kJ/mol]	R^2
	ohne Korrektur		mit Korrektur	
UPM1	14.2	0.9908	14.2	0.9908
UPM1 / 3.1 Vol% TM DAR	13.8	0.9883	13.8	0.9883
UPM1 / 6.7 Vol% TM DAR	14.5	0.9936	14.5	0.9936
UPM1 / 11.0 Vol% TM DAR	14.1	0.9946	14.1	0.9946
UPM1 / 16.2 Vol% TM DAR	15.0	0.9955	15.0	0.9955
UPM1 / 22.4 Vol% TM DAR	15.1	0.9960	15.1	0.9960
UPM1 / 30.2 Vol% TM DAR	15.2	0.9988	15.0	0.9971
UPM1 / 34.9 Vol% TM DAR	17.9	0.8842	17.6	0.9140

9.7 Wichtige Publikationen

Die wichtigsten Publikationen zu den in den Kapiteln 3 bis 6 beschriebenen Ergebnissen sind im Folgenden aufgeführt:

Fließverhalten von mikro- und nanoskaligen Kompositen

From Micro To Nano: Properties and Potenzial Applications of Micro and Nano Filled Polymer Ceramic Composites in Microsystem Technology

T. Hanemann, J. Boehm, P. Henzi, K. Honnef, K. Litfin, E. Ritzhaupt-Kleissl, J. Hausselt
IEE Proceedings Nanobiotechnology Special Special Issue, **151**, 167-172 (2004).

Photomolding von Kunststoff- und Kompositbauteilen

Micromolding and Photopolymerization

T. Hanemann, R. Ruprecht, J. H. Haußelt, *Adv. Mater.*, **11**, 927 (1997).

Laser micromachining and light induced reaction injection molding as suitable process sequence for the rapid fabrication of microcomponents

T. Hanemann, W. Pfleging, J. Haußelt, K.-H. Zum Gahr, *Microsystem Technologies*, **7**, 209 (2002).

Rapid fabrication of microcomponents – UV-laser assisted prototyping, laser micro-machining of mold inserts and replication via photomolding

W. Pfleging, W. Bernauer, T. Hanemann, M. Torge, *Microsystem Technologies*, **9**, 67-74 (2002).

Rapid fabrication and replication of metal, ceramic, and plastic mould inserts for application in micro-system technologies

W. Pfleging, T. Hanemann, M. Torge, W. Bernauer

J. Mechanical Engineering Science, Proc. Instn. Mech. Engrs. C, **217**, 53-63 (2003).

From Micro To Nano: Properties and Potenzial Applications of Micro and Nano Filled Polymer Ceramic Composites in Microsystem Technology

T. Hanemann, J. Boehm, P. Henzi, K. Honnef, K. Litfin, E. Ritzhaupt-Kleissl, J. Hausselt
IEE Proceedings Nanobiotechnology Special Special Issue, **151**, 167-172 (2004).

Verfahren zur Herstellung von Klein- und Mikroteilen

J. Haußelt, R. Ruprecht, T. Hanemann, R. Zimmermann-Chopin, DP 19705303, **2002**.

Komposite für die Mikrooptik

Tuning the Refractive Index of Polymers for Polymer Waveguides Using Nanoscaled Ceramics or Organic Dyes, J. Böhm, J. Haußelt, P. Henzi, K. Litfin, T. Hanemann

Advanced Engineering Materials, **6**, 52-57 (2004).

Lithographie an präkeramischen Polymeren und Kompositen

T. Hanemann, M. Ade, M. Börner, G. Motz, M. Schulz, "Microstructuring of Preceramic Polymers", *Adv. Eng. Mater.*, **4(11)**, 869 (2002).

Cross linking behaviour of preceramic polymers effected by UV- and synchrotron radiation
M. Schulz, M. Boerner, J. Goettert, T. Hanemann, J. Hausselt, G. Motz, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 676-680 (2004).

Fabrication of Ceramic Microcomponents Using Deep X-ray Lithography

C. Mueller, T. Hanemann, G. Wiche, C. Kumar, J. Goettert,
Microsystem Technologies, **2004**, im Druck.

Method For Producing Small And Micro-Sized Ceramic Parts

T. Hanemann, J. Haußelt, USP 6573020, **2003**.

Verfahren zur Herstellung von Klein- und Mikroteilen aus Keramik

T. Hanemann, J. Haußelt, DP 19815978, **2004**.

Danksagung

In der vorliegenden Arbeit wird über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten berichtet, die am Institut für Materialforschung III des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH und am Lehrstuhl für Werkstoffprozesstechnik des Instituts für Mikrosystemtechnik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, beide unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Jürgen Haußelt, durchgeführt wurden.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Haußelt für die jederzeit große Unterstützung danken, die diese Habilitationsschrift erst ermöglichte.

Die Realisierung dieser Arbeit wurde nur durch die jederzeit gute und konstruktive Zusammenarbeit mit folgenden studentischen, technischen und wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern bzw. Kooperationspartnern machbar:

Martin Ade, Birgit Alm, Sabine Bennemann, Johannes Böhm, Martin Börner, Sylvia Bonnas, Jost Göttert, Richard Heldele, Patric Henzi, Karsten Litfin, Petra Löbel, Kirsten Honnef, Günther Motz, Claas Müller, Margarete Offermann, Wilhelm Pflöging, Klaus Plewa, Gunter Reimann, Eberhard Ritzhaupt-Kleissl, Carmen Schmidt, Michael Schulz, Hermann Ulrich, Roland Vouriot, Gregor Wiche.